

EFFECTO DE LA PROPORCIÓN ENTRE PLATINO Y RENIO EN EL ESTADO QUÍMICO SUPERFICIAL Y EL DESEMPEÑO CATALÍTICO DE Pt-Re/ γ -Al₂O₃ EN PROCESOS DE REFORMADO CON BÚSQUEDA DE UN MENOR CONSUMO ENERGÉTICO

JHONATAN RODRÍGUEZ PEREIRA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

EFFECTO DE LA PROPORCIÓN ENTRE PLATINO Y RENIO EN EL ESTADO QUÍMICO SUPERFICIAL Y EL DESEMPEÑO CATALÍTICO DE Pt-Re/ γ -Al₂O₃ EN PROCESOS DE REFORMADO CON BÚSQUEDA DE UN MENOR CONSUMO ENERGÉTICO

Ing. JHONATAN RODRÍGUEZ PEREIRA

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR:

VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

CO - DIRECTOR:

LUIS JAVIER HOYOS MARÍN

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

Dedicatoria

Al universo, la energía, la vida, el motor inmóvil por permitirme existir en este plano físico y darme la posibilidad de superar una meta más en mi trasegar.

A mi mamá, la responsable de quién soy hoy en día, mi luz, guía e inspiración, gracias por ese amor infinito e incondicional, por creer siempre en mí.

A mi papá, por su apoyo moral y por mostrarme el valor y el gusto por el trabajo bien hecho.

A mi familia y amigos, por estar siempre allí para celebrar los buenos momentos y apoyarme y darme valor en los no tan buenos.

A mis compañeros y colegas, por la paciencia, consejos dados y recibidos, así como su apoyo en general.

Jhonatan Rodriguez Pereira

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por la oportunidad de continuar formándome como profesional.

A la Universidad Industrial de Santander por la beca de sostenimiento otorgada en el primer semestre de 2015.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y la Universidad Industrial de Santander por el apoyo financiero mediante el convenio específico de colaboración UIS-ICP N° 5219040.

Al profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano, por su dirección, apoyo, guía, consejos, confianza e incondicionalidad brindada durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al PhD Luis Javier Hoyos Marín, por sus valiosos aportes para el desarrollo de esta investigación.

Al profesor Rogelio Ospina Ospina por sus consejos, guía y disposición para ayudar.

A los compañeros, amigos y colegas del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y el Laboratorio de Ciencia de Superficies (SurfLab) por su colaboración, compañía y apoyo. Por todas aquellas tertulias técnico-científicas y en general por tenerme paciencia y aguantarme.

Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) adscrito a la Universidad Nacional del Litoral (UNL) Santa Fe, Argentina, por la oportunidad de realizar una pasantía alrededor de la técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) en sus instalaciones.

A la profesora Laura Cornaglia y la Licenciada Maria Fernanda Mori, por su valiosa guía al instruirme en la técnica XPS.

Al personal de seguridad y servicio del Parque Tecnológico Guatiguará (UIS - PTG) por su amabilidad y buena disposición. En especial a Paolita que siempre estuvo allí para brindar ayuda.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron o participaron en la realización de este trabajo de investigación, no sólo no hubiese sido nada sin ustedes, sino con toda la gente que estuvo a mi alrededor desde el comienzo de esta etapa; algunos siguen hasta hoy. ¡Gracias..... totales!

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. CAPITULO 1	22
Caracterización de catalizadores Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃ para reformado catalítico: Un material antiguo, pero poco comprendido.	22
Resumen.....	22
1.1 Introducción	22
1.2 Experimentación	24
1.2.1 Preparación de Catalizadores	24
1.2.2 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales.....	25
Propiedades texturales	25
Estado químico superficial	26
1.3 Análisis y discusión de resultados	29
1.3.1 Propiedades texturales	30
Efecto de las variables de entrada sobre las propiedades texturales	31
Área superficial BET (A _{BET}).....	31
Volumen de poro (V _P)	32
Diámetro promedio de poro (D _P).....	32
1.3.2 Estado químico superficial	35
Efecto de las variables de entrada sobre la FAMES	36
%Dispersión	36
Área metálica	36
Tamaño de partícula metálica	37
Análisis de la cuantificación y estado electrónico elemental mediante XPS	38
Radiación Al K α	38

Cuantificación elemental	39
Estado electrónico o especiación química	45
Radiación Ag $L\alpha$	50
Cuantificación elemental	51
Estado electrónico o especiación química	52
Análisis de la evolución del estado del Pt y el Re antes y después de las reacciones.....	53
1.4 Conclusiones	56
Referencias.....	57
2. CAPITULO 2	62
Reactividad de catalizadores Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃ en reformado catalítico: en búsqueda de una menor temperatura de reacción.....	62
Resumen.....	62
2.1 Introducción	62
2.2 Experimentación	64
2.2.1 Evaluación catalítica	64
2.2.2 Expresión de los resultados catalíticos.....	66
2.3 Análisis y discusión de resultados	67
2.3.1 Efecto de las variables de entrada sobre la actividad catalítica	67
Conversión de n-heptano	67
Rendimientos hacia los diferentes productos de reacción	68
Rendimiento hacia Tolueno (Y_{Tol})	68
Rendimiento hacia 3-metilhexano (Y_{3MH})	69
Rendimiento hacia Isoheptano (Y_{IsoC7})	70
2.3.2 Balance de pérdida de carbono	73
2.3.3 Establecimiento de efectos sinérgicos.....	74
2.3.4 Correlación de propiedades fisicoquímicas con el desempeño catalítico	76

2.3.5 Disminución de la temperatura de reacción.....	77
2.4 Conclusiones	78
Referencias.....	78
3. CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES GENERALES	82
REFERENCIAS GLOBALES	83
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

Figura I.1. Esquema típico del proceso de reformado catalítico [11]	17
Figura I.2. Reacciones durante el reformado [11]	18

CAPITULO 1

Figura 1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del soporte (γ -Al ₂ O ₃) y del catalizador Pt (0.5)(1.2)	30
Figura 1.2. Volumen y distribución de tamaño de poro. a) γ -Al ₂ O ₃ y b) Pt(0.5)(1.2).	31
Figura 1.3. Efecto de las variables de entrada sobre el área superficial. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	32
Figura 1.4. Efecto de las variables de entrada sobre el volumen total de poro. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).....	32
Figura 1.5. Efecto de las variables de entrada sobre el diámetro promedio de poro. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	33
Figura 1.6. Representación esquemática de la deposición de las partículas metálicas en el soporte.....	33
Figura 1.7. Isotermas de adsorción de CO seleccionadas de los catalizadores. a) Pt(0.7)(0.9) y b) Pt(0.3)(0.9).	35
Figura 1.8. Efecto de las variables de entrada sobre la dispersión de los metales. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).....	36
Figura 1.9. Efecto de las variables de entrada sobre el área metálica. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	36
Figura 1.10. Efecto de las variables de entrada sobre el tamaño de partícula metálica. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).....	37
Figura 1.11. Dispersión de partículas metálicas de diferente tamaño.....	38
Figura 1.12. Espectro XPS en alta resolución de la región Pt4d para el catalizador Pt(0.5)(1.2). a) polvo y b) oblea o pastilla.	38

Figura 1.13. Representación del proceso de molienda y prensado de los catalizadores.	39
Figura 1.14. Espectro XPS general del catalizador Pt(0.5)(0.6)	40
Figura 1.15. Deposición superficial de metales según cuantificación por XPS.	42
Figura 1.16. Efecto de la cantidad total de metales sobre el porcentaje molar de los elementos que constituyen los catalizadores. a) carbono, b) oxígeno, c) aluminio, d) platino, e) renio y f) cloro.....	43
Figura 1.17. Efecto de la cantidad total de metales sobre el porcentaje molar de los elementos que constituyen los catalizadores. a) carbono, b) oxígeno, c) aluminio, d) platino, e) renio y f) cloro.....	44
Figura 1.18. Espectros XPS en alta resolución del catalizador Pt(0.5)(1.2): a) C 1s, b) O 1s, c) Al 2s, d) Cl 2p, e) Pt 4d y f) Re 4f.	47
Figura 1.19. Efecto de las variables de entrada sobre la energía de enlace del platino. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	49
Figura 1.20. Efecto de las variables de entrada sobre la energía de enlace del renio. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	49
Figura 1.21. Espectro XPS general del catalizador Pt(0.5)(0.9)	50
Figura 1.22. Distribución de los R.S.F calculados para los catalizadores Pt-Re preparados.....	52
Figura 1.23. Espectro XPS en alta resolución de la región Pt 3d _{5/2} . a) filme de platino y b) catalizador Pt(0.5)(1.2).	53
Figura 1.24. Espectro XPS de la señal Pt 4d del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado.	54
Figura 1.25. Espectro XPS de la señal Re 4f del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado	55

CAPITULO 2

Figura 2.1. Conversión de n-heptano en prueba de estabilidad del catalizador Pt(0.5)(0.9) a tres temperaturas. 486 °C, 468 °C, 450 °C y 486 °C repetición.	66
---	----

Figura 2.2. Efecto de las variables de entrada sobre la conversión de n-heptano. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).....	67
Figura 2.3. Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de tolueno. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).....	68
Figura 2.4. Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de 3-metilhexano. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	69
Figura 2.5. Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de Isoheptano. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).	70
Figura 2.6. Rendimiento de tolueno en función de la conversión de n-heptano	71
Figura 2.7. Esquema de reacción de reformado de n-heptano	72
Figura 2.8. Rendimientos en función del tamaño de partícula	73
Figura 2.9. Porcentaje de pérdida de carbono en función de los catalizadores preparados.....	74
Figura 2.10. Curva de sinergia para los catalizadores Pt(z) Re(1-z) soportados en γ -Al ₂ O ₃ para la conversión de n-heptano en reformado.....	75
Figura 2.11. Correlación de propiedades fisicoquímicas con el desempeño catalítico. a) %Dispersión y b) %molar de platino	76

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 1

Tabla 1.1. Área superficial (A_{BET}), volumen de poro (V_P), diámetro promedio de poro (D_P), constante BET (C_{BET}) y área superficial normalizada (NA_{BET}) del soporte y los catalizadores.	34
Tabla 1.2. Cuantificación elemental de los catalizadores Pt-Re.	41
Tabla 1.3. Resultados de R.S.F y porcentaje atómico para la radiación Ag $L\alpha$ del catalizador Pt(0.5)(1.2).	51
Tabla 1.4. Cuantificación elemental del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado.....	54

CAPITULO 2

Tabla 2.1. Actividad catalítica del catalizador Pt(0.8)(1.2) a 486 °C, 468 °C y 450 °C y el catalizador comercial a 486 °C	77
--	----

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A – Quimisorción de CO.....	91
ANEXO B – Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	93
ANEXO C – Cuantificación de Flúor	94
ANEXO D – Análisis XPS de la región Re 4f	95
ANEXO E – Análisis de energía de enlace	96
ANEXO F – Cuantificación XPS con radiación Ag L α	97
ANEXO G – Identificación de productos de reacción	98
ANEXO H – Curvas de calibración para cromatografía	99
ANEXO I – Correlación de propiedades fisicoquímicas y desempeño catalítico ..	100
ANEXO J – Resultados catalíticos de los materiales preparados.....	101

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA PROPORCIÓN ENTRE PLATINO Y RENIO EN EL ESTADO QUÍMICO SUPERFICIAL Y EL DESEMPEÑO CATALÍTICO DE Pt-Re/ γ -Al₂O₃ EN PROCESOS DE REFORMADO CON BÚSQUEDA DE UN MENOR CONSUMO ENERGÉTICO*

AUTOR: JHONATAN RODRIGUEZ PEREIRA**

PALABRAS CLAVES: REFORMADO CATALÍTICO, Pt-Re/ γ -Al₂O₃, XPS, SOLAPAMIENTO DE SEÑALES.

El proceso de reformado de nafta convierte los componentes de mezcla de gasolina de bajo octanaje en componentes de alto octanaje para su uso en combustibles de gasolina de alto rendimiento. A nivel industrial, el reformado se lleva a cabo a temperaturas entre 450 - 520 °C y presiones entre 1.5 - 3.5 MPa, lo que implica altos costos de operación. En particular, el consumo específico de energía del proceso es una función de la temperatura. Por lo tanto, bajo tales condiciones, una reducción en la temperatura del proceso tiene un gran impacto en el consumo de energía y la economía del proceso. En Colombia este proceso se lleva a cabo a 486 °C y 2 MPa. El reformado se ha realizado usando catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ desde hace más de medio siglo. Hasta el momento, no se ha logrado una imagen clara del estado químico de la superficie de los metales. Se han llevado a cabo esfuerzos particulares utilizando la caracterización XPS, pero existe un problema porque las señales más representativas de Al y Pt, Al 2p y Pt 4f (68-75 eV) se solapan debido a que están en el mismo rango de energía de enlace. En este trabajo, evaluamos los cambios en el estado físico-químico de una serie de catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ en los que se varió la composición relativa de los metales. Un diseño experimental fue empleado para analizar el efecto de la carga metálica total y la fracción molar de Pt. También se llevaron a cabo ensayos catalíticos para determinar si es posible reducir la temperatura de reacción sin sacrificar el rendimiento catalítico.

* Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Dr. Co-director: Luis Javier Hoyos Marín, Dr.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE PROPORTION BETWEEN PLATINUM AND RHENIUM IN THE SURFACE CHEMICAL STATE AND THE CATALYTIC PERFORMANCE OF Pt-Re/ γ -Al₂O₃ IN REFORMED PROCESSES WITH SEARCH FOR A LOWER ENERGY CONSUMPTION *

AUTHOR: JHONATAN RODRIGUEZ PEREIRA **

KEYWORDS: CATALYTIC REFORMING, Pt-Re/ γ -Al₂O₃, XPS, SIGNAL OVERLAPPING.

Naphtha reforming process converts low-octane gasoline blending components to high-octane components for use in high-performance gasoline fuels. At an industrial level, the reforming is carried out at temperatures between 450 - 520 °C and pressures between 1.5 – 3.5 MPa, which entails high operating costs. In particular, the specific energy consumption of the process is a function of temperature. Therefore, under such conditions, a reduction in the temperature of the process has a great impact on energy consumption and the economy of the process. In Colombia this process is carried out at 486 °C and 2 MPa. Reforming has been performed over Pt-Re/ γ -Al₂O₃ since more than half a century. So far, no clear picture of the surface chemical state of the metals has been achieved. Particular efforts using XPS characterization have been carried out but, there is a problem because the most representative signals of Al and Pt, Al 2p and Pt 4f (68-75 eV) overlap due to they are in the same binding energy range. In this work, we evaluate changes in the physicochemical surface state of a series of Pt-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts in which relative composition of the metals was varied. An experimental design was employing for analyzing the effect of the total metallic loading and the molar fraction of Pt. Catalytic tests were also carried out to determine if it is possible to reduce the reaction temperature without sacrificing the catalytic performance.

* Graduate research work to obtain the degree of Master in Chemical Engineering

** Faculty of Physico-chemical Engineering. Chemical Engineering School. Advisor: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, PhD. Co-advisor: Luis Javier Hoyos Marín, PhD.

INTRODUCCIÓN

El continuo aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero está trayendo graves consecuencias, tanto a los ecosistemas naturales como a poblaciones humanas, animales y vegetales [1–3].

En consecuencia, desde hace décadas se buscan estrategias para reducir estas emisiones. Una de ellas es la disminución del consumo energético en los procesos industriales. En la industria de la refinación de petróleo, los procesos de mayor demanda energética son: el reformado con vapor para la producción de hidrógeno, la destilación de crudos, el reformado catalítico, el hidrocraqueo y el hidrotratamiento [4,5].

El reformado catalítico (Figura I.1) es un proceso que se utiliza para convertir naftas de refinería, que tienen típicamente clasificaciones de bajo índice de octano, en productos líquidos de alto octanaje; estos últimos son componentes de la gasolina de alta calidad [6]. El octanaje (índice de octano) es la medida o calificación de la capacidad antidetonante de la gasolina cuando se comprime dentro del cilindro de un motor. La medida más común del octanaje es el RON (Research Octane Number). Por definición, al iso-octano (2,2,4-trimetil-pentano) se le da un número de octano (RON) de 100 y al n-heptano un RON de 0. Un combustible con un RON de 90, representa una mezcla de 90% de iso-octano y 10% de n-heptano [7].

A nivel industrial, el reformado se lleva a cabo a temperaturas entre 450 – 520 °C y presiones entre 1.5 – 4.0 MPa [8–10], lo que conlleva elevados costos de operación. En particular, el consumo de energía específico del proceso es función de la temperatura [4]. Por lo tanto, bajo tales condiciones, una reducción en la temperatura del proceso tiene un gran impacto sobre el consumo energético y la economía del proceso.

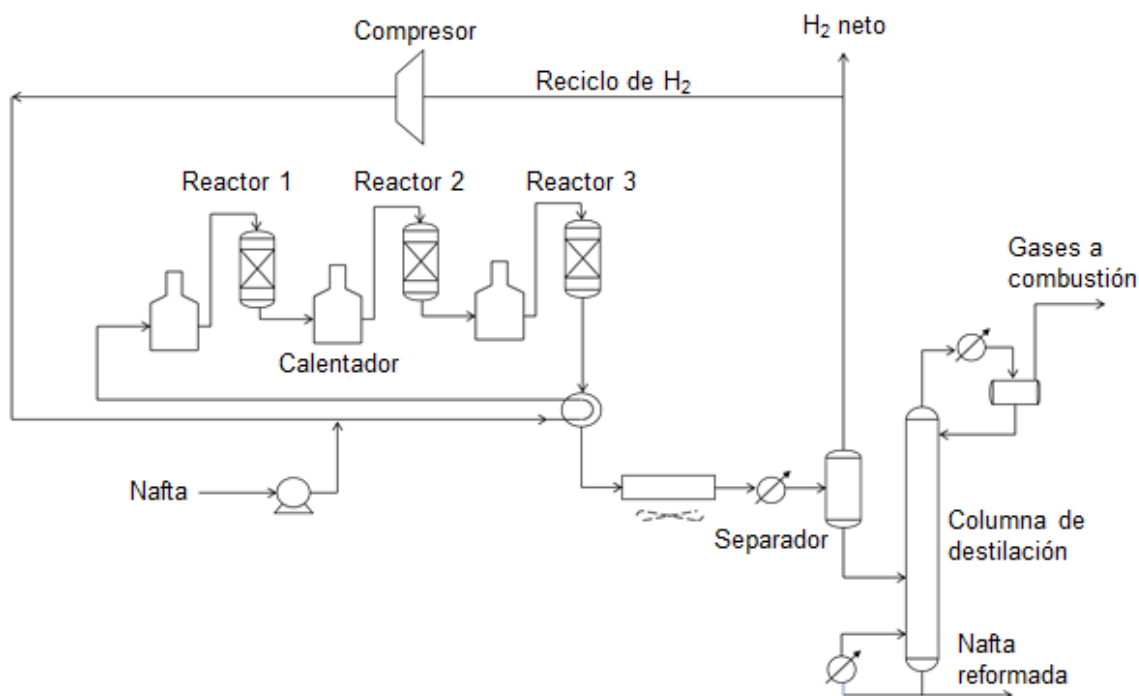


Figura I.1. Esquema típico del proceso de reformado catalítico [11]

De manera general, las reacciones que ocurren durante el reformado son: deshidrogenación, isomerización, ciclación, deshidrociclación, hidrocrackeo (Figura I.2). Estas consisten en reorganizar o reestructurar las moléculas de hidrocarburos presentes en la nafta y también convertir algunas moléculas de gran tamaño en otras más pequeñas. El producto obtenido contiene hidrocarburos con formas moleculares más complejas; moléculas de hidrocarburos lineales transformadas en moléculas cíclicas o isómeros (compuestos aromáticos entre otros), las cuales tienen valores de octanaje más elevados que los hidrocarburos en la nafta [11]. De este modo, el proceso remueve los átomos de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburos y produce cantidades significativas de hidrógeno gaseoso para uso en numerosos procesos que intervienen en una refinería.

En el reformado se utilizan catalizadores bifuncionales; es decir, con una función metálica y una ácida. Los catalizadores $Pt/\gamma-Al_2O_3$ fueron los primeros empleados en este proceso [12]. En estos materiales, el Pt cumple la función metálica y la $\gamma-Al_2O_3$ la función ácida. Hoy en día se usan catalizadores $Pt-Re/\gamma-Al_2O_3$ [13]. Estos

catalizadores son más estables comparados con los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ [14]. Gracias a la más alta resistencia a la desactivación de los catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃, se puede operar el proceso bajo condiciones más severas; menores presiones de H₂ y mayores temperaturas [13]. No obstante, la función metálica Pt-Re produce metano y otros hidrocarburos ligeros no deseados por reacciones de hidrogenólisis [15]. Para disminuir la actividad en hidrogenólisis se sulfura el catalizador. El azufre actúa como agente pasivante para la función metálica y se ha postulado que éste tiene mayor afinidad química con el Re, formando una fase activa del tipo: Pt-ReS-Pt [13,16].

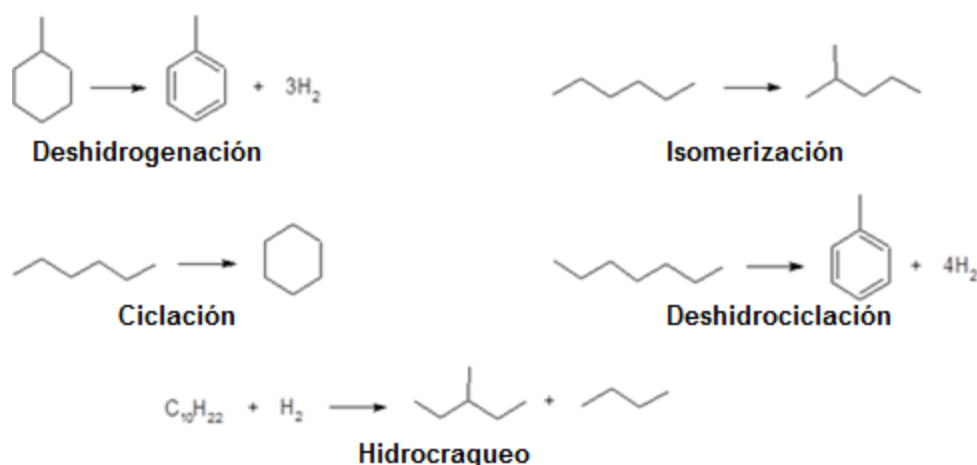


Figura I.2. Reacciones durante el reformado [11]

En la preparación del catalizador, se emplean cantidades de Pt entre 0.01 y 3%p/p. Concentraciones por debajo de 0.01%p/p son demasiado bajas para mantener una buena actividad catalítica, mientras que por encima de 3%p/p producen craqueo excesivo [17]. La concentración de Re varía entre 0.1 - 2%p/p. Además, se debe tener en cuenta que el Pt y el Re son materiales costosos y por tanto la cantidad que se use también se ve afectada por este factor. Concentraciones de 0.3%p/p Pt y 0.3%p/p Re son las más comúnmente usadas en los catalizadores comerciales [13,14].

La anterior discusión muestra que la proporción del Pt/Re juega un papel vital en el desempeño del catalizador [18], [19]. Por ejemplo, un exceso de Re puede mejorar el rendimiento hacia aromáticos, pero aumenta la hidrogenólisis [18].

En los últimos años, se han tratado de mejorar las propiedades de los catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ mediante la adición de elementos que aminoren su actividad en hidrogenólisis. Además, se han hecho esfuerzos para determinar de manera precisa las interacciones entre los metales de la fase activa [13,14], debido a que éstas influyen de manera directa sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador [13]. Conociendo como son las interacciones, se podrían diseñar mejores catalizadores. Debido a esto, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) tiene una relevancia significativa, ya que es una herramienta que puede suministrar información para entender el papel de los metales en el catalizador y así establecer qué variables deben ser mejoradas para obtener materiales basados en Pt-Re con mejores propiedades catalíticas.

Considerando los argumentos anteriores, el propósito de este trabajo de investigación fue estudiar los catalizadores de reformado catalítico variando la concentración de los metales con la intención de reducir la temperatura de la reacción del proceso y dar una descripción del estado fisicoquímico superficial de los mismos.

Los resultados de esta investigación se presentan en 2 capítulos divididos de la siguiente forma:

En el capítulo 1, *Caracterización de catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ para reformado catalítico: Un material antiguo, pero poco comprendido*, se estudió el efecto de las proporciones de platino y renio en las propiedades fisicoquímicas superficiales de los catalizadores.

En el capítulo 2, *Reactividad de catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ en reformado catalítico: en búsqueda de una menor temperatura de reacción*, se analizó el desempeño

catalítico de los catalizadores preparados en función de las proporciones de platino y renio. Adicionalmente, se eligió el catalizador con mejor actividad catalítica para probarlo a tres temperaturas diferentes (450, 468 y 486 °C) y compararlo con el catalizador comercial a condiciones industriales y determinar si es factible reducir la temperatura de la reacción sin sacrificar el desempeño catalítico.

Referencias

- [1] United States Environmental Protection Agency EPA, “Green house gas emissions.” <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
- [2] Banco Mundial BM, “Bajemos la temperatura” p. 38, 2013.
- [3] J. G. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean, and J. A. H. Peters, “Trends in global CO2 emissions: 2014 Report,” vol. 1490. 2014.
- [4] International Energy Agency IEA, “Energy and Climate Change,” World Energy Outlook Spec. Rep., pp. 1–200, 2015.
- [5] P. Rutter, “The Oil Industry and Climate Change,” Local Environment, March, 2007.
- [6] T. Lid and S. Skogestad, “Data reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer,” Model. Identif. Control, vol. 29, no. 4, pp. 117–129, 2008.
- [7] R.O.N. Depend and G. Composition, “FCC Octane MON Versus RON,” Refiningonline.Com, pp. 29–31, 2016.
- [8] J. Ancheyta-Juárez and E. Villafuerte-Macías, “Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions,” *Energy and Fuels*, vol. 14, no. 5, pp. 1032–1037, 2000.
- [9] I. I. T. Kharagpur, N. Phase, and I. I. W. Courses, “Module 3 : Liquid Fossil Fuel (Petroleum) Lecture 17 : Evaluation of crude,” pp. 1–8.

- [10] M. P. Marcel, G. J. Antos, and A. M. Aitani, "Catalytic Naphtha Reforming". Marcel Dekker, Inc. 2004.
- [11] G.H. James, G.E. Handwerk "Refino del petróleo, tecnología y economía," Barcelona, Editorial Reverté S.A., 1980.
- [12] V. Haensel, "Alumina-platinum-halogen catalyst and preparation thereof," USA Patent No. 2479109, 1949.
- [13] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, and C. L. Pieck, "Catalizadores de reformado de naftas Pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración," 3er. Congreso de la Industria Química y Petroquímica del MERCOSUR, 2005.
- [14] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, and C. L. Pieck, "Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 296, no. 2, pp. 216–221, 2005.
- [15] J. Barbier, "Deactivation of reforming catalysts by coking - a review," *Appl. Catal.*, vol. 23, no. 2, pp. 225–243, 1986.
- [16] P. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzenberg, and W. M. H. Sachtler, "The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts," *J. Catal.*, vol. 63, no. 1, pp. 112–118, 1980.
- [17] H.E. Klusdahl, "Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst," USA Patent No. 3415737, 1968.
- [18] J. M. Grau and J. M. Parera, "Naphtha Reforming Capacity of Catalysts with Different Metallic Functions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1596–1600, 1989.
- [19] J. A. Anabtawi, "Evaluation of naphtha reforming catalysts by accelerated deactivation tests," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 63, no. 1, pp. 143–150, 1998.

CAPITULO 1

Caracterización de catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ para reformado catalítico: Un material antiguo, pero poco comprendido.

Resumen

Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas superficiales: porosidad y área superficial, fracción de átomos metálicos expuestos en superficie, concentración superficial y estado electrónico de los elementos de catalizadores bimetálicos Pt – Re soportados en alúmina. Para ello, se diseñaron experimentos cuyas variables de entrada fueron la concentración total de metales y la relación metálica para preparar un total de 15 catalizadores. Los resultados mostraron que: (i) los metales impregnados se depositan en el interior de los poros del soporte, (ii) la introducción de renio al sistema genera disminución en la dispersión de los metales (iii) el renio presentó mayor concentración en superficie en comparación al platino a pesar que en algunas preparaciones de los catalizadores se agregaban mayores cantidades de platino, esto lleva a pensar que el renio se deposita sobre el platino, (iv) fue posible determinar el estado de oxidación del platino utilizando XPS. En todos los catalizadores se encontró Pt⁺² y el renio presentó estado de oxidación +7, (v) es posible que el platino y el renio estén formando una aleación, ya que el renio actúa como donador de electrones para el platino.

1.1 Introducción

Los catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ (Pt-Re) utilizados en el reformado catalítico de nafta son materiales patentados hace 50 años [1]. A pesar de su antigüedad, aún queda información por explorar acerca de sus propiedades fisicoquímicas superficiales tales como: propiedades texturales (área superficial y porosidad) y estado químico superficial (fracción de átomos metálicos expuestos en superficie, concentración superficial y estado electrónico de los elementos que constituyen el catalizador).

Las propiedades texturales de los catalizadores se miden mediante la fisisorción de nitrógeno (N_2). Con esta técnica diversos autores muestran solamente valores numéricos de los resultados sin analizar por ejemplo como se están depositando los metales en el soporte [2–4].

Para calcular la fracción de átomos metálicos expuestos en la superficie (FAMES) de los catalizadores tradicionalmente se utiliza la quimisorción de hidrógeno (H_2). En los catalizadores Pt-Re esta técnica presenta un inconveniente debido a que el H_2 es altamente afín al platino y no se quimisorbe en el renio [5], por esta razón algunos autores utilizan la quimisorción de oxígeno (O_2) [6,7]. En estudios más recientes se usa como molécula sonda el monóxido de carbono (CO), con la que se han obtenido resultados satisfactorios para este tipo de materiales [8–10].

La concentración superficial y el estado electrónico de los elementos que constituyen el catalizador se pueden obtener utilizando la espectroscopia electrónica de rayos-X (XPS). Sin embargo, el empleo de la técnica XPS para caracterizar catalizadores Pt-Re/ γ - Al_2O_3 es un reto debido a que los picos más representativos del platino y el aluminio; Pt 4f y Al 2p, respectivamente, se solapan en los espectros, ya que se encuentran en el mismo intervalo de energía de enlace (BE) (68 – 76 eV) [11,12]. Por esta razón los trabajos realizados con esta técnica hasta hoy no revelan una información completa sobre la interacción entre los metales de la fase activa [13–15]. Ello no ha impedido que se realicen intentos de utilizar XPS; por ejemplo, diversos autores prepararon catalizadores Pt/ γ - Al_2O_3 con concentraciones de platino mayores a las de los catalizadores de reformado industriales [12,16,17]. Sin embargo, esta estrategia falla en dos aspectos fundamentales: (i) la cantidad de platino no es representativa de un catalizador industrial y (ii) ignora la correlación que existe entre la concentración de metal y la distribución de tamaño de partícula del metal. A su vez, esta distribución determina las características de la fase activa del catalizador en la reacción y su interacción con el soporte catalítico [18]. Biloen *et al.* [13] utilizan catalizadores soportados en SiO_2 , con lo cual se evita el solapamiento antes mencionado, empero este no es el

catalizador industrial, además el soporte catalítico juega un papel crucial en la definición del tamaño, geometría y distribución de las nanopartículas metálicas del catalizador, a la vez que la interacción entre las fases (metal – soporte) está ligada a la naturaleza química de los componentes [18].

También ha surgido una alternativa para poder analizar mediante XPS materiales que contengan Pt y Al, usando una fuente de rayos X que emplee un ánodo que posea mayor energía para realizar los análisis [19], ya que convencionalmente los equipos XPS vienen provistos de fuentes de rayos X con ánodos que emiten radiaciones Al $K\alpha$ y Mg $K\alpha$, cuyas energías son 1486.6 eV y 1253.6 eV, respectivamente [20]. El ánodo Ag $L\alpha$, posee una energía de 2984.2 eV, lo que permite analizar electrones que provienen de niveles electrónicos más profundos en los átomos. En el caso del platino se trata del nivel 3d. Para los catalizadores aquí estudiados la señal correspondiente a Pt 3d (2117.5 – 2127.5 eV) no se solapa con ninguna otra señal de los elementos que constituyen los catalizadores [21,22].

Este estudio busca comprender el estado fisicoquímico superficial de los catalizadores Pt-Re empleando las técnicas de caracterización descritas. Estudiar cómo se depositan los metales en el soporte. Analizar el efecto de las variables de entrada sobre la dispersión de las partículas metálicas en el soporte. Hallar el estado electrónico de los elementos que constituyen los catalizadores y como están relacionado entre sí. Para lograr esto la metodología fue la siguiente: (i) realizar un diseño de experimentos para la preparación de los catalizadores con concentraciones acordes a las usadas en la industria, (ii) estudiar las propiedades texturales haciendo uso de la fisisorción de N_2 , (iii) calcular la fracción de átomos metálicos expuestos en la superficie utilizando quimisorción de CO y (iv) analizar la composición y el estado electrónico elemental mediante XPS.

1.2 Experimentación

1.2.1 Preparación de Catalizadores Para la preparación de los catalizadores, se planteó un diseño estadístico de experimentos factorial 3×5 completo. Las variables

de diseño fueron el contenido másico total de metales (Variable 1) (%Metal (Pt+Re)) y la relación metálica, dada por la fracción molar z para platino (Variable 2) y $(1-z)$ para renio (Ec 1). Contenido másico total de metales con 3 niveles (0.6; 0.9 y 1.2% p/p) y relación metálica con 5 niveles (siendo z , 0.2; 0.3; 0.5; 0.7 y 0.8). La nomenclatura utilizada para nombrar los catalizadores para mayor practicidad es la siguiente, Pt(z)(m), dónde, z es la fracción molar de Pt y m es la concentración total de metales en el catalizador.

$$z = \frac{\text{mol Pt}}{(\text{mol Pt} + \text{mol Re})} \quad (1.1)$$

Como soporte se utilizó γ -alúmina comercial (Procatalyse) molida hasta un tamaño de partícula de 300 – 600 μm . Se secó y calcinó con flujo de aire (100ml/min) a 120 °C (5°C/min) durante 12 h y 500 °C (5°C/min) por 4 h, respectivamente. Los metales (Pt y Re) se depositaron sobre el soporte mediante el método de co-impregnación húmeda utilizando soluciones 0,2 M HCl para cada precursor [10,23]. Los precursores empleados fueron $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ácido hexacloroplatínico, hexahidratado – Sigma Aldrich, $\geq 37.5\%$ Pt basis) y NH_4ReO_4 (Perrenato de amonio – Sigma Aldrich, $\geq 99\%$). Las proporciones de los metales agregados van desde 0.12% hasta 0.96% p/p, según corresponda en la preparación. Luego los materiales impregnados se dejaron reposar durante 12h. Posteriormente, se calentaron en una plancha bajo un agitado suave a 70 °C por 2 h para evaporar el solvente remanente del proceso de impregnación. Después los catalizadores se secaron y calcinaron bajo las mismas condiciones utilizadas para el soporte [10,23,24].

1.2.2 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales

Propiedades texturales El área superficial (A_{BET}), el volumen de poro (V_{P}) y el diámetro medio de poro (D_{P}) de los materiales se estimaron mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K con un equipo 3FLEX™ (Micromeritics). El A_{BET} se calculó usando una minimización de la constante C_{BET} [25]. El V_{P} y el D_{P} se calcularon a partir del método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [26]. Los cálculos se realizaron con la isoterma de desorción de acuerdo con las recomendaciones de

la IUPAC [27]. Se empleó el programa de análisis de datos 3FLEX V.3.02 provisto con el instrumento. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron en vacío a 393 K por 1 h y posteriormente a 573 K durante 12 h. En estas condiciones, siempre se alcanzó una presión final de 0.05 mbar. La cantidad pesada de cada material para los ensayos fue alrededor de 0.15 g.

Estado químico superficial La capacidad de adsorción de las partículas metálicas de los catalizadores, la dispersión, el área metálica y el tamaño de partícula metálica que representan la fracción de átomos metálicos expuesta en superficie fueron estimadas mediante ensayos de quimisorción volumétrica estática de CO a 35°C en un instrumento 3FLEX™ (Micromeritics). Se pesaron aproximadamente 500 mg de muestra en un reactor de lecho fijo en forma de U hecho en cuarzo. Antes del análisis, las muestras se redujeron a 500 °C con un flujo de 60 ml/min de H₂ durante 1 h. Luego, se desgasificaron y evacuaron bajo vacío hasta alcanzar la temperatura del análisis. La cantidad total y reversible de CO captado se obtuvieron extrapolando las isothermas a presión cero. La diferencia entre estos dos valores resulta en la cantidad de CO quimisorbido, a partir de la cual se deduce la cantidad de átomos metálicos accesibles. Al ser un sistema bimetálico, es necesario calcular una estequiometría ponderada con respecto al CO, definida por la siguiente expresión:

$$\bar{S} = \frac{\sum_i n_i S_i}{\sum_i n_i} \quad (1.2)$$

Dónde, \bar{S} es el factor estequiométrico ponderado, n_i es la cantidad de moles de metal, S_i es el factor estequiométrico del metal con respecto a la molécula sonda. El factor estequiométrico para el Pt y el Re con respecto al CO es 1 y 1.5 respectivamente, estos valores hacen parte de la base de datos del programa de análisis de datos del instrumento.

La dispersión, el área metálica y el tamaño de partícula metálica se calcularon con las siguientes expresiones:

$$D = 100\% * 100\% \frac{Q_0 \bar{S}}{V_{mol} \sum \frac{P_i}{W_i}} \quad (1.3)$$

$$A_{metal} = \frac{N_A Q_0 \bar{S} A_{atom}}{V_{mol}} \quad (1.4)$$

$$d_{metal} = \frac{1000k}{\bar{\rho} A_{metal}} \quad (1.5)$$

Dónde, D es la dispersión de los metales, Q_0 es la cantidad de gas adsorbido, V_{mol} es el volumen molar de un gas ideal a condiciones estándar ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$), P_i es la fracción del metal en la muestra, W_i es el peso atómico del metal, A_{metal} es el área metálica, N_A es el número de Avogadro, A_{atom} es el área promedio de los átomos de metal, d_{metal} es el tamaño de partícula metálica, k es el factor de forma (para estos materiales se considera que las partículas tienen formas de esferas, por tanto, $k = 6$) y $\bar{\rho}$ es la densidad promedio de los metales. Para más detalles de las ecuaciones utilizadas en la quimisorción de CO ver el Anexo A.

La composición química y el estado electrónico de los elementos que constituyen los catalizadores se determinaron mediante XPS utilizando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS - ACenteno (SPECS) localizada en el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab-UIS). La plataforma está equipada con un analizador PHOIBOS 150 2D-DLD y una fuente dual de rayos X Al/Ag monocromática (FOCUS 500). Las muestras fueron molidas y prensadas para hacer obleas de éstas. Luego, se fijaron en los portamuestras con cinta adhesiva conductora de carbono y posteriormente se introdujeron a la plataforma a través de la cámara de carga hasta alcanzar una presión de 1×10^{-7} mbar. Las medidas se llevaron a cabo en la cámara de análisis con una presión alrededor 1×10^{-9} mbar. Para cada muestra, se grabaron los espectros utilizando radiaciones $AlK\alpha$ monocromática ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) operada con 200 W y 12 kV y $AgL\alpha$ monocromática ($h\nu = 2984.3 \text{ eV}$) operada con 500 W y 12 kV. La compensación de la carga superficial de las muestras fue controlada con un cañón de electrones (Flood Gun -

FG 15/40-PS FG500) usando una corriente entre 58 - 70 μA y un voltaje entre 1 – 10 eV.

Como ya se ha mencionado, la determinación de la cuantificación y el estado electrónico elemental para catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ mediante XPS con radiación AlK α es compleja debido al solapamiento que presentan las señales Pt 4f y Al 2p [11,12]. Por esto, se hizo un análisis de la señal Pt 4d que aparece en la región entre 305 – 350 eV [28,29]. El problema con esta señal en comparación con el Pt 4f es que posee menor intensidad y resolución, debido a esto, es una señal poco estudiada [30]. Teniendo en cuenta esto, se registró la siguiente secuencia de espectros: espectro general, C 1s, O 1s, Al 2s, Pt 4d, Re 4f, Cl 2p, F 1s y C 1s nuevamente para verificar la estabilidad de la compensación de carga en función del tiempo. Los espectros generales se grabaron a una energía de paso de 100eV, mientras que los espectros en alta resolución se registraron a una energía de paso de 60eV.

Con la radiación AgL α , se registraron los siguientes espectros: espectro general, C 1s, O 1s, Al 2s, Pt 3d, Re 4f, Cl 2p, F 1s y C 1s nuevamente para verificar la estabilidad de la compensación de carga en función del tiempo. Los espectros generales se grabaron a una energía de paso de 100eV, al igual que los espectros en alta resolución, debido a que con este tipo de radiación los espectros son de menor intensidad comparado con la radiación AlK α [19,21].

Para las dos fuentes de radiación la energía de enlace de la especie C-(C,H) a 284.8 eV [31] del carbono adventicio se utilizó como referencia para ajustar la escala de energía de enlace de los espectros. El análisis de datos se realizó con el programa CasaXPS (Casa software Ltd) usando la librería SPECS Prodigy para los valores de R.S.F (Factores relativos de sensibilidad) [32]. Se empleó una línea base Shirley para el modelado de los espectros de alta resolución junto con una función Gaussiana-Laurentziana del 30% para la cuantificación de estos. También se debe

tener en cuenta que el límite de detección del instrumento es de 0.01% atómico en superficie.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado, excepto los que involucraron la radiación $\text{AgL}\alpha$. Para el análisis y expresión de los resultados se utilizó estadística descriptiva presentando gráficos de barras de error. Las barras de error representan la desviación estándar de los resultados.

Adicionalmente se estudió la evolución del platino y el renio durante la reacción del catalizador que mejor desempeño catalítico tuvo (Ver capítulo 2). Se realizó la comparación del catalizador fresco, reducido y gastado. Las medidas al catalizador fresco se realizaron siguiendo la metodología descrita hasta el momento. Para el catalizador reducido se utilizó una HPC (High Pressure Cell) con flujo de H_2 (50 ml/min) a 400 °C durante 2 h. Debido al tratamiento térmico, para introducir esta muestra se utilizó un tipo de portamuestras diferente al convencional que no hace uso de cinta adhesiva. Esta herramienta hace parte de la plataforma XPS/ISS/UPS, por tanto, la reducción fue hecha in-situ. El catalizador gastado se recuperó después de terminada la reacción, mediante tamizado y fue introducida a la plataforma siguiendo el procedimiento convencional.

1.3 Análisis y discusión de resultados

A continuación, se presentan los resultados de este capítulo en el siguiente orden:

Primero se hace una descripción de las propiedades texturales de los catalizadores preparados. Luego se muestra el efecto de las variables de entrada sobre el área superficial (A_{BET}), volumen de poro y tamaño promedio de poro. Posteriormente se presentan los resultados concernientes a la fracción de átomos metálicos expuestos en superficie (FAMES), después se muestra el análisis de la cuantificación y los estados electrónicos de los elementos presentes en los catalizadores y finalmente se presenta la evolución del platino y el renio durante la reacción del catalizador con mejor desempeño catalítico.

1.3.1 Propiedades texturales La Figura 1.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte (γ -Al₂O₃) utilizado y de uno de los materiales preparados (Pt(0.5)(1.2)). Al compararlas, se observa que no hay cambios evidentes en la forma de las isotermas, esto mismo sucede con todos los catalizadores preparados (Anexo B). Bajo estas circunstancias, se consideró que el análisis que se presenta a continuación es válido para el conjunto de los materiales preparados. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [33], las isotermas registradas son tipo IV(a); típicas de materiales mesoporosos. Los bucles de histéresis corresponden al tipo H2(b) [33]. Este tipo de histéresis se da en materiales con porosidad compleja, ya que los poros poseen una geometría tipo cuello de botella en la que el tránsito molecular a través de estos es tortuoso [33].

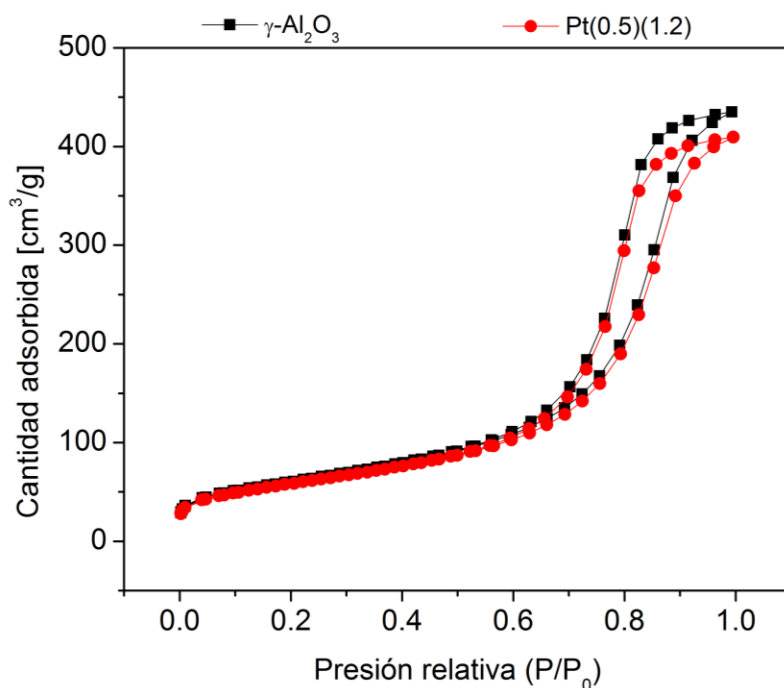


Figura 1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte (γ -Al₂O₃) y del catalizador Pt (0.5)(1.2).

La Figura 1.2 presenta los resultados obtenidos para el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro del soporte (γ -Al₂O₃) y el catalizador Pt(0.5)(1.2). Se observa que la forma de la distribución y la curva acumulada de volumen de poro

son similares. Por tanto, esto puede indicar que el volumen total y el diámetro promedio de poro no cambian.

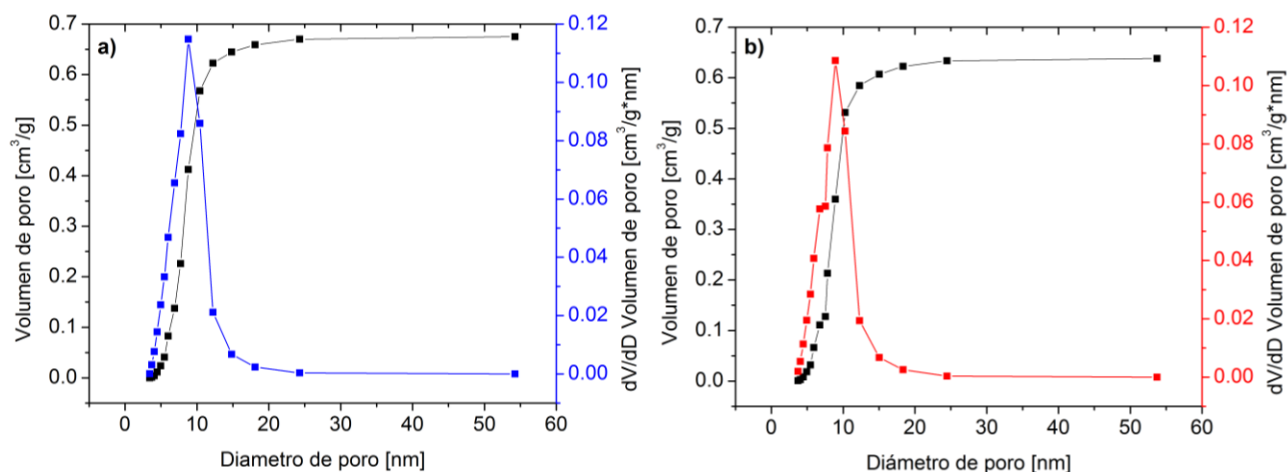


Figura 1.2. Volumen y distribución de tamaño de poro. a) γ -Al₂O₃ y b) Pt(0.5)(1.2).

Para dilucidar la existencia de cambios significativos en la textura después de modificar las variables de entrada (cantidad total de metales y fracción molar de platino) en la preparación de los materiales, se estudió el efecto de estas variables sobre las propiedades texturales de los catalizadores tales como: área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro.

Efecto de las variables de entrada sobre las propiedades texturales

Área superficial BET (A_{BET}) El efecto de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino sobre el área superficial BET (A_{BET}) se muestran en la Figura 1.4. Para las figuras presentadas los puntos indican el promedio de los resultados y las barras de error representan la desviación estándar de estos. Teniendo en cuenta lo anterior, un cambio no es significativo cuando al trazar una horizontal desde los extremos de la barra de error más extensa del grafico cubre en su totalidad todos los demás puntos y barras de error. En la Figura 1.4a se observa que el área BET disminuyó levemente con el aumento en la concentración de metales. Por otra parte, la fracción molar de platino no tiene efecto sobre el área BET, ya que al aumentar z el área permanece constante (Figura 1.4b).

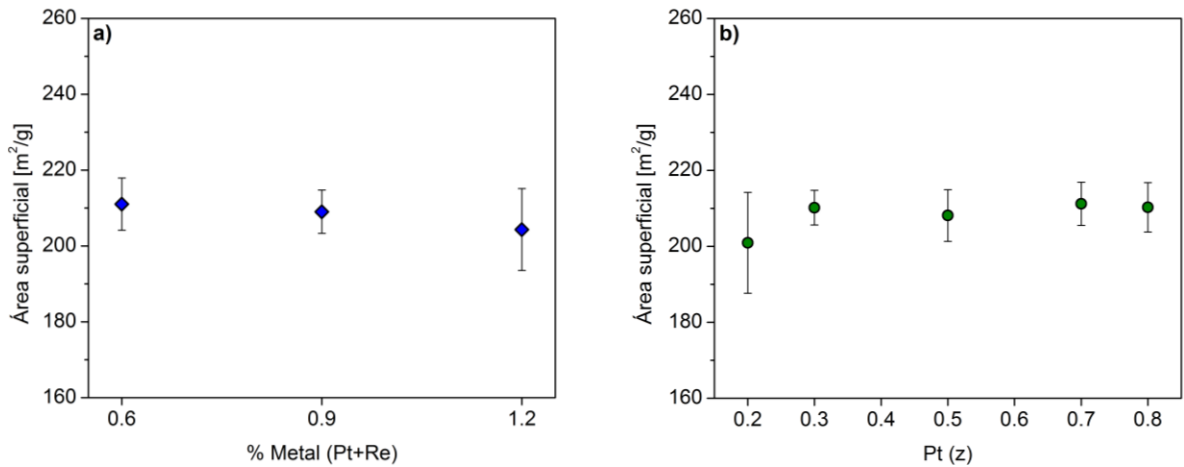


Figura 1.4. Efecto de las variables de entrada sobre el área superficial.
a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

Volumen de poro (V_P) La Figura 1.3 presenta el comportamiento del volumen de poro con respecto a la cantidad total de metales y la fracción molar de platino.

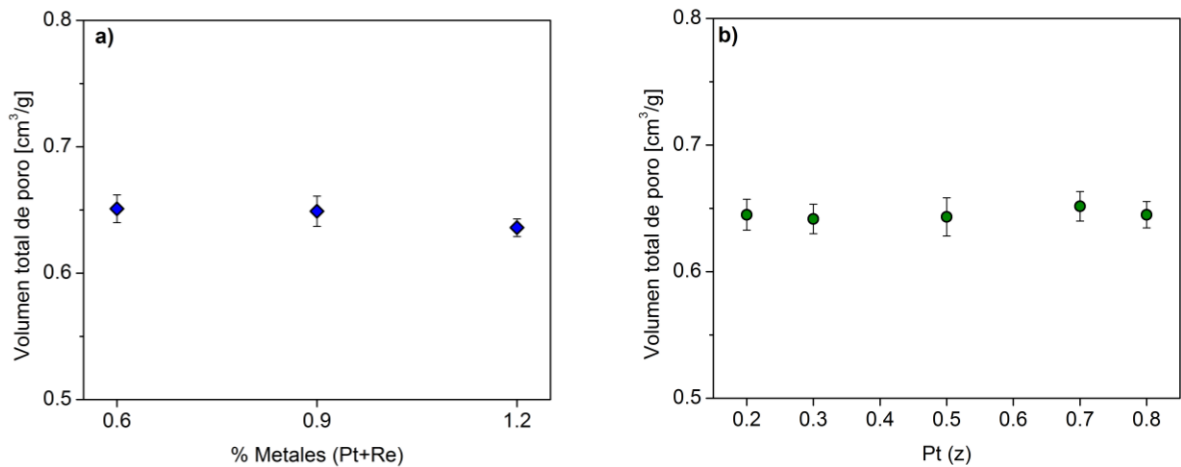


Figura 1.3. Efecto de las variables de entrada sobre el volumen total de poro.
a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

Observando la Figura 1.3a, se evidencia la misma tendencia presentada en la Figura 1.4a, a mayor cantidad de metales el volumen de poro decrece. Asimismo, la Figura 1.3b que corresponde al efecto de la fracción molar de platino no mostró ninguna tendencia.

Diámetro promedio de poro (D_P) La Figura 1.5 muestra el comportamiento del diámetro promedio de poro en función de la cantidad total de metales y la fracción

molar de platino. Al analizar la Figura 1.5a se evidencia que el diámetro de poro promedio permanece constante al aumentar la cantidad total de metales. La Figura 1.5b exhibe que el diámetro de poro promedio no se ve ampliamente afectado por el incremento en la fracción molar de platino.

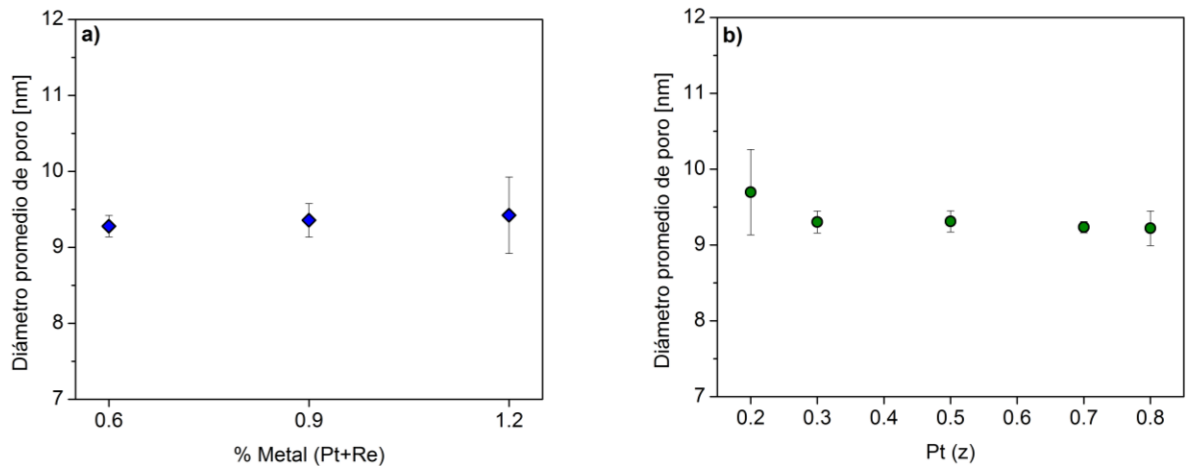


Figura 1.5. Efecto de las variables de entrada sobre el diámetro promedio de poro. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

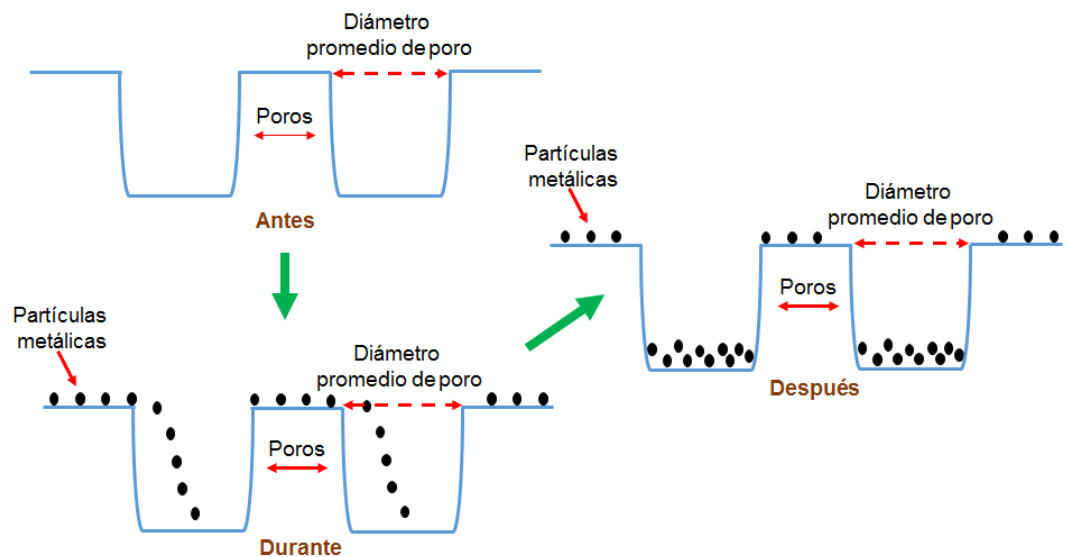


Figura 1.6. Representación esquemática de la deposición de las partículas metálicas en el soporte.

Los resultados anteriormente descritos se pueden resumir así: la cantidad total de metales agregados afecta al área superficial y volumen de poro, pero no al diámetro

promedio de poro. Al aumentar la cantidad de metales, disminuyen el A_{BET} y el V_P . Por otro lado, la fracción molar de platino no parece tener una incidencia en las propiedades texturales. Esto lleva a pensar que en la preparación del catalizador los metales se están depositando al interior de los poros, dejando libre la entrada de los mismos como se exhibe en la Figura 1.6.

La hipótesis planteada se puede sustentar con el cálculo del área superficial normalizada (NA_{BET}) propuesto por Vradman *et al.* [34]. Esta fórmula ha sido utilizada en trabajos previos del CICAT con resultados satisfactorios [35,36].

$$NA_{BET} = \frac{A_{BET} \text{ catalizadores}}{A_{BET} \text{ soporte} (1-x)} \quad (1.6)$$

En esta ecuación, A_{BET} catalizadores, es el área superficial de los catalizadores, A_{BET} soporte, el área del soporte y x es la fracción de los metales. Los valores de NA_{BET} cerca de 1 sugieren que la fase metálica está bien dispersa en el soporte y por lo tanto no causa un taponamiento de poros. Se sugiere lo contrario cuando NA_{BET} está muy por debajo de 1.

Los valores obtenidos de NA_{BET} (Tabla 1.1) estuvieron muy cerca de 1.0, lo cual sugiere que no se produjo un taponamiento de poros después de la incorporación de las partículas metálicas sobre el soporte. Esto apunta a que lo propuesto en la Figura 1.6 puede ser correcto, ya que las partículas metálicas no se están aglomerando en la entrada o en el cuello de los poros.

Tabla 1.1. Área superficial (A_{BET}), volumen de poro (V_P), diámetro promedio de poro (D_P), constante BET (C_{BET}) y área superficial normalizada (NA_{BET}) del soporte y los catalizadores.

Catalizador	A_{BET} [m²/g]	V_P [cm³/g]	D_P [nm]	C_{BET}	NA_{BET}
Al₂O₃	216.86	0.67	9.22	111.24	1.00
Pt(0.2)(0.6)	210.99	0.65	9.26	94.46	0.98
Pt(0.3)(0.6)	211.47	0.64	9.23	99.26	0.98
Pt(0.5)(0.6)	213.39	0.65	9.24	89.23	0.99
Pt(0.7)(0.6)	211.09	0.65	9.28	95.09	0.98

Pt(0.8)(0.6)	208.24	0.65	9.39	92.15	0.97
Pt(0.2)(0.9)	206.04	0.65	9.50	94.65	0.96
Pt(0.3)(0.9)	210.67	0.64	9.38	99.95	0.98
Pt(0.5)(0.9)	204.94	0.64	9.45	94.78	0.95
Pt(0.7)(0.9)	215.25	0.66	9.20	92.94	1.00
Pt(0.8)(0.9)	208.30	0.65	9.27	94.26	0.97
Pt(0.2)(1.2)	185.77	0.64	10.34	94.52	0.87
Pt(0.3)(1.2)	208.42	0.64	9.30	97.69	0.97
Pt(0.5)(1.2)	206.01	0.63	9.25	92.86	0.96
Pt(0.7)(1.2)	207.20	0.64	9.23	91.83	0.97
Pt(0.8)(1.2)	214.25	0.64	9.00	90.84	1.00

1.3.2 Estado químico superficial La Figura 1.7 presenta las isotermas de adsorción de CO obtenidas para dos catalizadores representativos.

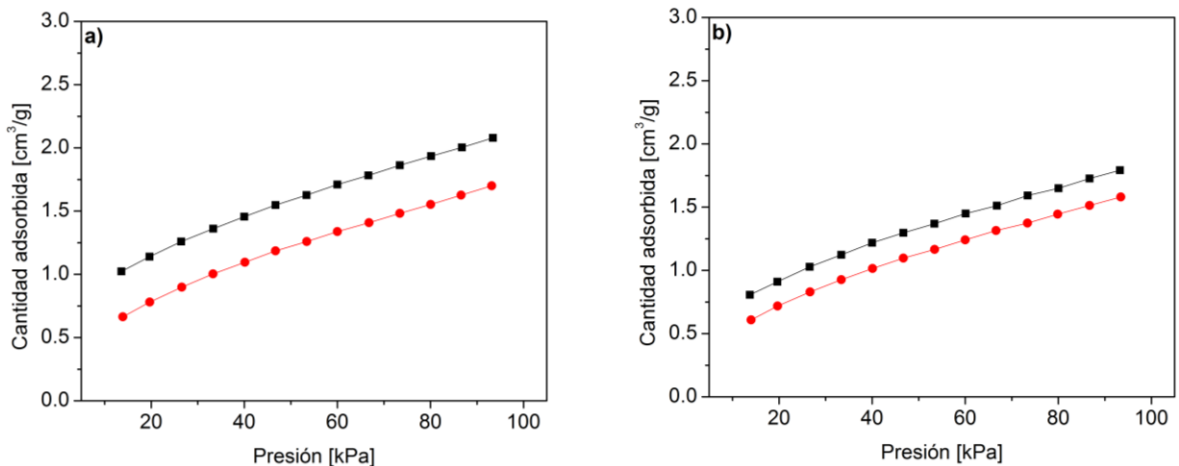


Figura 1.7. Isotermas de adsorción de CO seleccionadas de los catalizadores. a) Pt(0.7)(0.9) y b) Pt(0.3)(0.9).

El catalizador Pt(0.7)(0.9) (Figura 1.7a) muestra una mayor adsorción de CO que su contraparte el catalizador Pt(0.3)(0.9) (Figura 1.7b). Esto está asociado al hecho que al aumentar el contenido de Re la capacidad de quimisorción del CO se ve reducida [10], lo que conlleva a que los catalizadores tengan menor dispersión.

Efecto de las variables de entrada sobre la FAMES

%Dispersión La Figura 1.8 presenta el comportamiento de la dispersión de los metales con respecto a la cantidad total de metales y la fracción molar de platino.

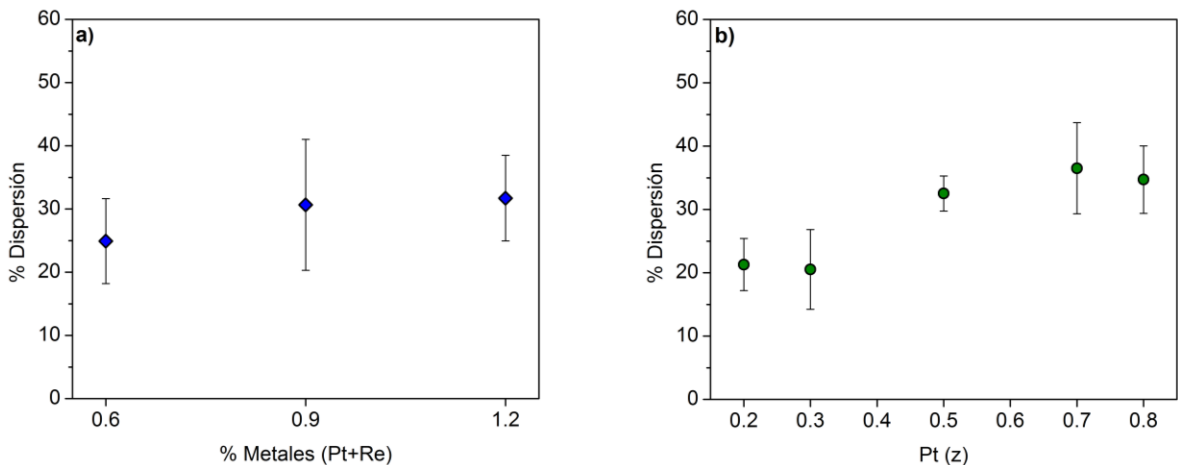


Figura 1.8. Efecto de las variables de entrada sobre la dispersión de los metales. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

Se observó un leve incremento de la dispersión con el aumento de la cantidad de metales (Figura 1.8a). De igual forma, al incrementar la fracción molar de platino la dispersión aumenta (Figura 1.8b), dejando en evidencia que a mayor cantidad de platino hay mayor adsorción de CO.

Área metálica El efecto de la cantidad total de metales y la relación metálica sobre el área metálica se muestran en la Figura 1.9.

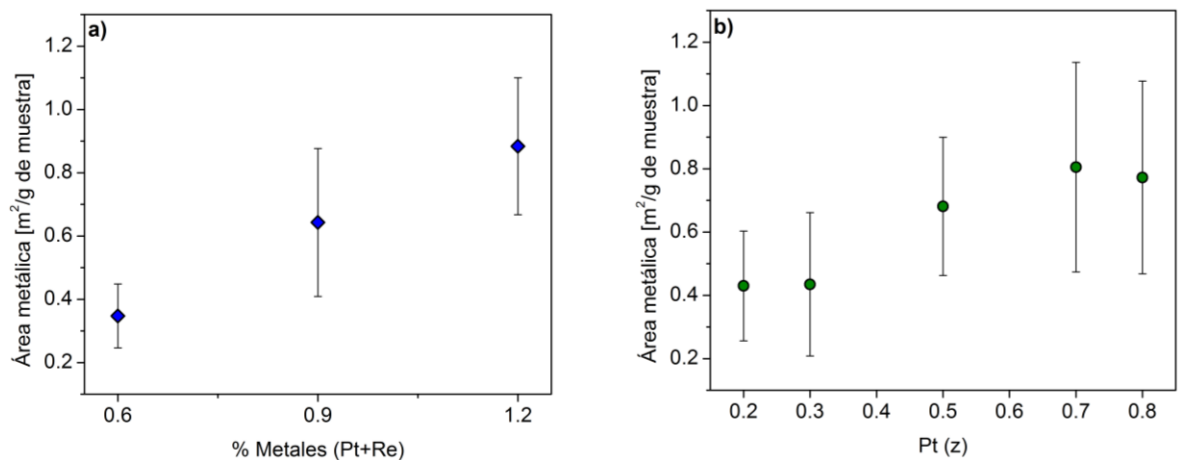


Figura 1.9. Efecto de las variables de entrada sobre el área metálica. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

El área metálica aumenta al incrementar la cantidad total de metales como se muestra en la Figura 1.9a, este es un comportamiento esperado ya que a mayor cantidad de metales se dispone de más área metálica. La Figura 1.9b corresponde al área metálica en función de la fracción molar de platino. Se observa que el comportamiento es similar al de la Figura 1.8b, cuando z es mayor el área metálica aumenta.

Tamaño de partícula metálica La Figura 1.10 muestra el efecto que tienen la cantidad total de metales y la fracción molar de platino sobre el tamaño promedio de las partículas metálicas. Al aumentar la cantidad total de metales se notó un descenso del tamaño promedio de las nanopartículas de 5.5 hasta 4.1nm (Figura 1.10a). El aumento en la fracción molar de platino también conllevó un descenso en el tamaño promedio de partícula (Figura 1.10b).

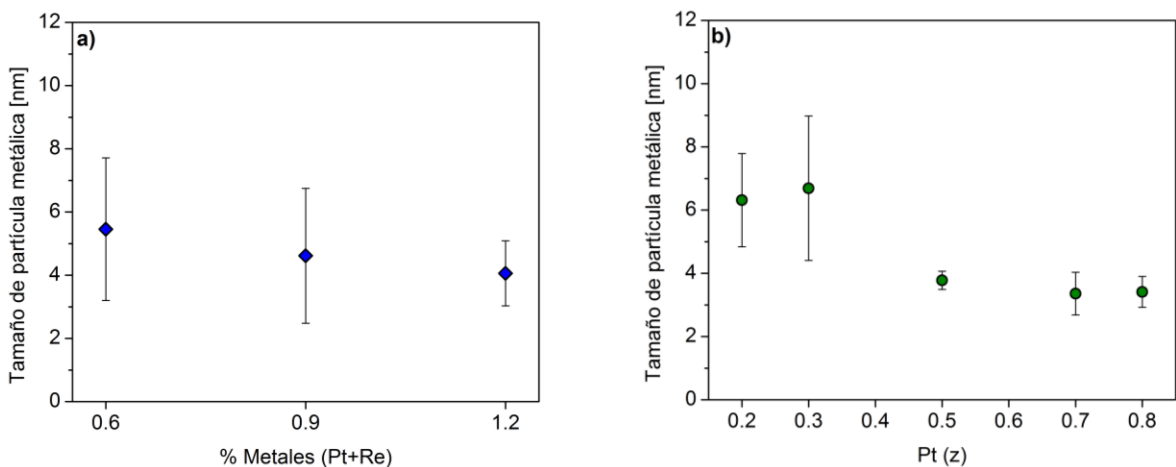


Figura 1.10. Efecto de las variables de entrada sobre el tamaño de partícula metálica. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

Los resultados de esta sección indican que: la cantidad total de metales agregados afecta con mayor repercusión al área metálica que a la dispersión y el tamaño de partícula. Al aumentar la cantidad de metales, aumentan la dispersión y el área metálica, por el contrario, el tamaño de partícula disminuye. La fracción molar de platino tiene mayor incidencia en las tres propiedades estudiadas que la cantidad total de metales. Cuando z es mayor aumentan la dispersión y el área metálica y

disminuye el tamaño promedio de nanopartículas. Las tendencias observadas se esquematizan en la Figura 1.11.

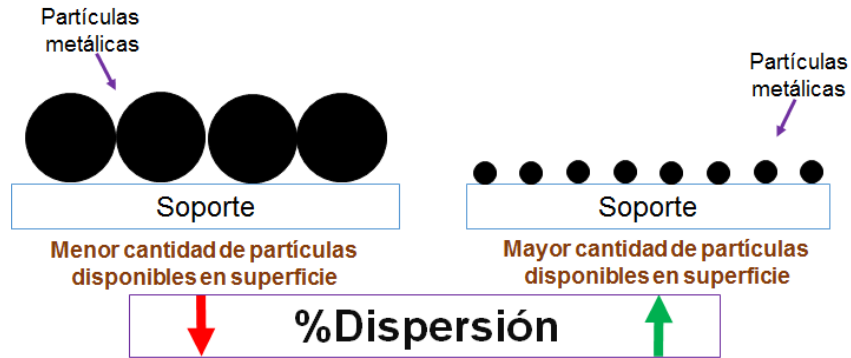


Figura 1.11. Dispersión de partículas metálicas de diferente tamaño.

Análisis de la cuantificación y estado electrónico elemental mediante XPS

Radiación Al K α Para el análisis XPS tradicionalmente los catalizadores son introducidos a los instrumentos en forma de polvo [21,22]. Sin embargo, en la descripción experimental de este trabajo se indica que las muestras fueron molidas y prensadas para formar obleas. Esto se debe a que al introducir los catalizadores preparados en forma de polvo la señal del Pt4d era muy ruidosa (Figura 1.12a). Por el contrario, la misma muestra prensada exhibe una señal Pt4d más nítida (Figura 1.12b).

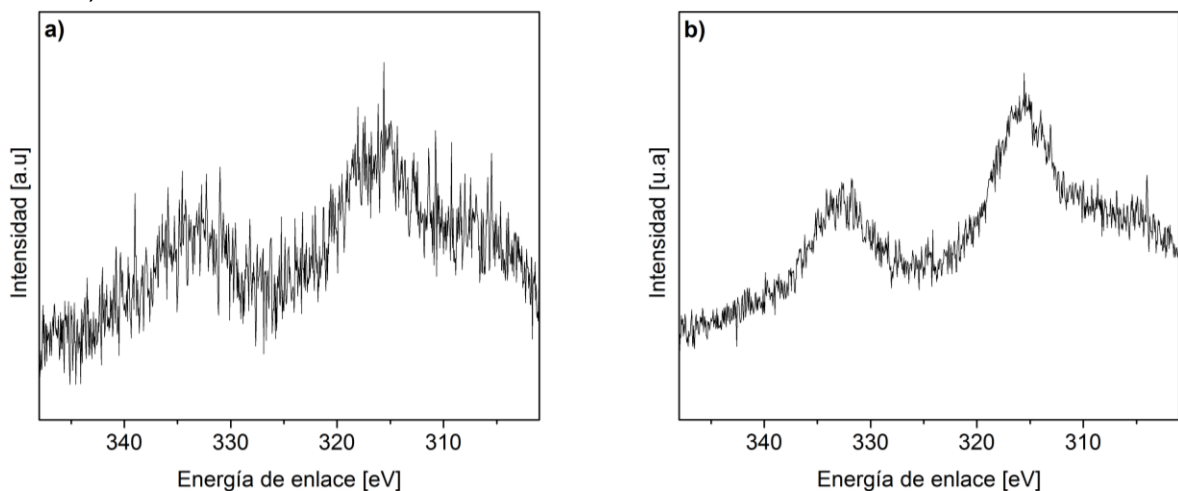


Figura 1.12. Espectro XPS en alta resolución de la región Pt4d para el catalizador Pt(0.5)(1.2). a) polvo y b) oblea o pastilla.

Esto último apoya la hipótesis planteada para la deposición de las partículas metálicas (Figura 1.6) ya que la señal vista en la Figura 1.12a puede indicar que las nanopartículas del metal están depositadas al fondo de los poros dificultando que los fotones emitidos por la fuente de rayos X exciten los electrones del elemento en cuestión o que los electrones excitados puedan llegar al analizador. Cuando la muestra se prensa y toma la forma de oblea se destruyen algunos poros, permitiendo que los metales depositados emerjan a la superficie del catalizador como se ejemplifica en la Figura 1.13.

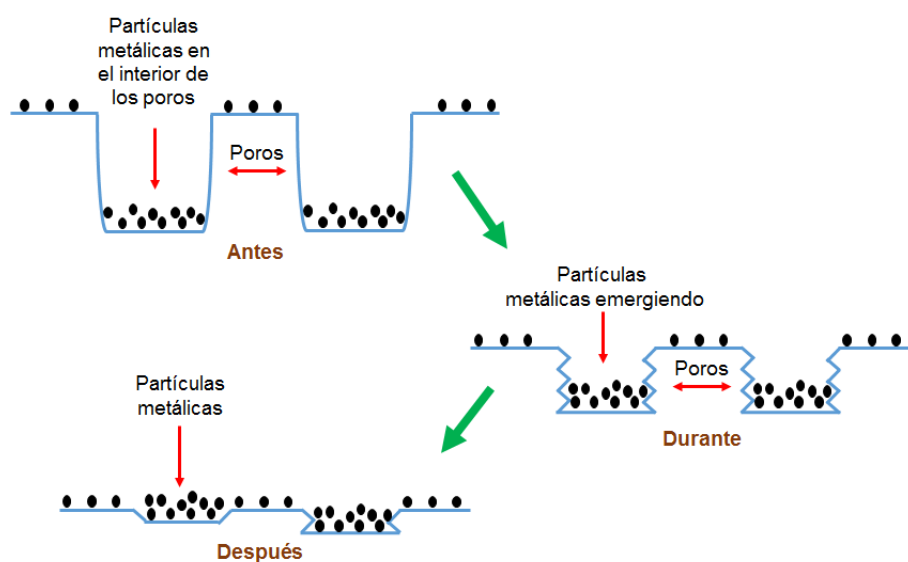


Figura 1.13. Representación del proceso de molienda y prensado de los catalizadores.

Cuantificación elemental En la Figura 1.14 se presenta un espectro XPS general obtenido para uno de los catalizadores (Pt(0.5)(0.6)). Allí se indican las diferentes señales de cada uno de los elementos que posee la muestra. Debido a que es imposible identificar el Pt 4d y el Re 4f en el espectro general, se muestran los espectros de alta resolución de cada uno en la Figura 1.14. El oxígeno y el aluminio son los elementos principales del soporte, de allí que las señales de estos sean más intensas. El carbono es un elemento que está presente en todos los materiales sólidos, debido a esto es utilizado como estándar de calibración [28,29]. El flúor es un contaminante que no se esperaba en el soporte. El platino y el renio son las

partículas impregnadas que comprenden la fase metálica del catalizador. El cloro proviene de la preparación del catalizador y del precursor del platino.

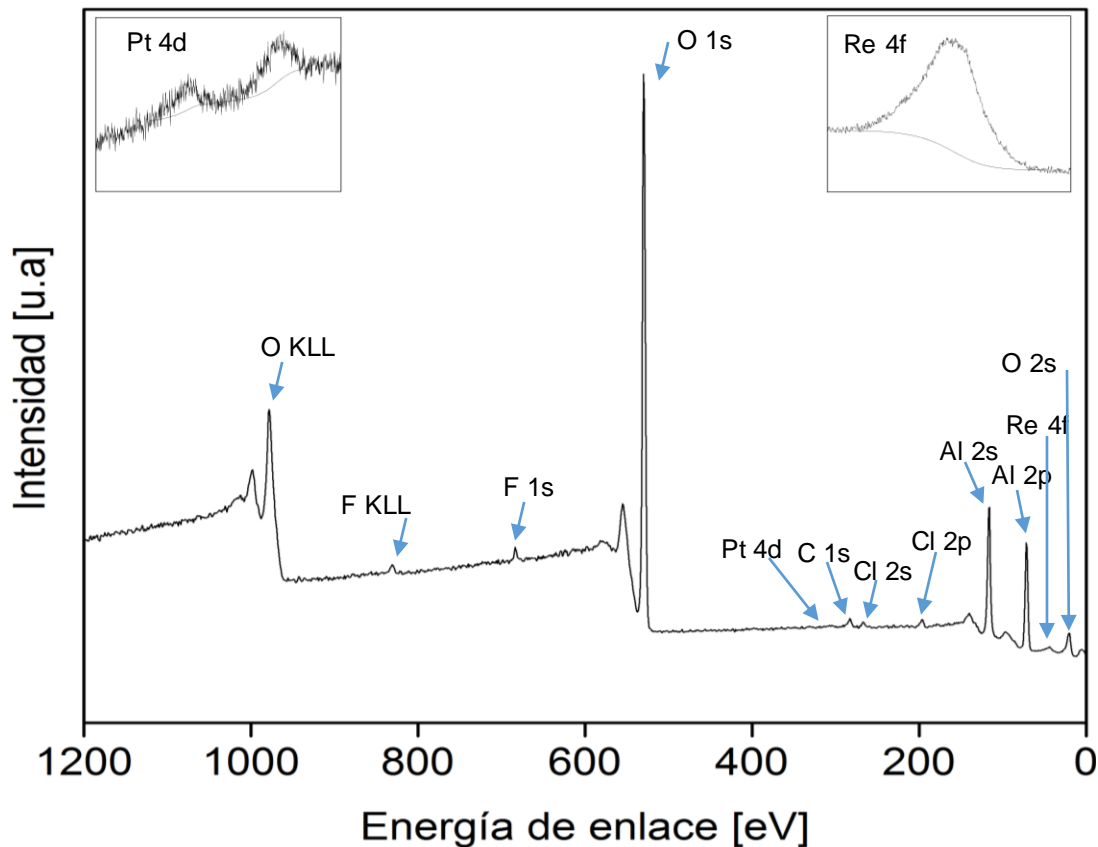


Figura 1.14. Espectro XPS general del catalizador Pt(0.5)(0.6)

La Tabla 1.2 muestra la cuantificación elemental para cada uno de los catalizadores preparados y el soporte. El carbono se encuentra en todos los catalizadores en una concentración menor al 10%. Como era de esperarse el aluminio y el oxígeno se encuentran en mayor concentración ya que estos elementos constituyen el soporte. El platino es el elemento que menor cantidad registra. De hecho los catalizadores con la relación metálica Pt(0.2)Re(0.8) presentan una concentración molar menor a 0.01, debido a que la señal de Pt4d de estos catalizadores no fue lo suficientemente intensa, lo que indica que el platino para estos materiales se encuentra por debajo del límite de detección del instrumento. El renio tiene un porcentaje molar que va desde 0.14% hasta 0.26%. La concentración de cloro aumenta levemente cuando

el platino está en mayor cantidad en los catalizadores. Y el flúor como se mencionó, es un contaminante del soporte que no supera el 1% de concentración.

Tabla 1.2. Cuantificación elemental de los catalizadores Pt-Re.

Material	% molar						
	carbono	oxígeno	aluminio	platino	renio	cloro	flúor
Al₂O₃	4.29	57.30	37.72	-	-	-	0.69
Pt(0.2)(0.6)	3.10	57.07	38.05	<0.01	0.18	0.88	0.73
Pt(0.3)(0.6)	3.69	57.22	37.17	0.02	0.17	0.88	0.86
Pt(0.5)(0.6)	3.63	56.69	37.62	0.02	0.16	0.88	1.00
Pt(0.7)(0.6)	3.92	56.47	37.63	0.04	0.15	0.96	0.83
Pt(0.8)(0.6)	3.93	56.92	37.18	0.05	0.14	0.89	0.91
Pt(0.2)(0.9)	4.83	54.55	38.68	<0.01	0.22	0.75	0.98
Pt(0.3)(0.9)	3.58	56.91	37.61	0.03	0.20	0.89	0.80
Pt(0.5)(0.9)	3.58	56.61	37.88	0.04	0.18	0.89	0.84
Pt(0.7)(0.9)	3.71	56.89	37.22	0.06	0.17	0.99	0.98
Pt(0.8)(0.9)	3.65	56.47	37.81	0.08	0.15	1.09	0.76
Pt(0.2)(1.2)	5.99	53.80	38.51	<0.01	0.26	0.72	0.74
Pt(0.3)(1.2)	8.96	52.46	36.89	0.03	0.21	0.75	0.72
Pt(0.5)(1.2)	5.42	54.36	38.23	0.06	0.20	0.83	0.93
Pt(0.7)(1.2)	4.54	54.98	38.52	0.08	0.18	0.90	0.81
Pt(0.8)(1.2)	4.64	54.67	38.66	0.09	0.16	0.94	0.85

Es de destacar que el renio siempre estuvo en mayor cantidad que el platino, a pesar que en algunas preparaciones el platino se encontraba en una cantidad nominal superior al renio. Esto puede sugerir que las partículas de renio se depositan sobre el platino cubriendo parte de la superficie efectiva de este como se muestra en la Figura 1.15. Lo que lleva a pensar que los dos metales están en contacto muy íntimo; quizá formando una aleación.

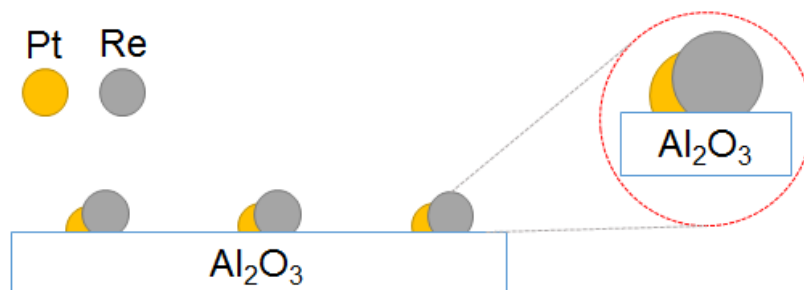


Figura 1.15. Deposición superficial de metales según cuantificación por XPS.

Efecto de las variables de entrada sobre la cuantificación elemental La Figura 1.16 presenta el efecto de la cantidad total de metales sobre la cuantificación elemental de los elementos que constituyen los catalizadores. La concentración molar de carbono (Figura 1.16a) no se ve afectada por la cantidad de metales, a pesar que el punto que corresponde a la mayor cantidad de metales tenga una dispersión tan alta. La concentración de oxígeno (Figura 1.16b) cae con el aumento de la cantidad de metales, este es un comportamiento esperado ya que se están depositando partículas en el soporte en donde el oxígeno es el elemento mayoritario. El porcentaje molar de aluminio (Figura 1.16c) permanece constante a pesar del incremento de la cantidad de metales. Esto último sugiere que las partículas metálicas se están depositando sobre el oxígeno del soporte. En cuanto al platino (Figura 1.16d) y el renio (Figura 1.16e), ambos elementos aumentan su concentración al incrementar la cantidad total de metales como era de esperarse. Por último, el cloro (Figura 1.16f) sufre una leve caída cuanto la cantidad de metales aumenta. El flúor no mostró ningún cambio con respecto a la cantidad total de metales (Anexo C).

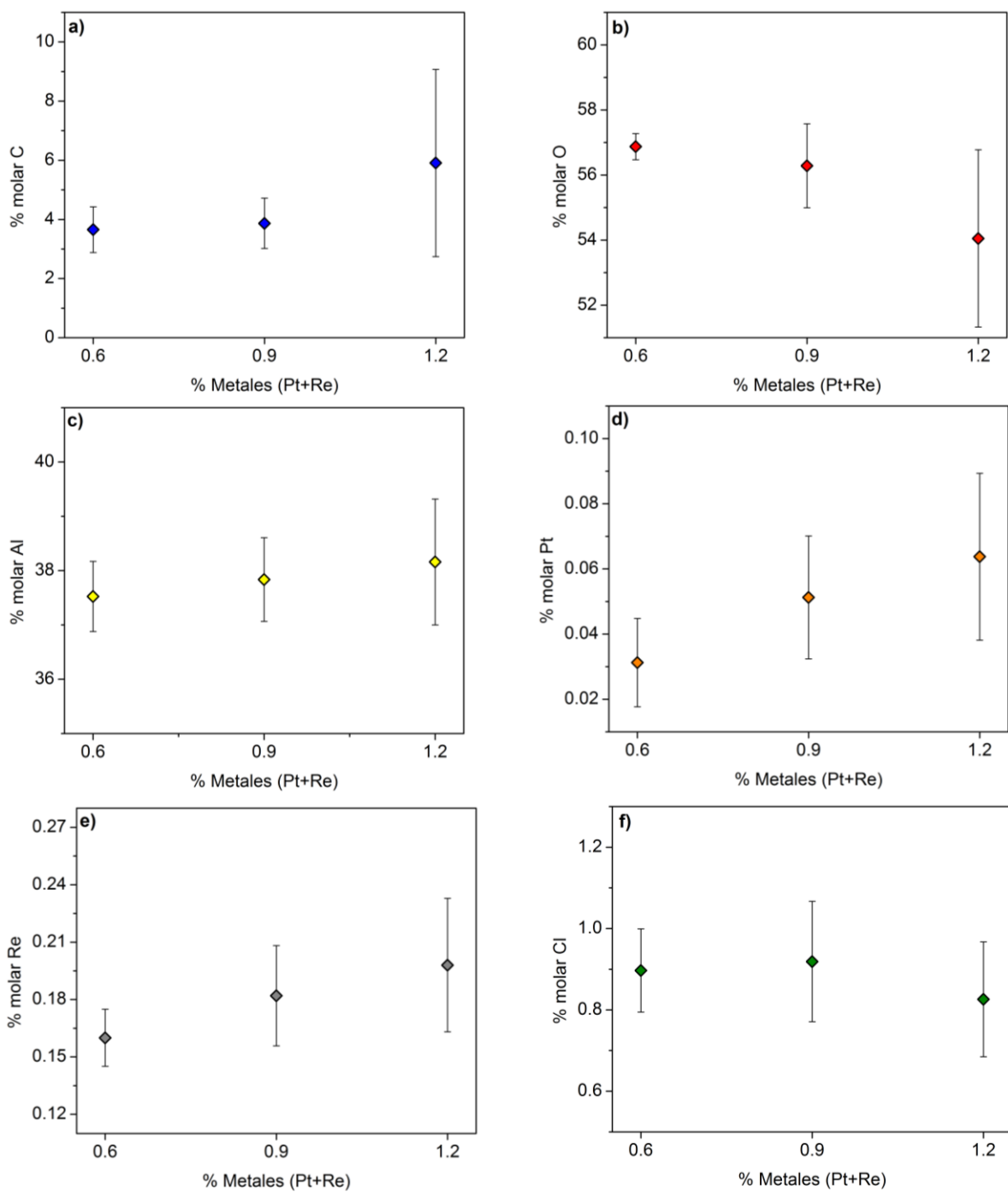


Figura 1.16. Efecto de la cantidad total de metales sobre el porcentaje molar de los elementos que constituyen los catalizadores. a) carbono, b) oxígeno, c) aluminio, d) platino, e) renio y f) cloro.

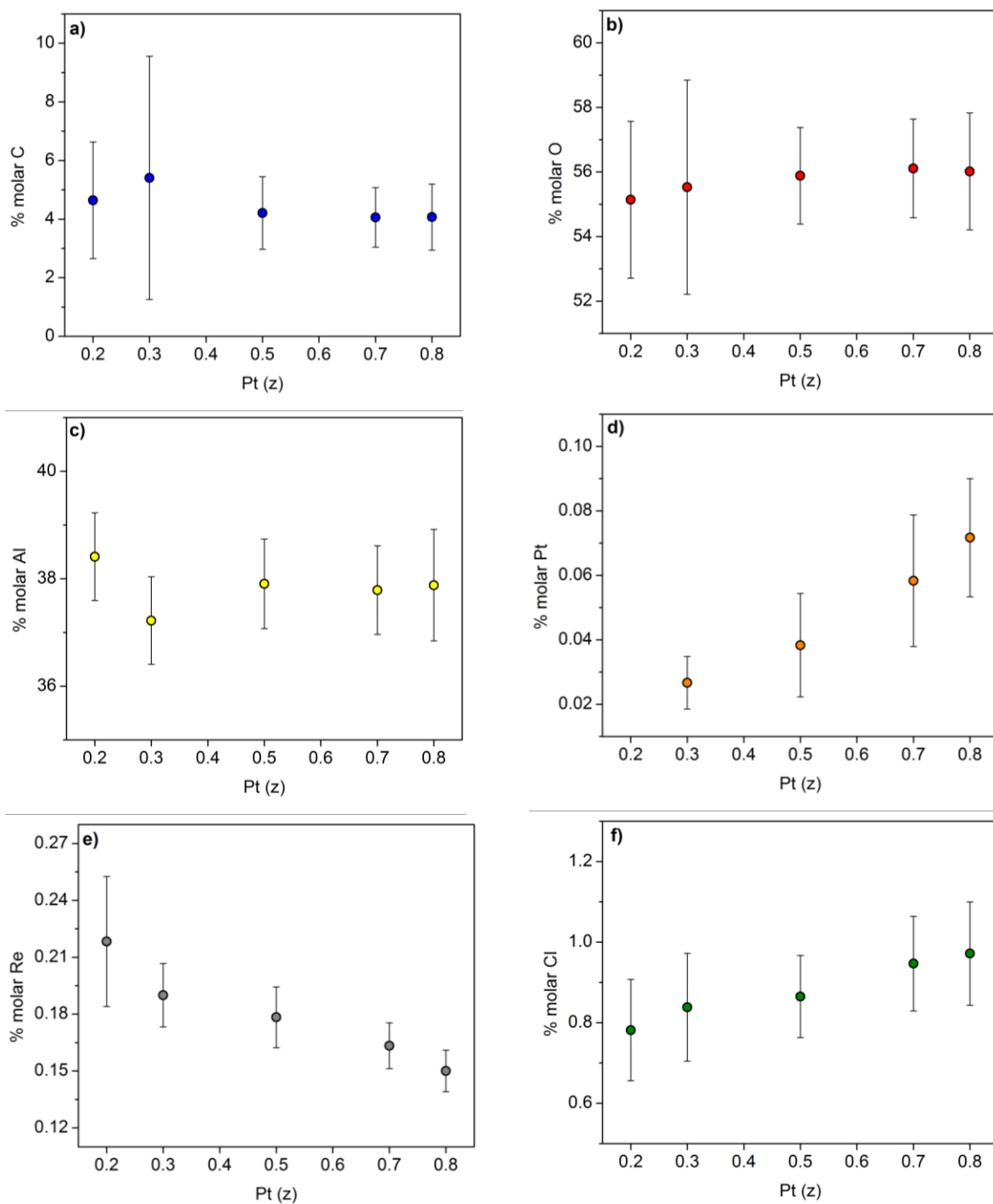


Figura 1.17. Efecto de la cantidad total de metales sobre el porcentaje molar de los elementos que constituyen los catalizadores. a) carbono, b) oxígeno, c) aluminio, d) platino, e) renio y f) cloro.

La Figura 1.17 muestra la cuantificación elemental en función de la fracción molar de platino. El carbono (Figura 1.17a) no se ve afectado por la variación de z , al igual que con la cantidad de metales. En este caso la cantidad de oxígeno (Figura 1.17b) permanece constante a medida que z aumenta. El aluminio (Figura 1.17c) sufre un leve descenso en su concentración al aumentar z y finalmente se estabiliza. El platino (Figura 1.17d) como se esperaba incremento su concentración al aumentar z . Caso contrario con el renio (Figura 1.17e) que su concentración disminuye cuando z se incrementa. El porcentaje molar de cloro (Figura 1.17f) ascendió con el aumento de z , esto se debe a que el cloro hace parte del precursor de platino utilizado para la preparación de estos catalizadores. Al igual que con la cantidad total de metales el flúor (Anexo C) no muestra ningún cambio en función de la fracción molar de platino.

De estos resultados se puede resumir que, el carbono no se ve afectado por las variables de entrada. La concentración de oxígeno disminuye con la cantidad total de metales, pero no así con el aumento de la fracción molar de platino, esto indica que para el oxígeno es indiferente cuál de los dos metales está en mayor cantidad. El aluminio fue levemente influenciado por la fracción molar de platino. El comportamiento del platino y el renio fue el esperado ante la variación de la cantidad de metales y de z . La concentración de cloro estuvo afectada por las dos variables, sin embargo, el efecto fue más notorio con el aumento de la fracción molar de platino.

Estado electrónico o especiación química La Figura 1.18 muestra espectros de alta resolución típicos de cada elemento en uno de los catalizadores preparados (Pt(0.5)(1.2)). El espectro del C 1s (Figura 1.18a) se puede descomponer considerando tres especies químicas: a 284.8, 286.3 y 289.0 eV. Estas señales se asocian al carbono adventicio, **C**-(C,H); carbono con enlace simple a oxígeno, **C**-O (alcohol); y carbono con doble enlace a oxígeno, (**C**=O)-OH (ácido carboxílico), respectivamente [31]. El O 1s (Figura 1.18b) es un pico muy ancho en él están superpuestos los oxígenos orgánicos e inorgánicos. En este caso, la concentración

de oxígenos orgánicos es muy baja, razón por la cual es imposible distinguirlos. Esto mismo sucede con el oxígeno ligado a los metales impregnados, por ello se presenta una sola asignación centrada en 532.1 eV, la cual corresponde a Al_2O_3 . Asimismo, la especie del Al 2s (Figura 1.18c) a 118.9 eV, es asignada a Al_2O_3 [30,37].

El espectro del Pt 4d (Figura 1.18d) muestra que los picos de Pt 4d_{5/2} y Pt 4d_{3/2} están centrados en 316.2 y 333.2 eV, respectivamente. En estos, se encontró una especie química que corresponde a Pt^{+2} [30]. Se esperaba que el platino estuviese oxidado ya que el catalizador en el proceso de preparación fue sometido a calcinación. Sin embargo, la posición en la que el Pt 4d_{5/2} aparece no corresponde a un óxido de platino (PtO), de acuerdo a reportes de la literatura el platino estaría enlazado a átomo de cloro. Por ejemplo, Jackson *et al.* [38] atribuyeron las especies de platino cuyo pico Pt4d_{5/2} está centrado en una energía de enlace de 316.4 eV a PtCl_2 .

El pico Cl 2p (Figura 1.18e) presentó una sola contribución dada por el doblete Cl 2p_{3/2} y Cl 2p_{1/2} centrado en 198.6 y 200.2 eV, respectivamente. La energía de enlace que tiene esta especie de cloro no fue posible cotejarla en las bases de datos como NIST XPS o Lasurface [30,37]. Sin embargo, es posible que en los catalizadores se haya formado un oxiclورو de platino debido a la preparación del catalizador y las condiciones de calcinación como lo reportan Lieske *et al.* [39]. No obstante, estos autores trabajaron con catalizadores Pt/ γ - Al_2O_3 y afirman mediante pruebas de TPR que el complejo que se forma es $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$, manifestando que el Pt está en estado de oxidación +4. En este trabajo se encontró que el estado de oxidación del platino es +2, por lo tanto, esto lleva a pensar que el renio efectivamente está en un contacto muy íntimo con el platino, quizá donándole electrones para que el platino sea Pt^{+2} .

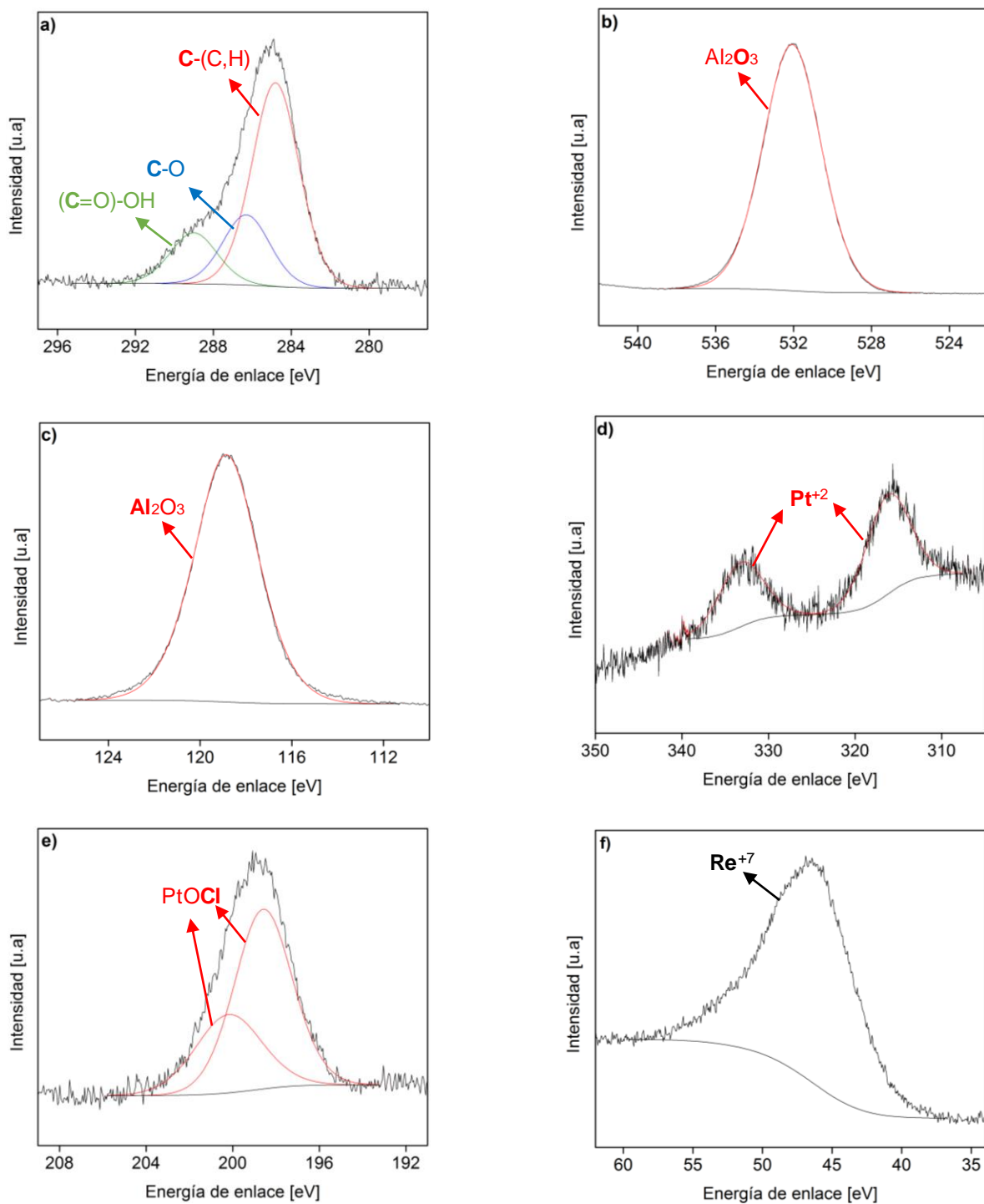


Figura 1.18. Espectros XPS en alta resolución del catalizador Pt(0.5)(1.2): a) C 1s, b) O 1s, c) Al 2s, d) Cl 2p, e) Pt 4d y f) Re 4f.

La Figura 1.18f presenta un espectro de alta resolución del Re 4f. El pico $4f_{7/2}$ se centra en una energía de enlace de ca. 46.5eV. Para esta señal, no fue posible realizar una descomposición precisa debido a la baja intensidad de la misma lo que conlleva a que el pico sea muy ancho, además de los cambios de concavidad. Hacer la descomposición puede llevar a encontrar señales que ajustan matemáticamente pero no tienen sentido químico como se muestra en el Anexo D. El estado químico de este elemento en este catalizador es Re^{+7} (Re_2O_7) teniendo en cuenta la energía de enlace en la que se centró la señal [30]. Diversos autores, afirman que debido a las condiciones de calcinación es probable que existan mezclas de estados de oxidación +7 y +4 [5,40,41]. Sin embargo, el renio encontrado en este trabajo se encuentra bastante alejado de la posición en la que se centra el Re^{+4} ca. 42.3 eV [30] para atribuirle tal estado de oxidación, además no se evidencia un cambio de concavidad cercano a esa posición. Por tanto, puede estar sucediendo que el renio al estar en contacto tan íntimo con el platino le esté donando electrones.

Este análisis se realizó para todas las muestras, se encontraron ligeros corrimientos químicos en algunos de los elementos, pero ninguno significativo como para que existiera un cambio de especie y/o estado de oxidación.

Efecto de las variables de entrada sobre el estado electrónico elemental Al estudiar el efecto de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino, sobre la energía de enlace en la que aparecen los elementos de los catalizadores preparados se encuentra que para el oxígeno, aluminio, cloro y flúor no hay una tendencia marcada (Anexo E). Por tanto, se puede concluir que las variables de entrada no tienen ningún efecto significativo sobre estos elementos.

El efecto de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino sobre la energía de enlace del platino se muestra en la Figura 1.19.

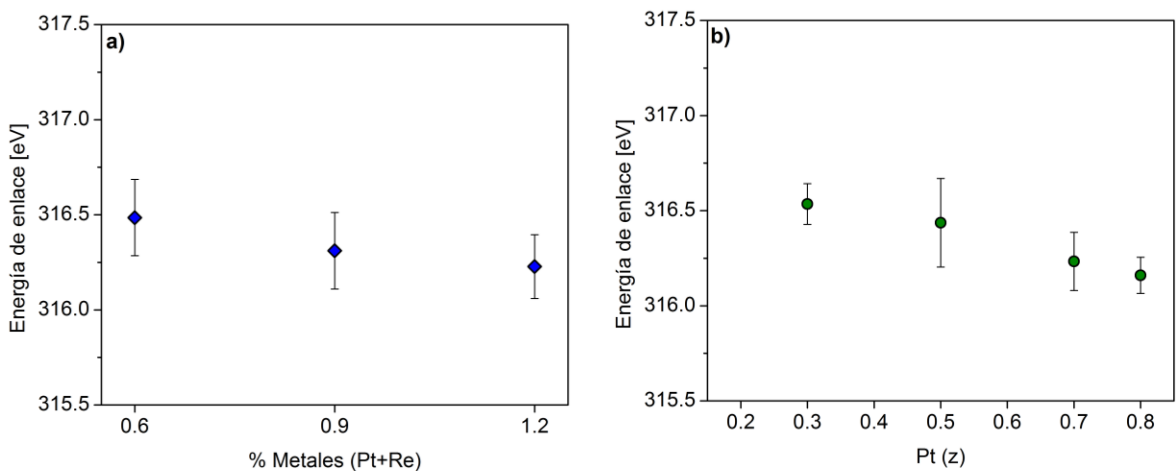


Figura 1.19. Efecto de las variables de entrada sobre la energía de enlace del platino. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

La Figura 1.19a muestra que al aumentar la cantidad total de metales la energía de enlace del platino desciende. La misma tendencia se evidencia en la Figura 1.19b, al aumentar la fracción molar de platino la energía de enlace disminuye. Correlacionando esto último con el tamaño de partícula metálica se evidencia que entre más pequeñas sean las nanopartículas el platino estará más reducido.

El comportamiento de la energía de enlace del renio en función de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino se muestra en la Figura 1.20.

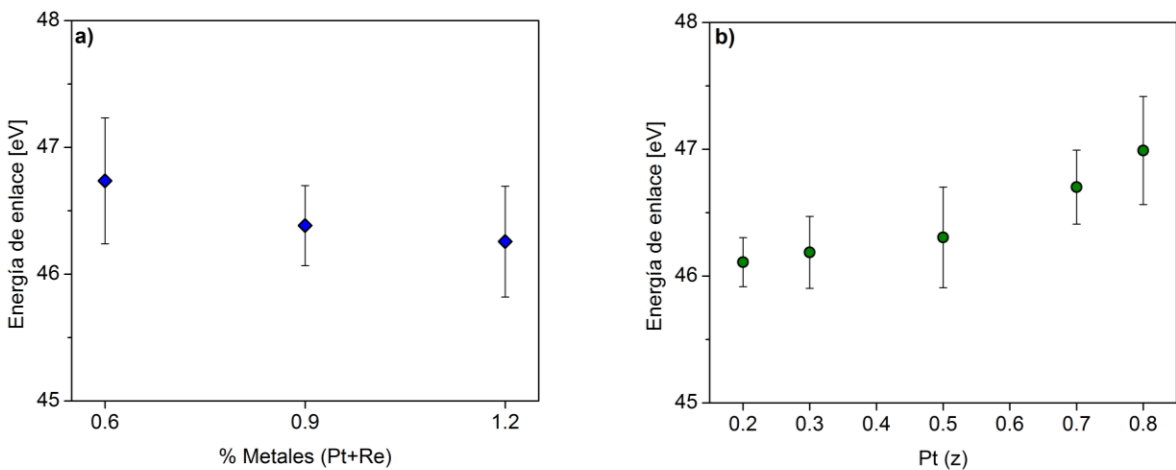


Figura 1.20. Efecto de las variables de entrada sobre la energía de enlace del renio. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

La energía de enlace del renio con respecto a la cantidad total de metales (Figura 1.20a) desciende al igual que la energía de enlace del platino. Por otra parte, al aumentar la fracción molar de platino la energía de enlace del renio aumenta (Figura 1.20b), caso contrario al platino.

Estos resultados sugieren que efectivamente entre el platino y el renio hay una interacción electrónica y pueden estar formando una aleación. Cuando z aumenta el platino se desplaza a posiciones más cercanas al estado reducido sin llegar a este y el renio, se traslada hacia las posiciones normalmente asignadas a su máximo estado de oxidación.

Radiación Ag $L\alpha$ Como ya se mencionó la energía de esta radiación es mayor a la convencional, lo cual permite obtener espectros en un rango más amplio. En la Figura 1.21 se muestra el espectro general del catalizador Pt(0.5)(0.9).

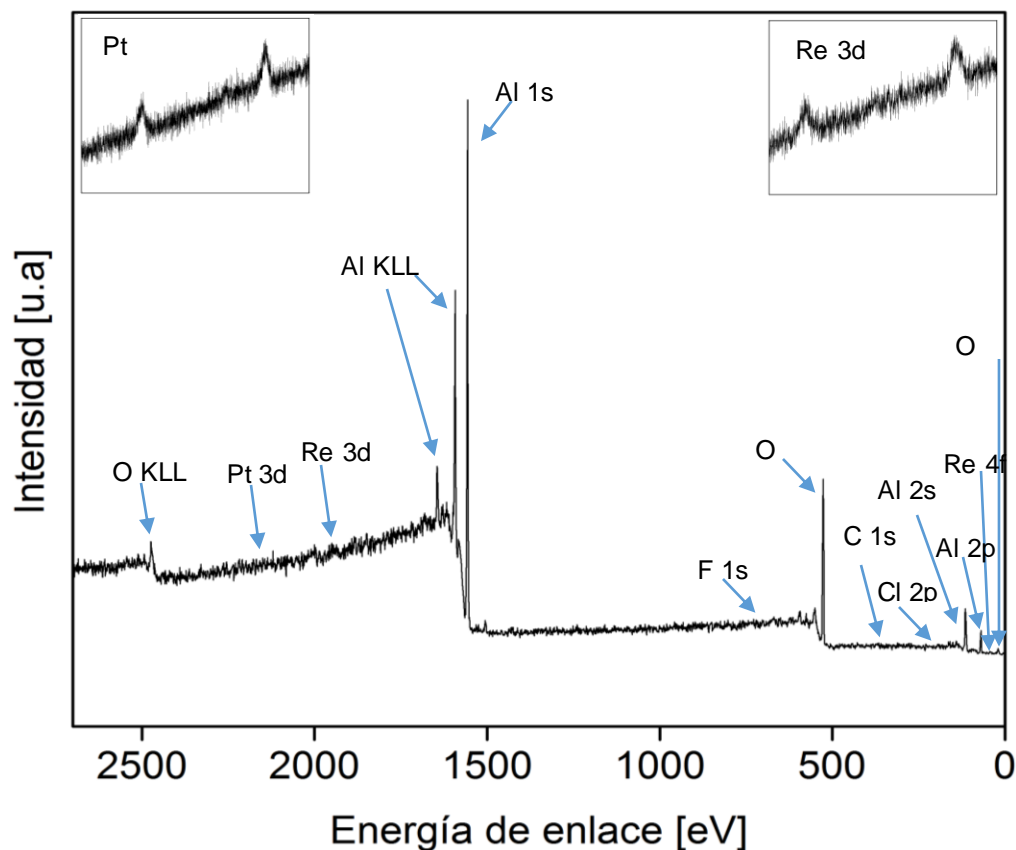


Figura 1.21. Espectro XPS general del catalizador Pt(0.5)(0.9)

De este espectro se destacan las nuevas señales obtenidas tales como: el Pt 3d que se esperaba estuviese completamente aislado, el Re 3d que resulta interesante para investigaciones futuras y el Al 1s que podría ser útil para estudiar materiales como aluminosilicatos.

Cuantificación elemental Una limitante de la radiación Ag L α con respecto a las radiaciones convencionales (Al K α y Mg K α) es que no existen librerías con factores de respuesta (R.S.F) para cada uno de los elementos y esto dificulta realizar los cálculos de cuantificación elemental. Por esta razón en este trabajo se propone la siguiente expresión empírica para calcular los R.S.F:

$$\left(\frac{rA}{R.S.F}i\right)_{Al\ K\alpha} = \left(\frac{rA}{R.S.F}i\right)_{Ag\ L\alpha} \quad (1.7)$$

En donde, rA es el área sin procesar de los espectros obtenidos, R.S.F los factores de sensibilidad, i es cada uno de los elementos presentes en la muestra.

Tabla 1.3. Resultados de R.S.F y porcentaje atómico para la radiación Ag L α del catalizador Pt(0.5)(1.2).

Elemento	R.S.F Al K α	R.S.F Ag L α	%At Al K α	%At Ag L α	%Error %At
C	1	0.02	8.07	8.38	3.70
O	2.77	0.14	54.76	51.25	6.85
Al	0.78	0.05	35.44	38.83	8.73
F	4.02	0.19	0.76	0.66	15.15
Pt	19.08	4.23	0.05	0.11	54.55
Cl	2.34	0.1	0.73	0.78	6.41
Re	11.69	0.51	0.19	0.21	9.52

En la Tabla 1.3 se muestran los resultados de los R.S.F de la radiación Ag L α y los porcentajes atómicos obtenidos para el catalizador Pt (0.5)(1.2). Para realizar estos cálculos, las áreas sin procesar fueron tomadas de las mismas señales en las dos radiaciones, es decir, C 1s, O 1s, Al 2s, F 1s, Cl 2p y Re 4f. Con el platino no fue posible grabar el Pt 4d con la radiación Ag L α , ya que esta resulta ser una señal

muy débil. Por tanto, el apareamiento del platino se hizo con Pt 4d de radiación Al $K\alpha$ y Pt 3d Ag $L\alpha$. En consecuencia, el error presentado en el porcentaje atómico en los elementos es relativamente bajo excepto el platino. En el Anexo F se encuentra la cuantificación de todos los catalizadores.

En la Figura 1.22 se presenta la variación de los R.S.F calculados con la expresión empírica. Se observa que la variación de estos valores está siempre presente en todos los elementos, idealmente deberían ser constantes, por tanto, esta expresión no es adecuada para calcular estos valores.

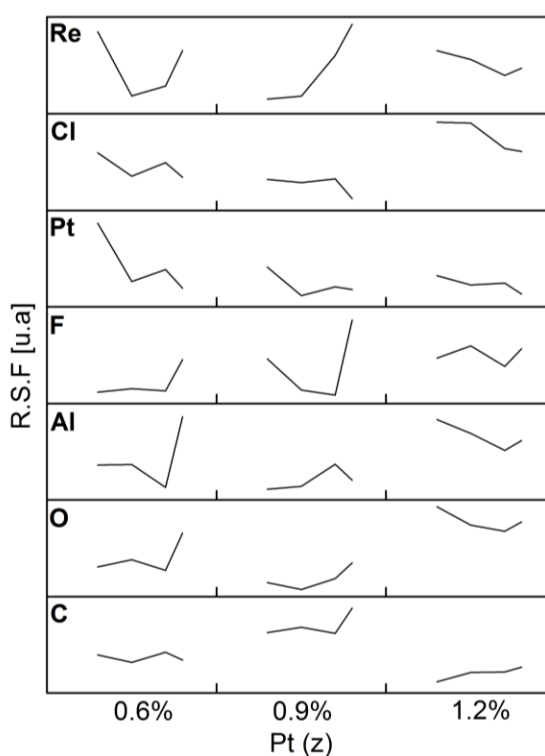


Figura 1.22. Distribución de los R.S.F calculados para los catalizadores Pt-Re preparados.

Estado electrónico o especiación química La especiación química obtenida mediante el procesamiento de los espectros en alta resolución grabados con la radiación Ag $L\alpha$, corresponden a las mismas especies encontradas con la radiación Al $K\alpha$, ya que las regiones analizadas son las mismas a excepción del platino.

Para determinar si la especie química del platino corresponde a la misma encontrada con la radiación Al K α , se presenta la Figura 1.23.

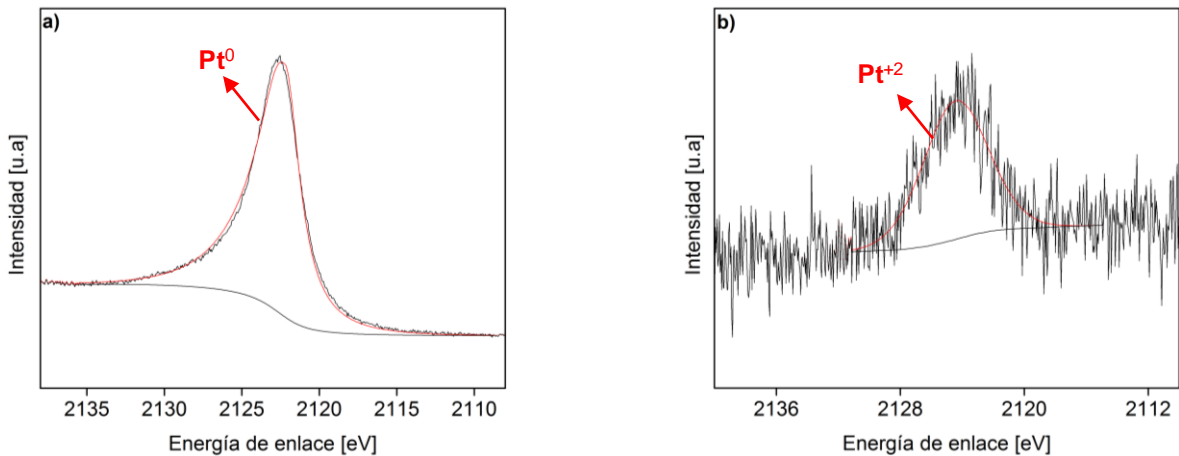


Figura 1.23. Espectro XPS en alta resolución de la región Pt 3d_{5/2}. a) filme de platino y b) catalizador Pt(0.5)(1.2).

En la Figura 1.23a se muestra el espectro XPS de la región Pt 3d_{5/2} de un filme de platino puro que se utilizó con el fin de tener una referencia de la energía de enlace en la que aparece el platino metálico. Este pico se centra en 2122.2 eV y efectivamente corresponde al Pt⁰. La Figura 1.23b presenta el espectro Pt 3d_{5/2} grabado del catalizador Pt(0.5)(1.2) y se centra en 2124.2eV, es decir, 2eV más que el Pt⁰. Haciendo una revisión exhaustiva de las energías de enlace de las regiones Pt 4f y Pt 4d en las bases de datos [30], [37] se encontró que el Pt⁰ y el Pt⁺² unido a cloro están a una distancia de 2eV (+/-0.4eV). Por tanto, esto reafirma que el platino de los catalizadores preparados en este trabajo está en estado de oxidación +2.

Análisis de la evolución del estado del Pt y el Re antes y después de las reacciones

La Tabla 1.4 muestra la cuantificación elemental del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado. En esta se evidencia el aumento del carbono en el catalizador gastado (coque) en detrimento por ejemplo de la concentración de platino y aluminio. Es posible que el coque se esté depositando mayormente en el aluminio. La concentración de cloro disminuyó durante la reducción, es posible que el flujo de H₂ y el tratamiento térmico hayan eliminado algunas de las partículas de cloro, esto mismo sucedió con el flúor.

Tabla 1.4. Cuantificación elemental del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado.

Catalizador	% molar						
	carbono	oxígeno	aluminio	platino	cloro	renio	flúor
Fresco	4.64	54.67	38.66	0.09	0.94	0.16	0.85
Reducido	4.23	55.47	38.66	0.1	0.66	0.16	0.72
Gastado	6.65	54.54	36.92	0.06	0.71	0.15	0.97

La Figura 1.24 presenta los espectros XPS de alta resolución de la señal Pt 4d del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, después de reducirlo y gastado.

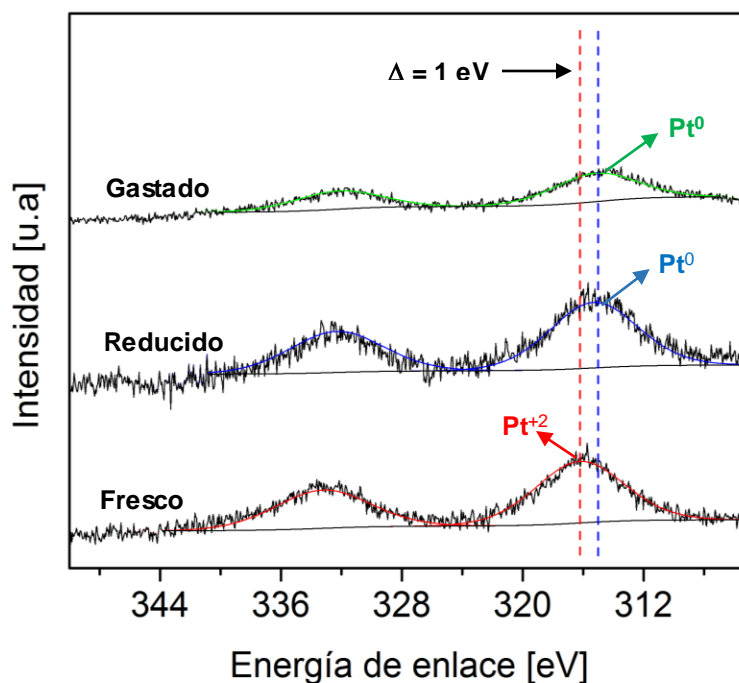


Figura 1.24. Espectro XPS de la señal Pt 4d del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado.

Como se había descrito anteriormente, el Pt 4d del catalizador fresco muestra el doblete Pt 4d_{5/2} y Pt 4d_{3/2} centrados en 316.2 y 333.2 eV, respectivamente. También se observó una pérdida de intensidad en la señal del Pt 4d, esto se debe a que en la superficie hay acumulación de carbono debida a los hidrocarburos presentes en la reacción y en consecuencia la concentración de coque aumenta como se evidenció en la Tabla 1.4.

La especie química que se asigna a esta energía de enlace es el Pt^{+2} [30]. En el catalizador reducido se puede apreciar el desplazamiento químico de 1 eV del doblete del Pt 4d hacia menores energías de enlace. Debido a este desplazamiento el platino se reduce completamente ya que el Pt 4d_{5/2} se centró en 315.2 eV, energía que corresponde a la especie Pt^0 [42]. El catalizador gastado presenta el mismo corrimiento químico que el reducido, de hecho, la posición del Pt 4d_{5/2} es la misma (315.2 eV). Esto indica que el estado de oxidación del platino no se vio afectado por la reacción.

Los espectros en alta resolución de la región Re 4f en las diferentes etapas del catalizador son presentados en la Figura 1.25.

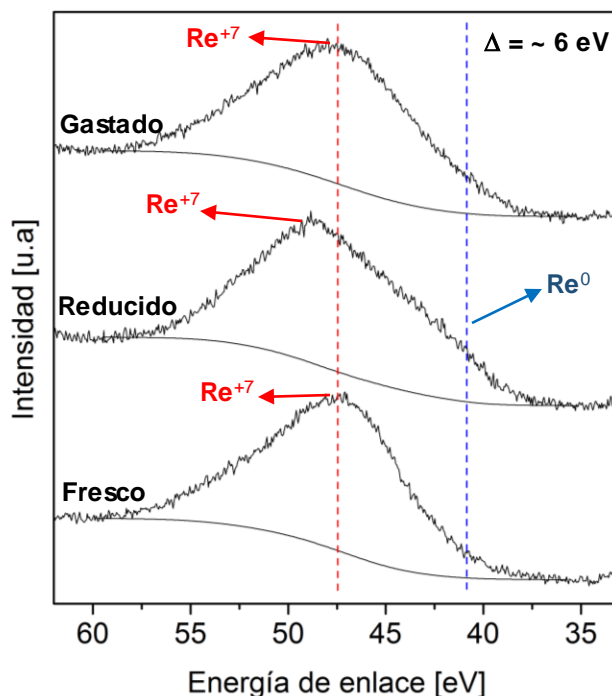


Figura 1.25. Espectro XPS de la señal Re 4f del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado

Al igual que en la Figura 1.18f el catalizador fresco exhibe un espectro ancho y poco intenso. La energía de enlace está centrada en 47 eV y corresponde al estado de oxidación Re^{+7} . Para el catalizador reducido se evidencia un ensanchamiento en la señal. Sin embargo, no hay un desplazamiento total de esta. Esto indica que el renio

está parcialmente reducido. En la posición en la que se encuentra el cambio de concavidad sugiere la existencia de la especie Re^0 [30]. Kirilin *et al.* [14] realizaron experimentos de reducción y encontraron que para este tipo de materiales predomina el estado de oxidación Re^{+4} , ya que la señal del $\text{Re}4f_{7/2}$ se centra alrededor de 42.4 eV. Sin embargo, estos autores preparan catalizadores que superan ampliamente las concentraciones utilizadas en la industria. Además, es evidente que el centro de la señal sufrió un corrimiento hacia energía de enlace más altas, es decir, hacia estados de oxidación mayores, por tanto, gran parte del renio permanece en estado Re^{+7} . El catalizador gastado pierde el ensanchamiento y el cambio de concavidad, en consecuencia, el renio se oxidó y perdió su estado metálico. Estos resultados sugieren que el renio durante la reacción le dona electrones al platino y así este permanece mayor tiempo en su estado metálico.

También se observa que el renio se está desplazando en sentido contrario al platino. Esto reafirma la existencia de una interacción electrónica y es muy probable que se forme una aleación debido a la condición de donador de electrones del renio. Además, es lógico que esto ocurra ya que la electronegatividad del platino es mayor que la del renio, 2.28 y 1.9, respectivamente.

1.4 Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, se demuestra que los metales agregados al soporte se depositan al interior de los poros. De acuerdo con la quimisorción, la introducción de renio al sistema genera la disminución de la dispersión de los metales. Las señales alternativas de XPS permitieron realizar el análisis y comprender el estado químico superficial de los catalizadores, lo cual es un avance significativo ya que debido a la superposición de señales no había sido posible cuantificar e identificar las especies químicas que se están formando en estos. Se dio un primer paso en el uso de una fuente de radiación no convencional para el análisis XPS de los catalizadores de reformado catalítico de nafta, demostrando la utilidad y la posibilidad de explotar esta tecnología en materiales que tengan problemas de solapamiento de señales como los estudiados en este

trabajo. Con la variación de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino se evidenció que entre el platino y el renio hay una interacción electrónica y en consecuencia se puede estar formando una aleación entre estos dos metales. También se demostró que, en las condiciones de reducción del reformado, todo el platino y una fracción del renio se reducen al estado metálico, quedando buena parte del renio en estado oxidado. Esto se sugiere que durante la reacción el renio le dona electrones al platino para que este permanezca en estado metálico.

Referencias

- [1] H.E. Klusdahl, "Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst," USA Patent No. 3415737, 1968.
- [2] J. M. Grau and J. M. Parera, "Naphtha Reforming Capacity of Catalysts with Different Metallic Functions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1596–1600, 1989.
- [3] G. D. Zakumbaeva, T. V. Van, A. I. Lyashenko, and R. I. Egizbaeva, "Catalytic reforming n-octane on pt-re/al₂O₃catalysts promoted by different additives," *Catal. Today*, vol. 65, no. 2–4, pp. 191–194, 2001.
- [4] N. Viswanadham, R. Kamble, A. Sharma, M. Kumar, and A. K. Saxena, "Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 74–79, 2008.
- [5] H. C. Yao and M. Shelef, "Surface interactions in the system Re/ γ -Al₂O₃," *J. Catal.*, vol. 44, no. 3, pp. 392–403, 1976.
- [6] R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, "The Influence of Pretreatment on the Metal Function of a Commercial Pt–Re/Al₂O₃Catalyst," *J. Catal.*, vol. 174, no. 2, pp. 119–129, Mar. 1998.
- [7] C. L. Pieck, M. B. González, and J. M. Parera, "Total metallic dispersion of sulfided Pt-Re/Al₂O₃naphtha reforming catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol.

205, no. 1–2, pp. 305–312, 2001.

- [8] C. L. Pieck *et al.*, “Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts,” *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 637–642, 2005.
- [9] L. S. Carvalho, K. C. S. Conceição, V. A. Mazzieri, P. Reyes, C. L. Pieck, and M. D. C. Rangel, “Pt-Re-Ge/Al₂O₃ catalysts for n-octane reforming: Influence of the order of addition of the metal precursors,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 419–420, pp. 156–163, 2012.
- [10] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera, and C. L. Pieck, “Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 161–168, 2009.
- [11] V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, and A. Centeno, “Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts,” *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 186–195, 2010.
- [12] Y.-X. Li, J. M. Stencel, and B. H. Davis, “XPS Studies of Pt-Sn Naphta Reforming Catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 64, pp. 71–81, 1990.
- [13] P. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzenberg, and W. M. H. Sachtler, “The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts,” *J. Catal.*, vol. 63, no. 1, pp. 112–118, 1980.
- [14] P. S. Kirlin, B. R. Strohmeier, and B. C. Gates, “The effect of carbon on the reducibility of rhenium in PtRe Al₂O₃ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 98, no. 2, pp. 308–316, 1986.
- [15] W. T. Tysoe, F. Zaera, and G. A. Somorjai, “An XPS study of the oxidation and reduction of the rhenium-platinum system under atmospheric conditions,” *Surf. Sci.*, vol. 200, no. 1, pp. 1–14, 1988.

- [16] A. R. Sethuraman and B. H. Davis, "The state of platinum in Pt-Al₂O₃ catalysts containing high chloride loading," *Catal. Letters*, vol. 18, pp. 401–407, 1993.
- [17] J. Z. Shyu and K. Otto, "Identification of platinum phases on γ -alumina by XPS," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 246–252, 1988.
- [18] K. P. de Jong, Ed., *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [19] K. Yates and R. H. West, "Monochromatized Ag L α X-rays as a source for higher energy XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 5, no. 4, pp. 133–138, Aug. 1983.
- [20] R. Smart, S. McIntyre, and I. Bello, "X - ray Photoelectron Spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 86, 2011.
- [21] A. V. Kalinkin, M. Y. Smirnov, A. I. Nizovskii, and V. I. Bukhtiyarov, "X-ray photoelectron spectra of platinum compounds excited with monochromatic AgL α irradiation," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 177, no. 1, pp. 15–18, 2010.
- [22] R. M. Mironenko *et al.*, "Effect of γ -Al₂O₃ hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 469, pp. 472–482, 2014.
- [23] J. Barbier, C. L. Pieck, P. Marecot, C. A. Querini, and J. M. Parera, "Influence of PtRe interaction on activity and selectivity of reforming catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 133, no. 2, pp. 281–292, 1995.
- [24] V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, and J. M. Grau, "Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, no. 1, pp. 93–100, 2009.
- [25] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol, *Is the bet equation applicable to*

microporous adsorbents?, vol. 160. Elsevier B.V., 2007.

- [26] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [27] K. S. W. Sing *et al.*, "International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis-Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [28] C.D. Wagner, *et al.* *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Corporation. 1979.
- [29] Moulder *et al.* *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc. 1995.
- [30] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell. "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database". <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. 2012.
- [31] P. G. Rouxhet and M. J. Genet, "XPS analysis of bio-organic systems," *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 12, pp. 1453–1470, 2011.
- [32] Casa Software Ltd., "CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, <http://www.casaxps.com>" 2016.
- [33] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [34] L. Vradman, M. V. Landau, D. Kantorovich, Y. Kolytyn, and A. Gedanken, "Evaluation of metal oxide phase assembling mode inside the nanotubular pores of mesostructured silica," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 307–318, 2005.

- [35] I. D. Mora-Vergara, L. Hernández Moscoso, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, and V. G. Baldovino-Medrano, "Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium," *Catal. Today*, vol. 302, no. December 2016, pp. 125–135, 2018.
- [36] J. R. Restrepo-Garcia, V. G. Baldovino-Medrano, and S. A. Giraldo, "Improving the selectivity in hydrocracking of phenanthrene over mesoporous Al-SBA-15 based Fe-W catalysts by enhancing mesoporosity and acidity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 510, pp. 98–109, 2016.
- [37] R. Benoit, Y. Durand, B. Narjoux, G. Quintana and Y. Georges <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>. 2014.
- [38] S. D. Jackson *et al.*, "Supported metal catalysts: Preparation, characterization, and function. i. Preparation and physical characterization of platinum catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 139, no. 1. pp. 191–206, 1993.
- [39] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Völter, "Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt γ -Al₂O₃ catalysts. I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum," *J. Catal.*, vol. 81, no. 1, pp. 8–16, 1983.
- [40] R. Burch, "Oxidation State of Rhenium and Its Role in Platinum-Rhenium Reforming Catalysts.," *Platin. Met. Rev.*, vol. 22, no. 2, pp. 57–60, 1978.
- [41] B. D. McNicol, "The reducibility of rhenium in re on γ -alumina and ptre on γ -alumina catalysts," *J. Catal.*, vol. 46, no. 3, pp. 438–440, 1977.
- [42] G. Schön, "High resolution Auger electron spectroscopy of metallic copper," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 1, no. 4, pp. 377–387, 1972.

CAPITULO 2

Reactividad de catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ en reformado catalítico: en búsqueda de una menor temperatura de reacción

Resumen

El reformado de n-heptano sobre catalizadores bimetálicos Pt-Re fue estudiado. La función metálica se soportó sobre γ -Al₂O₃. Las variables de entrada a estudiar son la cantidad total de metales en el catalizador (% Metales (Pt+Re)) y la fracción molar de platino (z). Los resultados muestran que la variable más determinante en el desempeño catalítico es la fracción molar de platino, al aumentar z la conversión y los rendimientos fueron mayores. Se estableció la sinergia entre el platino y el renio en función de la conversión de n-heptano. Una vez alcanzado el equilibrio en la reacción se encontraron tres catalizadores en una zona de isoconversión máxima en la cual se obtuvieron los mejores rendimientos hacia tolueno. El catalizador que tuvo mayor rendimiento hacia tolueno fue el Pt(0.8)Re(0.2) con una carga metálica total de 1.2 %p/p. Este catalizador se sometió a ensayos catalíticos en busca de reducir la temperatura de reacción en el reformado. Los resultados mostraron que es posible utilizar este catalizador a una temperatura más baja que la convencional sin sacrificar el desempeño catalítico en el reformado de n-heptano.

2.1 Introducción

El reformado catalítico en la industria de refinado de petróleo tiene como objetivo mejorar el índice de octano (octanaje) de la nafta y en la industria petroquímica la obtención de compuesto aromáticos, como el benceno y tolueno [1,2].

Antiguamente, para el reformado se utilizaban catalizadores de óxidos de molibdeno o cromo soportados en alúmina. En 1949, se introdujo el uso de Pt/ γ -Al₂O₃ [3]. Para reducir la formación de coque sobre el catalizador, se utilizaban altas presiones de hidrógeno, lo cual no es favorable termodinámicamente [4]. Debido a esto, se

empezó a considerar la adición de un segundo metal al catalizador. En 1968, se patentó el primer catalizador bimetalico con la adición de renio [5]. Este metal contribuyó a la reducción de la desactivación del catalizador y al mejoramiento en las propiedades catalíticas; específicamente, se logró un incremento de la selectividad hacia compuestos aromáticos [6]. En consecuencia, los catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ (Pt-Re) son los más utilizados actualmente en los procesos de reformado.

Para tener un entendimiento de las razones detrás del comportamiento de los catalizadores Pt-Re en el proceso, se realizan ensayos catalíticos con moléculas modelo representativas de la carga real tales como: el n-pentano, ciclopentano, ciclohexano y n-heptano. El n-heptano ha sido ampliamente utilizado para este tipo de ensayos, debido a que según la definición del índice de octano éste toma el valor de 0 [2] y uno de los productos deseados de esta reacción; el tolueno, posee un valor de RON igual a 124 [7]. Los ensayos catalíticos con n-heptano comúnmente se realizan a presión atmosférica y temperaturas entre 450 - 500 °C [8–11].

Este capítulo tiene como propósito estudiar el efecto de la carga total de metales y la variación de las proporciones de platino y renio sobre la actividad catalítica en una reacción modelo de reformado a condiciones relevantes para la industria.

Para el desarrollo de este capítulo se llevaron a cabo ensayos catalíticos con n-heptano a condiciones relevantes para la industria, en los que se estudiaron el desempeño catalítico representado por la conversión de n-heptano y el rendimiento hacia productos tales como: tolueno, 3-metilhexano e isoheptano. Con los resultados obtenidos se propuso un esquema de reacción del n-heptano. También se estudió la existencia de efectos sinérgicos entre los metales que constituyen el catalizador. Finalmente, se seleccionó el catalizador preparado (Pt(0.8)(1.2)) que mejor desempeño catalítico presentó; se probó a diferentes temperaturas (450, 468 y 486°C) y se comparó con un catalizador comercial.

En el capítulo anterior se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. De los resultados obtenidos, aquellos que pueden inferir de manera significativa a la actividad catalítica son la dispersión de los metales en el soporte, que fue mayor a medida que aumentaron la cantidad de metales y la fracción molar de platino. El tamaño de partícula metálica que se hizo menor con el incremento de las dos variables de entrada y la cuantificación elemental de la fase metálica de los catalizadores.

2.2 Experimentación

2.2.1 Evaluación catalítica El desempeño de los catalizadores preparados en el capítulo 1 fue probado en la reacción de reformado de n-heptano. En adición, se prepararon catalizadores monometálicos de platino (1 %p/p) y renio (1 %p/p), respectivamente, para usarlos como referencia durante el análisis de los resultados. Entre los catalizadores probados, se seleccionó aquel con el mejor desempeño catalítico (conversión y rendimiento) y se comparó con un catalizador comercial.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo de acero inoxidable. Los catalizadores fueron reducidos in-situ antes de los ensayos catalíticos. El reactor fue cargado con ca. 0.937 g de catalizador fresco. Se hizo un secado del catalizador a 100 °C bajo un flujo de N₂ (Cryogas, 99.999%) de 100 ml/min durante 1 h. Luego, se hizo una reducción en flujo de H₂ (Cryogas, 99.999%) de 60 ml/min a 500 °C por 4 h; de acuerdo, con procedimiento reportados en la literatura [8]. Posteriormente, los catalizadores se sometieron a una pasivación bajo atmósfera sulfurante utilizando una mezcla líquida compuesta por 50 %p/p n-heptano (J.T. Baker, ≥99%), 50% p/p n-pentano (Panreac, 98%) 0.2 %p/p dimetildisulfuro (Merck, ≥99%) a 370 °C durante 1.5 h [12]. La composición de la carga de reacción fue 50 %p/p n-heptano como molécula modelo y 50% p/p n-pentano como solvente. Las condiciones de reacción fueron: flujo de carga 20 ml/h, 20 bar, 486 °C, relación H₂/flujo de carga 6 (mol/mol) y velocidad espacial (WHSV) 7.3 h⁻¹ con respecto al n-heptano. Las condiciones anteriores son las utilizadas en

la industria colombiana y fueron suministradas por el ICP (Instituto Colombiano del Petróleo).

Los productos líquidos fueron recogidos cada hora y posteriormente se agregaba alrededor de 2 %p/p de dodecano (Merck, $\geq 99\%$) como estándar externo de cromatografía. Los ensayos catalíticos se realizaron hasta alcanzar el estado estable, es decir, que la conversión no cambia en función del tiempo. Los productos condensables se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 (desconectado) equipado con una columna HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 μm) y un detector FID (Detector de ionización de llama).

La identificación de los productos se realizó mediante análisis GC-MS y se compararon los tiempos de retención obtenidos (Anexo G). Este análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 Plus equipado con un detector selectivo de masas (MSD) Agilent Technologies 5975. La separación de los compuestos se realizó en una columna HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 μm) con Helio (Cryogas, 99.999%) como gas de arrastre. Los espectros de masas fueron obtenidos por impacto de electrones con una energía promedio de 70eV. La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los patrones de fragmentación representados en los espectros de masas con los encontrados en la base de datos W.8 AMHS incluida en el programa Data Analysis Chemstation, Agilen Technologies del equipo.

Se calcularon los factores de respuesta del n-heptano, tolueno y n-hexano para realizar la cuantificación de los productos (Anexo H). A los isómeros del n-heptano les fue asignado el mismo factor de respuesta de este, debido a que no hay disponibilidad de estos reactivos puros para realizar las curvas de calibración.

Adicionalmente se realizaron tres ensayos catalíticos a tres temperaturas diferentes (450, 468 y 486 °C) con el catalizador que mejor desempeño catalítico tuvo y se comparó con un catalizador comercial.

También se realizó una prueba de estabilidad para uno de los catalizadores preparados elegido aleatoriamente (Pt(0.5)(0.9)), sometiéndolo a diferentes temperaturas. La reacción se realizó primero a 486°C hasta su estabilidad, luego a 450 °C, posteriormente a 468 °C y por último se repitió la primera temperatura para verificar que el catalizador no perdiera actividad (Figura 2.1). La prueba indica que los catalizadores son estables en el tiempo.

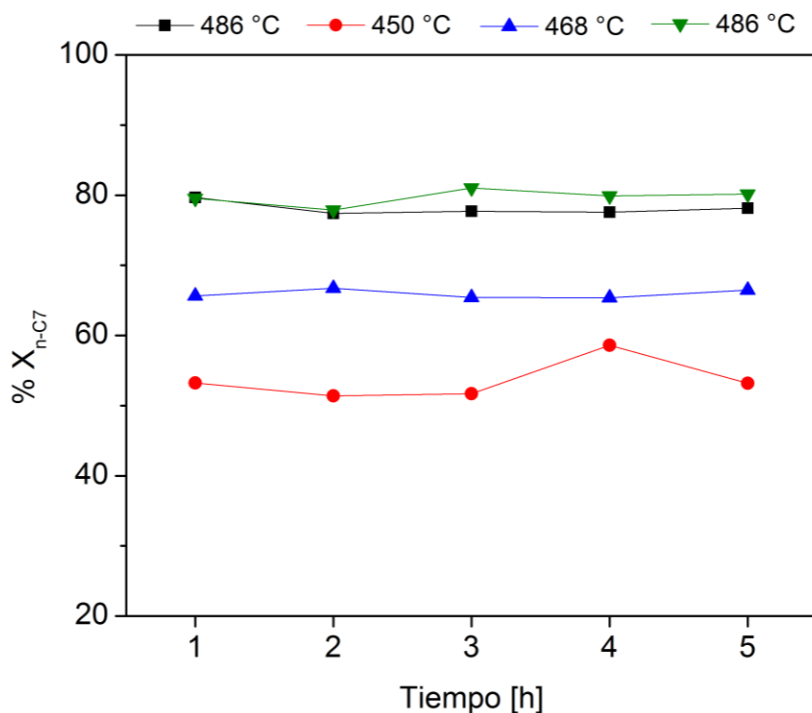


Figura 2.1. Conversión de n-heptano en prueba de estabilidad del catalizador Pt(0.5)(0.9) a tres temperaturas. 486 °C, 468 °C, 450 °C y 486 °C repetición.

2.2.2 Expresión de los resultados catalíticos Los resultados catalíticos fueron expresados en términos del porcentaje de conversión (%X) de n-heptano:

$$\%X_{n-C7} = \frac{n_{nC7}^0 - n_{nC7}^f}{n_{nC7}^0} * 100 \quad (2.1)$$

Donde, n^0 y n^f son las moles iniciales y finales de n-heptano (nC7), respectivamente.

Se definió también el rendimiento (%Y_i) hacia los productos obtenidos tales como: tolueno (Tol), 3-metilhexano (3MH) e isohexano (IsoC7) de la siguiente manera:

$$\%Y_i = \frac{n_i}{n_{nC7}^0} * 100 \quad (2.2)$$

Donde, n_i corresponde a las moles de Tol, 3MH o IsoC7 producidas.

El balance de masa se calculó a partir de la pérdida de masa de carbono (%C_{loss}) mediante la siguiente expresión:

$$\%C_{loss} = \frac{m_C^0 - m_C^f}{m_C^0} * 100 \quad (2.3)$$

Donde, m⁰ es la masa de carbono en el n-heptano en el alimento y m^f es la sumatoria de la masa de carbono de los productos de reacción y el n-heptano que no reaccionó.

2.3 Análisis y discusión de resultados

2.3.1 Efecto de las variables de entrada sobre la actividad catalítica

Conversión de n-heptano La Figura 2.2 muestra el efecto de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino sobre la conversión de n-heptano.

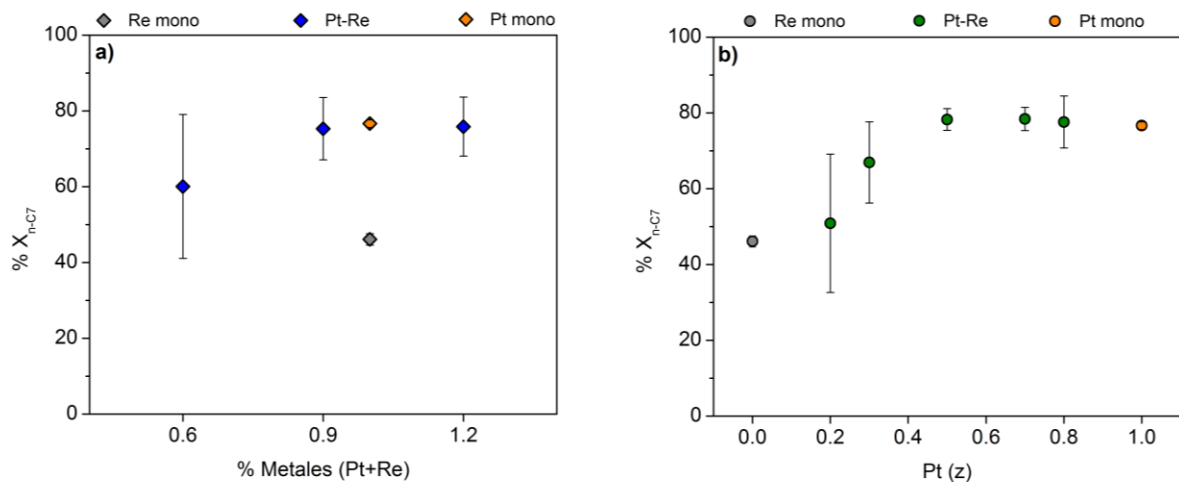


Figura 2.2. Efecto de las variables de entrada sobre la conversión de n-heptano. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

El aumento en la cantidad total de metales llevó a un incremento en la conversión de n-heptano (Figura 2.2a) hasta alcanzar el equilibrio. Este mismo comportamiento se evidencia al aumentar la fracción molar de platino (Figura 2.2b). La conversión en el equilibrio es alrededor de 80%. El equilibrio se alcanza cuando el contenido total de metales es mayor o igual a 0.9%p/p y la fracción molar de platino es mayor o igual a 0.5. Considerando la composición molar de la fase bimetalica, se observó que el catalizador monometálico de renio tuvo una conversión 39.84% menor que la del platino monometálico. También, se evidencia que el catalizador monometálico de platino alcanzó menor conversión en comparación con varios de los bimetalicos, esto se debe a que hay una posible sinergia entre los metales que constituyen el catalizador.

Rendimientos hacia los diferentes productos de reacción

Rendimiento hacia Tolueno (Y_{Tot}) El rendimiento hacia tolueno en función de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino se presenta en la Figura 2.3.

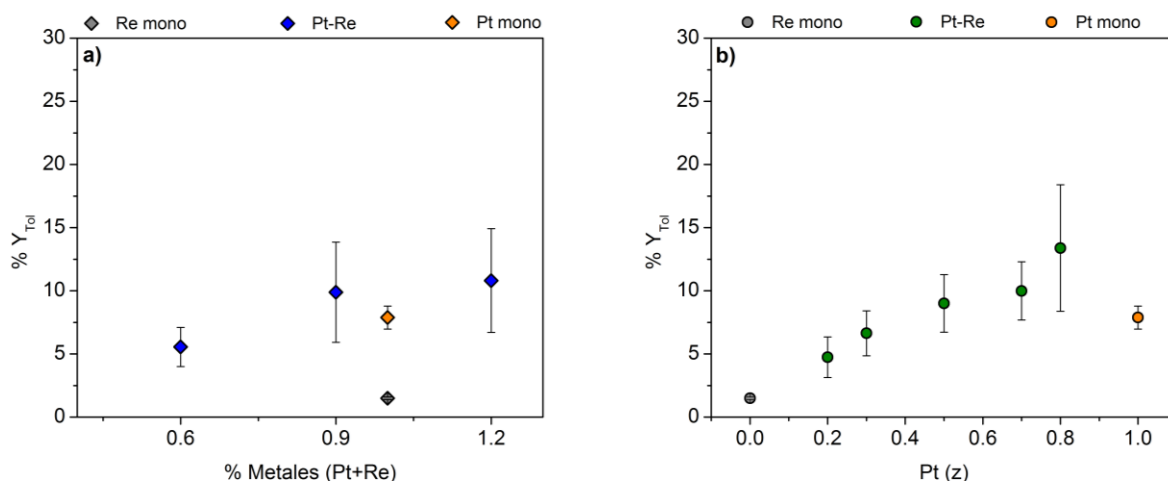


Figura 2.3. Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de tolueno. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

Se observa que el incremento de la cantidad total de metales favorece la producción de tolueno ya que el rendimiento aumenta (Figura 2.3a). Asimismo, al aumentar la fracción molar de platino el rendimiento de tolueno crece de forma casi lineal (Figura 2.3b). Comparando los catalizadores Pt-Re con los monometálicos, se evidencia un

posible efecto sinérgico entre los metales, ya que se alcanzan rendimientos mayores hacia tolueno con los catalizadores bimetálicos. Contrastando el efecto de la cantidad total de metales con la fracción molar de platino sobre el rendimiento hacia tolueno, es claro que z tiene un rol más preponderante que la cantidad total de metales.

Rendimiento hacia 3-metilhexano (Y_{3MH}) La producción de isómeros de n-heptano en esta reacción es importante debido a que poseen mejor índice de octano que el n-heptano [7].

La Figura 2.4 presenta el comportamiento del rendimiento hacia 3-metilhexano con respecto a la cantidad total de metales y la fracción molar de platino.

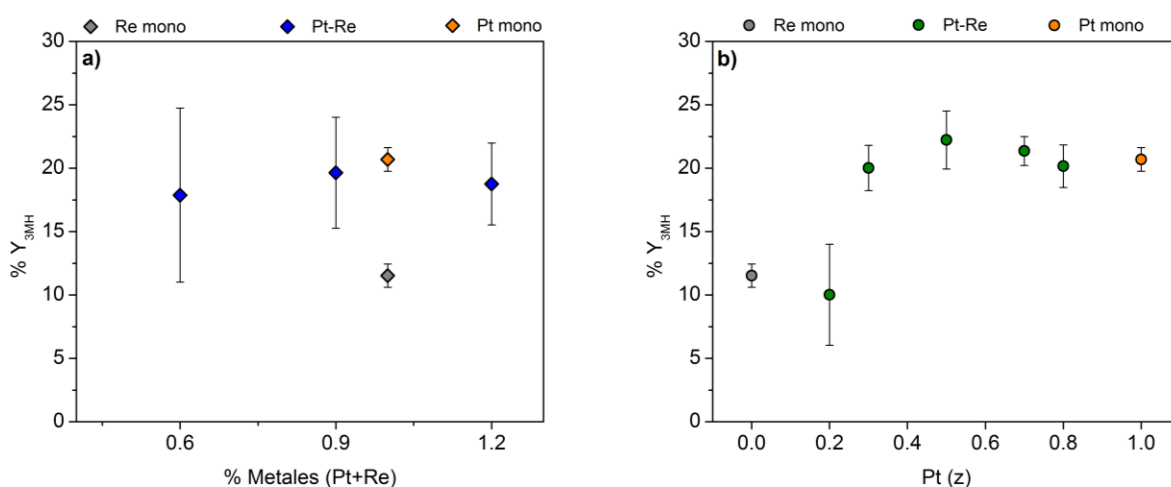


Figura 2.4. Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de 3-metilhexano. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

Observando la Figura 2.4a, se evidencia que el rendimiento hacia 3MH permanece constante a pesar que la cantidad total de metales varía. Por otra parte, la fracción molar de platino si afecta el rendimiento hacia 3MH (Figura 2.4b), ya que, al aumentar z , Y_{3MH} aumenta hasta alcanzar el equilibrio con $z \geq 0.5$. También es evidente que el catalizador de platino monometálico posee mayor actividad catalítica que su contraparte de renio.

Rendimiento hacia Isoheptano (Y_{IsoC7}) El efecto de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino sobre el rendimiento hacia Isoheptano se muestra en la Figura 2.5.

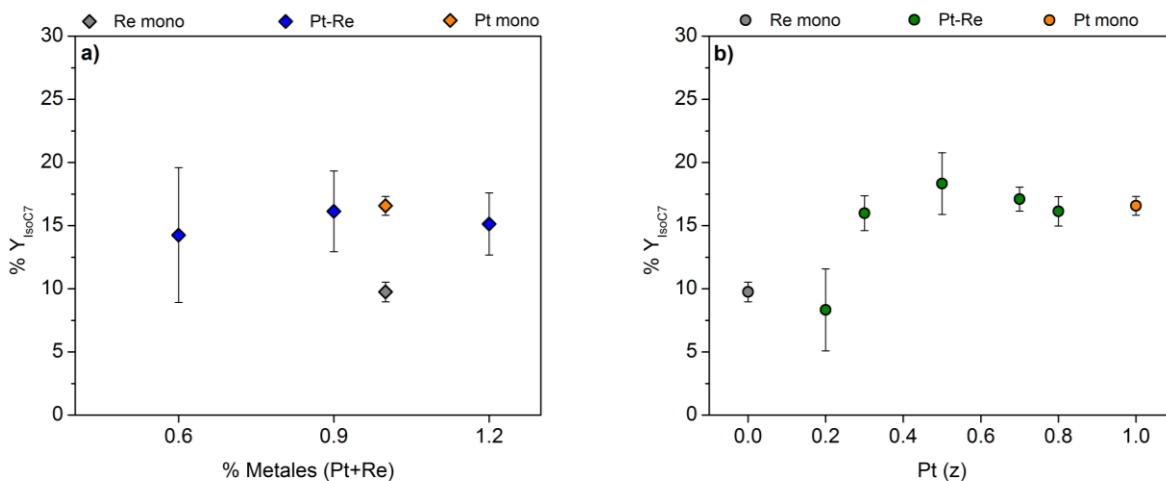


Figura 2.5. Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de Isoheptano. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

La Figura 2.5a exhibe el mismo comportamiento mostrado en la Figura 2.4a, al variar la cantidad total de metales el rendimiento hacia isoheptano permanece constante. Asimismo, la Figura 2.5b muestra la misma tendencia que la Figura 2.4b, cuando se aumenta la fracción molar de platino el rendimiento hacia IsoC7 aumenta hasta alcanzar el equilibrio con $z \geq 0.5$.

Los resultados obtenidos se resumen de la siguiente manera: el rendimiento hacia tolueno aumenta con el incremento de la cantidad de metales y de la fracción molar de platino. El rendimiento de isómeros de n-heptano permanece constante al aumentar la cantidad total de metales y aumenta con el incremento de la fracción molar de platino hasta alcanzar el equilibrio. De lo anterior se puede concluir que la actividad catalítica depende en mayor medida de la fracción molar de platino. Debido a que los isómeros del n-heptano presentan un comportamiento estable el siguiente análisis se centra en el tolueno.

La Figura 2.6 presenta el rendimiento de tolueno en función de la conversión de n-heptano.

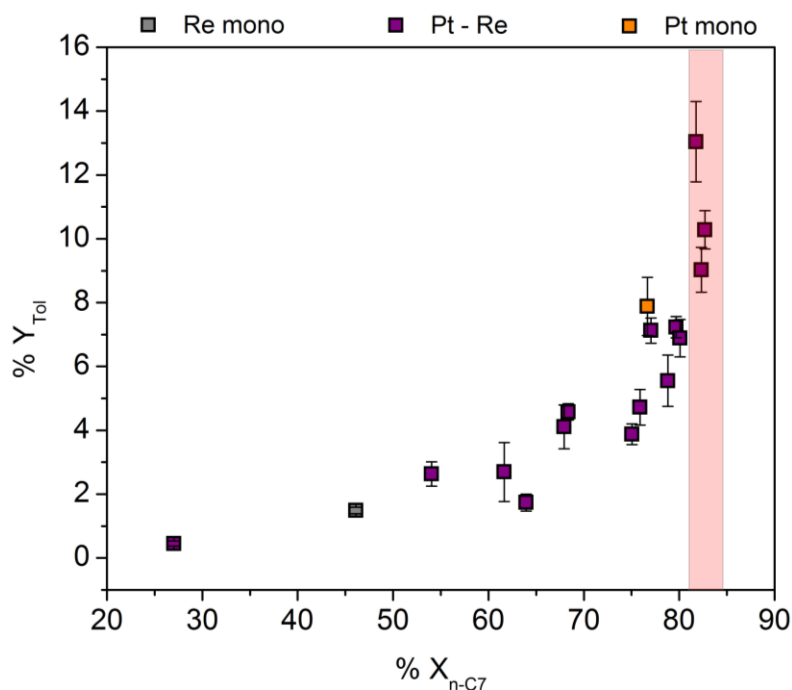


Figura 2.6. Rendimiento de tolueno en función de la conversión de n-heptano

En esta figura se evidencia que el rendimiento de tolueno se maximiza una vez que se alcanza el equilibrio en la conversión. La sección sombreada en rojo corresponde a la zona de mayor isoconversión, allí se encuentran tres catalizadores y entre estos el que presenta mayor rendimiento hacia tolueno es el Pt(0.8)(1.2).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que el rendimiento hacia tolueno es menor a los obtenidos por los isómeros de n-heptano aquí presentados (3MH e IsoC7). Esto se debe a dos aspectos: (i) el tolueno es el último producto en una serie de reacciones que ocurren durante los ensayos catalíticos y los isómeros de n-heptano son productos intermedios y (ii) la reacción de isomerización ocurre más rápido que la deshidrociclación [7,13].

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente y de acuerdo a la evolución de los productos obtenidos e identificados mediante cromatografía de gases acoplada a

espectrometría de masas se propone el siguiente esquema de reacción (Figura 2.7). Al comparar este esquema de reacción con el propuesto por Samia *et al.* [14] se evidencia que la ruta que siguen los catalizadores preparados en este trabajo es la de isomerización.

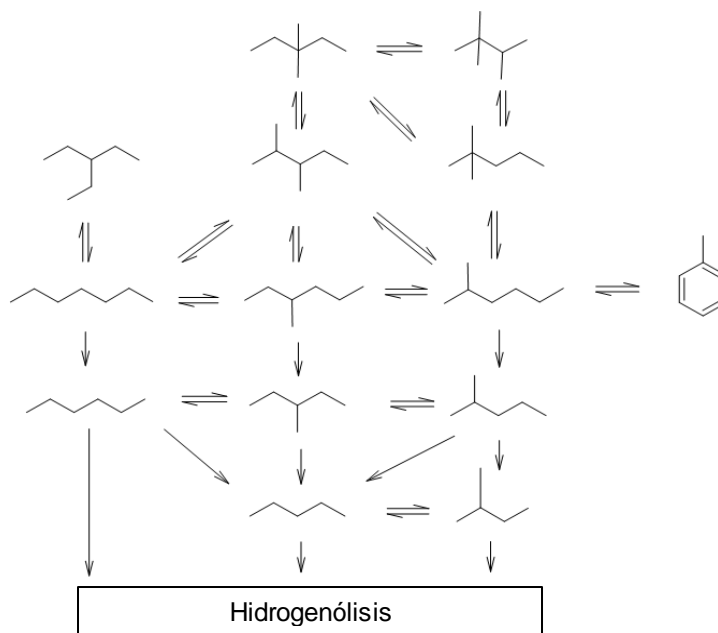


Figura 2.7. Esquema de reacción de reformado de n-heptano

Las reacciones que están ocurriendo según la Figura 2.7 son isomerización, hidrogenólisis y deshidrociclación. La isomerización de alcanos con más de 6 carbonos es una reacción insensible a la estructura del sitio activo [15–17], esto quiere decir que la reacción depende únicamente de la cantidad de fase activa sin importar por ejemplo el tamaño de las nanopartículas. El tolueno se produce a partir de la deshidrociclación de n-heptano. Esta es una reacción sensible a la estructura del sitio activo [17,18], ya que la actividad catalítica está ligada al tamaño de partícula metálica, entre más pequeñas sean las nanopartículas el rendimiento será mayor. Esto se ilustra en la Figura 2.8.

La hidrogenólisis es una reacción altamente sensible a la estructura del sitio activo [18], sin embargo, en este trabajo no es posible ilustrar gráficamente este

comportamiento, debido a que los productos generados por esta reacción no fueron cuantificados.

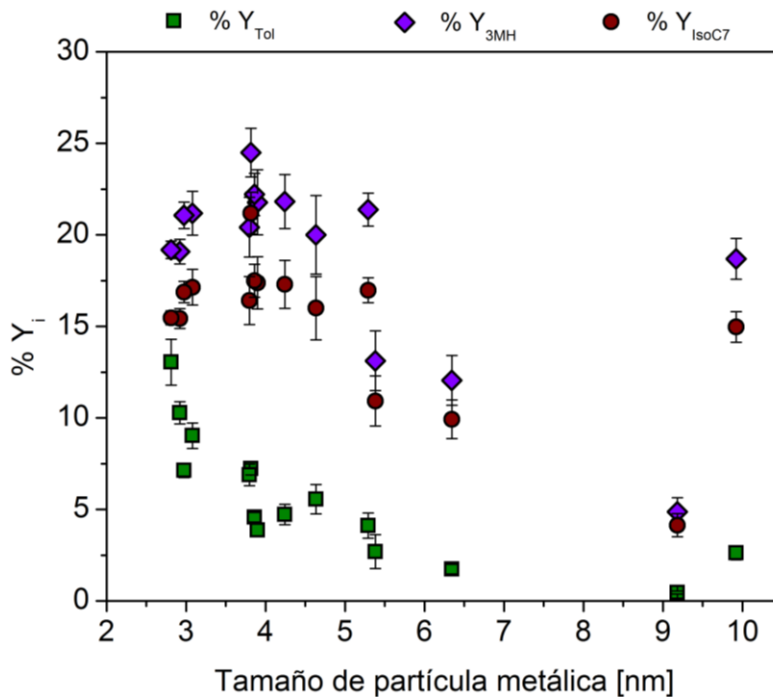


Figura 2.8. Rendimientos en función del tamaño de partícula

2.3.2 Balance de pérdida de carbono El análisis GC-MS hecho a los productos condensados obtenidos a partir de los diferentes ensayos catalíticos de los catalizadores Pt(0.7)(0.9), Pt(0.8)(0.9), Pt(0.5)(1.2) y Pt(0.8)(1.2) reveló la presencia de productos de craqueo como: n-butano, isobutano y propano. Sin embargo, estos productos no compensaron las pérdidas de carbono observadas. Esto hace suponer la formación de compuestos más livianos que saldrían en la corriente gaseosa del reactor y en consecuencia no se pueden identificar ni cuantificar con las herramientas de caracterización utilizadas en este trabajo. La Figura 2.9 muestra la pérdida de carbono en función de los catalizadores preparados, allí se observa que al aumentar la fracción nominal de platino el %Closs es menor, esto sugiere que los catalizadores con mayor concentración de platino producen menos craqueo.

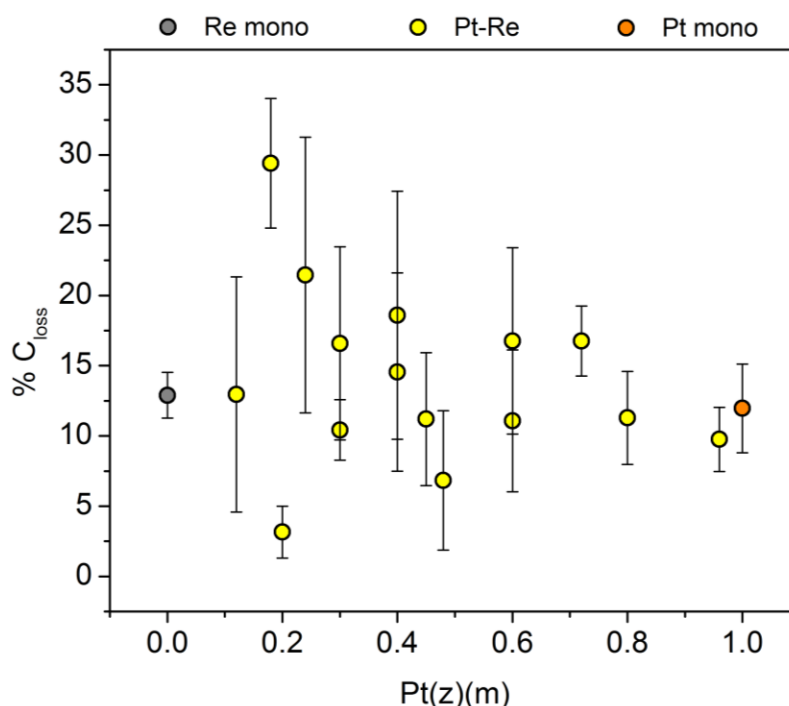


Figura 2.9. Porcentaje de pérdida de carbono en función de los catalizadores preparados

2.3.3 Establecimiento de efectos sinérgicos La sinergia es la interacción de dos o más elementos que al combinarse producen un efecto total que es mayor que la suma de las contribuciones de los elementos individuales. En catalizadores bimetalicos, establecer efectos sinérgicos es un tema de vital importancia, ya que se busca mejorar el desempeño catalítico aprovechando las propiedades individuales de cada uno de los metales. En el sistema bimetalico estudiado en este trabajo, el platino es un catalizador muy eficaz para deshidrogenar, pero se desactiva rápidamente [4,7,19] y el renio posee mayor estabilidad, por ende, mayor vida útil, sin embargo, su desempeño catalítico es bajo comparado con el platino [4,5,20]. Por tanto, para establecer la existencia de efectos sinérgicos entre el platino y el renio se siguió el método propuesto por Baldovino *et al.* [21]. La Figura 2.10 muestra la conversión de n-heptano (X_{n-C7}^{obs}) observado por área metálica de Pt+Re, como una función de la conversión de n-heptano (X_{n-C7}^{cal}) calculado por área metálica de Pt+Re. El X_{n-C7}^{obs} corresponde a la conversión de n-heptano obtenida durante las reacciones y el X_{n-C7}^{cal} se calcula con la siguiente expresión:

$$X_{n-C7}^{cal} = \left(z \times X_{n-C7}^{Pt(1.0)} + (1-z) \times X_{n-C7}^{Re(1.0)} \right) \quad (2.4)$$

Dónde, $X_{n-C7}^{Pt(1.0)}$ y $X_{n-C7}^{Re(1.0)}$ son las conversiones de n-heptano observadas de los catalizadores monometálicos. Para mayor claridad, se trazó una línea de 45° que representa la ausencia de efectos sinérgicos. El comportamiento de los catalizadores monometálicos cae dentro de esta línea. Para los catalizadores bimetalicos, los puntos que estén por encima de la línea de 45° sugieren la existencia de efectos de sinergia. Cuanto más alejados estén estos valores de la línea, mayor es el aparente efecto sinérgico.

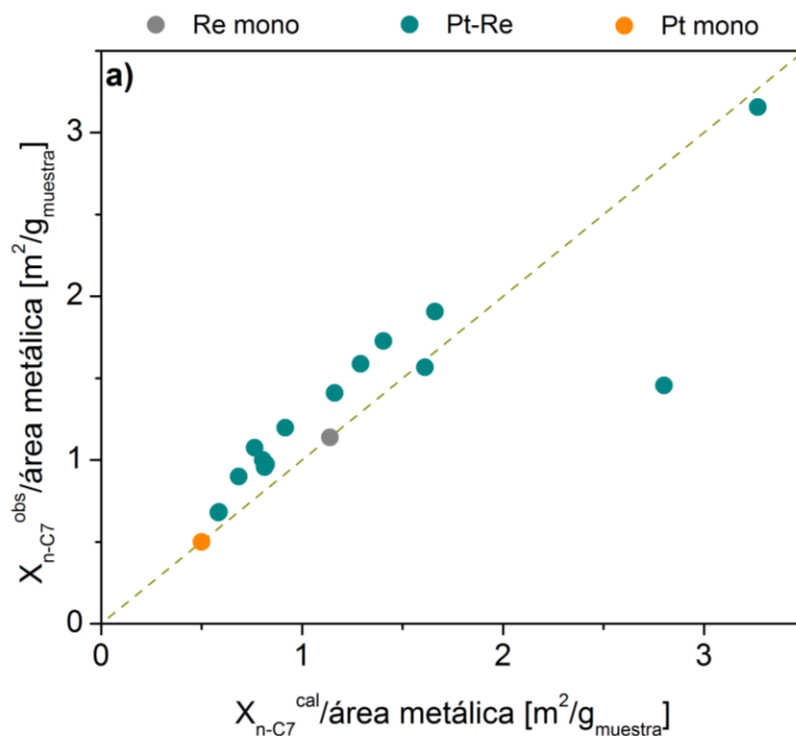


Figura 2.10. Curva de sinergia para los catalizadores Pt(z)Re(1-z) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la conversión de n-heptano en reformado.

De acuerdo con la Figura 2.10, los catalizadores presentaron efecto sinérgico con respecto a la conversión de n-heptano excepto tres y uno de ellos en particular se encuentra en la parte baja y completamente alejado de la línea de 45°. Este catalizador es el Pt(0.2)(0.6) que representa al material con menor contenido nominal de platino. El origen físico de la sinergia entre dos metales generalmente

se atribuye a efectos electrónicos y/o geométricos [22]. Según lo encontrado en el capítulo 1 la sinergia entre los metales se da por la transferencia de electrones del renio al platino lo cual mejora el desempeño catalítico, esto indica que la sinergia entre estos metales se atribuye a efectos electrónicos. Lo anterior demuestra que el contenido metálico y la fracción molar de platino juegan un papel fundamental en el comportamiento sinérgico del platino y el renio y a su vez esto afecta el desempeño catalítico.

2.3.4 Correlación de propiedades fisicoquímicas con el desempeño catalítico

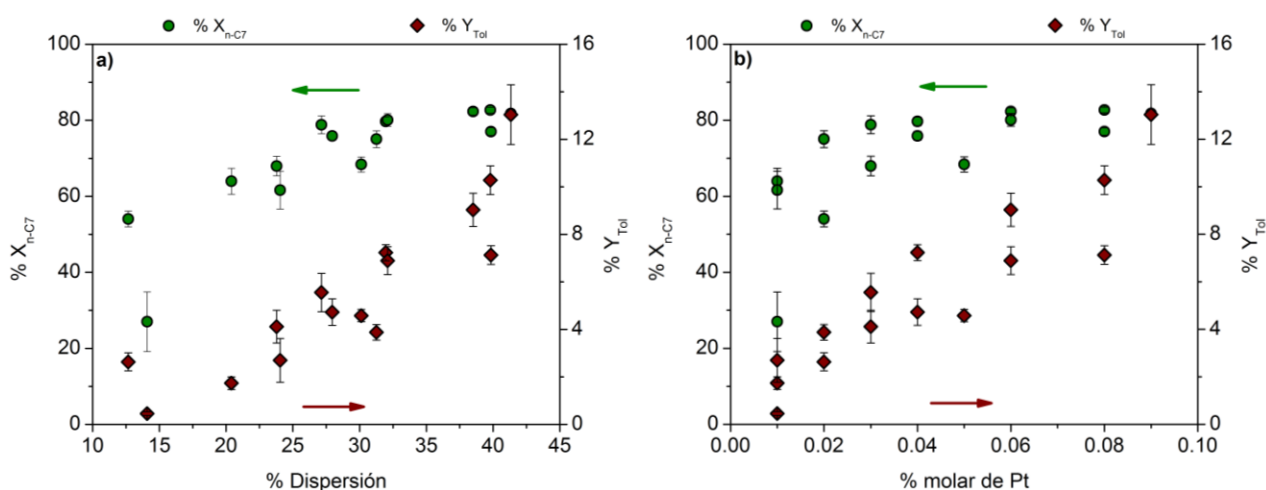


Figura 2.11. Correlación de propiedades fisicoquímicas con el desempeño catalítico. a) %Dispersión y b) %molar de platino

En el capítulo anterior, se realizó el estudio de las propiedades fisicoquímicas superficiales de los catalizadores preparados. Contrastando algunos de esos resultados con los obtenidos en este capítulo, se confirman los comportamientos presentados de las variables respuesta. Anteriormente en este capítulo se realizó la correlación de los rendimientos hacia productos en función del tamaño de partícula metálica, encontrando que al disminuir el tamaño de partícula el rendimiento hacia tolueno es mayor. Otra propiedad que afecta a la actividad catalítica y que está ligada al tamaño de partícula es la dispersión (Quimisorción de CO). Al aumentar la dispersión se logran mayores conversiones y rendimiento hacia tolueno (Figura 2.11a), este mismo comportamiento se da cuando aumenta el porcentaje molar en

superficie de platino (XPS) (Figura 2.11b). Las propiedades texturales no tuvieron influencia sobre la actividad catalítica (Anexo I).

2.3.5 Disminución de la temperatura de reacción En la Tabla 2.1 se presenta la actividad catalítica del catalizador Pt(0.8)(1.2) a tres temperaturas diferentes y el catalizador comercial a 486 °C en la reacción de reformado de n-heptano.

Tabla 2.1. Actividad catalítica del catalizador Pt(0.8)(1.2) a 486 °C, 468 °C y 450 °C y el catalizador comercial a 486 °C

Catalizador T [°C]	Pt(0.8)(1.2)			Comercial
	486	468	450	486
% X _{nC7}	81.78	73.32	56.74	72.32
Desv Std	0.49	1.99	2.08	1.77
% Y _{Tol}	13.04	4.82	1.79	4.34
Desv Std	1.26	0.26	0.10	0.51
% Y _{3MH}	19.18	25.43	23.28	21.31
Desv Std	0.48	1.02	2.42	0.55
% Y _{2MH}	15.46	19.95	17.97	12.80
Desv Std	0.38	0.77	1.84	0.33
% Y _{2,3DMP}	5.10	5.00	4.74	5.33
Desv Std	0.13	0.19	0.48	0.17
% Y _{3,3DMP}	2.34	2.42	1.76	1.70
Desv Std	0.05	0.08	0.13	0.17
% Y _{3MP}	3.10	1.22	0.34	0.58
Desv Std	0.25	0.06	0.02	0.03
% Y _{nC6}	3.58	1.29	0.40	1.52
Desv Std	0.37	0.12	0.01	0.05
% Y _{3EP}	2.08	2.55	2.26	2.27
Desv Std	0.04	0.09	0.23	0.06
% Y _{IsoC6}	5.26	1.98	0.56	2.29
Desv Std	0.45	0.10	0.02	0.11
% Y _{2,2DMP}	2.35	2.01	1.65	1.52
Desv Std	0.05	0.05	0.12	0.12
% Y _{2,2,3TMB}	2.23	1.77	1.98	1.98
Desv Std	0.05	0.06	0.18	0.05

Para el catalizador Pt(0.8)(1.2) tal y como se esperaba la conversión de n-heptano desciende cuando disminuye la temperatura. A 486 °C la conversión es alrededor del 81.78%, a 468 °C disminuye aproximadamente un 10% y a 450 °C la conversión es 54%. Esto mismo sucede con el rendimiento de tolueno ya que este está ligado directamente a la conversión de n-heptano, con la temperatura más baja es cercano al 2%, luego en el punto medio es 4% y en la máxima se triplica. En detrimento del tolueno, los rendimientos de 3-metilhexano e isoheptano aumentan. Comparando la actividad catalítica del catalizador Pt(0.8)(1.2) con el catalizador comercial se evidencia que es posible bajar la temperatura hasta 468 °C, ya que a estas condiciones el desempeño catalítico del catalizador preparado es similar al mostrado por el catalizador comercial a 486 °C.

2.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos reflejan la importancia de tener un adecuado balance de los metales para maximizar el rendimiento de tolueno. Además, se comprobó que las variables de entrada son fundamentales para el efecto sinérgico de los metales. También, se evidencia la correlación de las propiedades fisicoquímicas superficiales con el desempeño catalítico de los catalizadores preparados, en este orden de ideas se obtuvo que el catalizador Pt(0.8)(1.2) es un material apto para realizar ensayos catalíticos de reformado a temperaturas más bajas a las usadas convencionalmente en la industria colombiana.

Referencias

- [1] V. A. Mazziari, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, and C. L. Pieck, "Role of Sn in Pt-Re-Sn/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 643–650, 2005.
- [2] T. Lid and S. Skogestad, "Data reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer," *Model. Identif. Control*, vol. 29, no. 4, pp. 117–129, 2008.

- [3] V. Haensel, "Alumina-platinum-halogen catalyst and preparation thereof," USA Patent No. 2479109, 1949.
- [4] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, and C. L. Pieck, "Catalizadores de reformado de naftas Pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración," 3er. Congreso de la Industria Química y Petroquímica del MERCOSUR, 2005.
- [5] H.E. Klusdahl, "Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst," USA Patent No. 3415737, 1968.
- [6] J. Barbier, "Deactivation of reforming catalysts by coking - a review," *Appl. Catal.*, vol. 23, no. 2, pp. 225–243, 1986.
- [7] M. P. Marcel, G. J. Antos, and A. M. Aitani, "*Catalytic Naphtha Reforming*". Marcel Dekker, Inc. 2004.
- [8] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, and C. L. Pieck, "Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 296, no. 2, pp. 216–221, 2005.
- [9] V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, and J. M. Grau, "Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, no. 1, pp. 93–100, 2009.
- [10] R. Mariscal, J. L. G. Fierro, J. C. Yori, J. M. Parera, and J. M. Grau, "Evolution of the properties of PtGe/Al₂O₃ reforming catalysts with Ge content," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 327, no. 2, pp. 123–131, 2007.
- [11] S. A. D'Ippolito, C. R. Vera, F. Epron, C. Especel, P. Marécot, and C. L. Pieck, "Naphtha reforming Pt-Re-Ge/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by catalytic reduction. Influence of the pH of the Ge addition step," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 13–19, 2008.
- [12] N. Viswanadham, R. Kamble, A. Sharma, M. Kumar, and A. K. Saxena, "Effect

- of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 74–79, 2008.
- [13] U. T. Turaga and R. Ramanathan, “Catalytic naphtha reforming: Revisiting its importance in the modern refinery,” *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 62, no. 10, pp. 963–978, 2003.
- [14] A. H. Samia, M. S. Mohammed, S. Faramawy, S. A. Ahmed, and H. B. Ahmed, “Influence of Pt nanoparticles modified by La and Ce oxides on catalytic dehydrocyclization of n-alkanes,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 24, no. 2, pp. 163–174, 2015.
- [15] F. M. Dautzenberg and J. C. Platteeuw, “Isomerization and Dehydrocyclization Supported of Hexanes Catalysts over Monofunctional Platinum,” *J. Catal.*, vol. 19, pp. 41–48, 1970.
- [16] F. M. Dautzenberg and J. C. Platteeuw, “On the effect of metal particle size on the isomerization of n-hexane over supported platinum catalysts,” *J. Catal.*, vol. 24, no. 2, pp. 364–365, 1972.
- [17] P. P. Lankhorst, H. C. de Jongste, and V. Ponec, *Particle size and carbon deposition effects in the hexane reforming reactions*, vol. 6, no. C. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- [18] G. A. Somorjai and J. Carrazza, “Structure sensitivity of catalytic reactions,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 25, no. 1, pp. 63–69, 1986.
- [19] C. L. Pieck *et al.*, “Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts,” *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 637–642, 2005.
- [20] J. Okal, L. Ke Pí Nski, L. Krajczyk, and M. Drozd, “Oxidation and Redispersion of a Re/γ-Al₂O₃ Catalyst,” *J. Catal.*, vol. 188, pp. 140–153, 1999.
- [21] V. G. Baldovino-Medrano *et al.*, “Synergetic Behavior of TiO₂-Supported

Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate,”
ChemCatChem, vol. 8, no. 6, pp. 1157–1166, 2016.

- [22] A. Wang, X. Y. Liu, C. Y. Mou, and T. Zhang, “Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts,” *J. Catal.*, vol. 308, pp. 258–271, 2013.

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES GENERALES

Con la variación de la cantidad total de metales y la fracción molar de platino, fue evidente que entre el platino y el renio existe una interacción electrónica y, en consecuencia, se puede estar formando una aleación entre estos dos metales.

Se demostró que es posible reducir la temperatura de reacción en 18 °C variando las proporciones de los metales sin sacrificar el rendimiento catalítico.

Se observó que existe un efecto sinérgico entre los dos metales dado por su interacción electrónica que conduce a obtener un mejor rendimiento catalítico.

El desarrollo de este trabajo permitió obtener la descripción del estado químico superficial de los catalizadores preparados haciendo uso de la técnica XPS, sorteando los problemas de solapamiento que se tienen en este tipo de materiales, analizando señales alternativas. Gracias a esto fue posible establecer que entre los metales (Pt y Re) existe una interacción electrónica, dando un paso más en el entendimiento de estos materiales.

REFERENCIAS GLOBALES

ANABTAWI, J. A. "Evaluation of naphtha reforming catalysts by accelerated deactivation tests," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 63, no. 1, pp. 143–150, 1998.

BALDOVINO-MEDRANO, V. G., *et al.* "Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts," *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 186–195, 2010.

BALDOVINO-MEDRANO, V. G., *et al.* "Synergetic Behavior of TiO₂-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate," *ChemCatChem*, vol. 8, no. 6, pp. 1157–1166, 2016.

BANCO MUNDIAL BM, "Bajemos la temperatura, <http://www.worldbank.org>" p. 38, 2013.

BARBIER, J. "Deactivation of reforming catalysts by coking - a review," *Appl. Catal.*, vol. 23, no. 2, pp. 225–243, 1986.

BARBIER, J., *et al.* "Influence of PtRe interaction on activity and selectivity of reforming catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 133, no. 2, pp. 281–292, 1995.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G. and HALENDA, P. P. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.

BENOIT, R., *et al.* <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>. 2014.

BILOEN, P., *et al.* "The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts," *J. Catal.*, vol. 63, no. 1, pp. 112–118, 1980.

BURCH, R. "Oxidation State of Rhenium and Its Role in Platinum-Rhenium Reforming Catalysts," *Platin. Met. Rev.*, vol. 22, no. 2, pp. 57–60, 1978.

CARVALHO, L. S., *et al.* "Pt-Re-Ge/Al₂O₃ catalysts for n-octane reforming: Influence of the order of addition of the metal precursors," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 419–420, pp. 156–163, 2012.

CASA SOFTWARE LTD. "CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, <http://www.casaxps.com>" 2016.

DAUTZENBERG, F. M. and PLATTEEUW, J. C. "Isomerization and Dehydrocyclization Supported of Hexanes Catalysts over Monofunctional Platinum," *J. Catal.*, vol. 19, pp. 41–48, 1970.

DAUTZENBERG, F. M. and PLATTEEUW, J. C. "On the effect of metal particle size on the isomerization of n-hexane over supported platinum catalysts," *J. Catal.*, vol. 24, no. 2, pp. 364–365, 1972.

DE JONG, K. P. *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim, Germany: Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

D'IPPOLITO, S. A., *et al.* "Naphtha reforming Pt-Re-Ge/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by catalytic reduction. Influence of the pH of the Ge addition step," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 13–19, 2008.

GRAU, J. M. and PARERA, J. M. "Naphtha Reforming Capacity of Catalysts with Different Metallic Functions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1596–1600, 1989.

HAENSEL, V. "Alumina-platinum-halogen catalyst and preparation thereof," USA Patent No. 2479109, 1949.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY IEA, "Energy and Climate Change, *World Energy Outlook Spec. Rep.*, <https://www.iea.org> pp" 1–200, 2015.

JACKSON, S. D., *et al.* "Supported metal catalysts: Preparation, characterization, and function. i. Preparation and physical characterization of platinum catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 139, no. 1. pp. 191–206, 1993.

JAMES, G.H. and HANDWERK, G.E. "Refino del petróleo, tecnología y economía," Barcelona, Editorial Reverté S.A., 1980.

KALINKIN, A. V., *et al.* "X-ray photoelectron spectra of platinum compounds excited with monochromatic AgL α irradiation," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 177, no. 1, pp. 15–18, 2010.

KIRLIN, P. S.; STROHMEIER, B. R. and GATES, B. C. "The effect of carbon on the reducibility of rhenium in PtRe Al₂O₃ catalysts," *J. Catal.*, vol. 98, no. 2, pp. 308–316, 1986.

KLUKSDAHL, H.E., "Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst," USA Patent No. 3415737, 1968.

LANKHORST, P. P.; DE JONGSTE, H. C. and PONEC, V., *et al.* *Particle size and carbon deposition effects in the hexane reforming reactions*, vol. 6, no. C. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

LI, Y.-X.; STENCEL, J. M. and DAVIS, B. H. "XPS Studies of Pt-Sn Naphta Reforming Catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 64, pp. 71–81, 1990.

LID, T. and SKOGESTAD, S. "Data reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer," *Model. Identif. Control*, vol. 29, no. 4, pp. 117–129, 2008.

LIESKE, H., *et al.* "Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt γ -Al₂O₃ catalysts. I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum," *J. Catal.*, vol. 81, no. 1, pp. 8–16, 1983.

MARCEL, M. P.; ANTOS, G. J., and AITANI, A. M. "*Catalytic Naphtha Reforming*". Marcel Dekker, Inc. 2004.

MARISCAL, R., *et al.* "Evolution of the properties of PtGe/Al₂O₃ reforming catalysts with Ge content," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 327, no. 2, pp. 123–131, 2007.

MAZZIERI, V. A., *et al.* "Catalizadores de reformado de naftas Pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración," 3er. Congreso de la Industria Química y Petroquímica del MERCOSUR, 2005.

MAZZIERI, V. A., *et al.* "Role of Sn in Pt-Re-Sn/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 643–650, 2005.

MAZZIERI, V. A., *et al.* "Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 296, no. 2, pp. 216–221, 2005.

MAZZIERI, V. A., *et al.* "Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, no. 1, pp. 93–100, 2009.

MAZZIERI, V. A., *et al.* "Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 161–168, 2009.

MCNICOL, B. D. "The reducibility of rhenium in re on γ -alumina and ptre on γ -alumina catalysts," *J. Catal.*, vol. 46, no. 3, pp. 438–440, 1977.

MIRONENKO, R. M. *et al.* "Effect of γ -Al₂O₃ hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 469, pp. 472–482, 2014.

MORA-VERGARA, I. D., *et al.* "Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium," *Catal. Today*, vol. 302, no. December 2016, pp. 125–135, 2018.

MOULDER, J. F., *et al.* *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc. 1995.

NAUMKIN, A. V., *et al.* "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database". <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. 2012.

OKAL, J., *et al.* "Oxidation and Redispersion of a Re/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *J. Catal.*, vol. 188, pp. 140–153, 1999.

OLMIER, J. G., *et al.* "*Trends in global CO₂ emissions: 2014 Report*," vol. 1490. 2014.

PIECK, C. L.; GONZÁLEZ, M. B., and PARERA, J. M. "Total metallic dispersion of sulfided Pt-Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 205, no. 1–2, pp. 305–312, 2001.

PIECK, C. L., *et al.* "Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 637–642, 2005.

PRESTVIK, R., *et al.* "The Influence of Pretreatment on the Metal Function of a Commercial Pt-Re/Al₂O₃ Catalyst," *J. Catal.*, vol. 174, no. 2, pp. 119–129, Mar. 1998.

RESTREPO-GARCIA, J. R.; BALDOVINO-MEDRANO, V. G. and GIRALDO, S. A. "Improving the selectivity in hydrocracking of phenanthrene over mesoporous Al-SBA-15 based Fe-W catalysts by enhancing mesoporosity and acidity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 510, pp. 98–109, 2016.

R.O.N. DEPEND AND G. COMPOSITION, "FCC Octane MON Versus RON," <http://www.refiningonline.com>, pp. 29–31, 2016.

ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P., and ROUQUEROL, F. "*Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?*", vol. 160. Elsevier B.V., 2007.

ROUXHET, P. G. and GENET, M. J. "XPS analysis of bio-organic systems," *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 12, pp. 1453–1470, 2011.

RUTTER, P., "The Oil Industry and Climate Change," *Local Environment*, March, 2007.

SAMIA, A. H., *et al.* "Influence of Pt nanoparticles modified by La and Ce oxides on catalytic dehydrocyclization of n-alkanes," *Egypt. J. Pet.*, vol. 24, no. 2, pp. 163–174, 2015.

SCHÖN, G. "High resolution Auger electron spectroscopy of metallic copper," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 1, no. 4, pp. 377–387, 1972.

SETHURAMAN, A. R. and DAVIS, B. H., "The state of platinum in Pt-Al₂O₃ catalysts containing high chloride loading," *Catal. Letters*, vol. 18, pp. 401–407, 1993.

SING, K. S. W. *et al.*, "International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis-reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

SMART, R.; MCINTYRE, S. and BELLO, I. "X - ray Photoelectron Spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 86, 2011.

SOMORJAI, G. A. and CARRAZZA, J. "Structure sensitivity of catalytic reactions," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 25, no. 1, pp. 63–69, 1986.

SHYU, J. Z. and OTTO, K. "Identification of platinum phases on γ -alumina by XPS," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 246–252, 1988.

THOMMES, M. *et al.* "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

TURAGA, U. T. and RAMANATHAN, R. "Catalytic naphtha reforming: Revisiting its importance in the modern refinery," *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 62, no. 10, pp. 963–978, 2003.

TYSOE, W. T.; ZAERA, F. and SOMORJAI, G. A. "An XPS study of the oxidation and reduction of the rhenium-platinum system under atmospheric conditions," *Surf. Sci.*, vol. 200, no. 1, pp. 1–14, 1988.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY EPA, "Green house gas emissions." <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.

VISWANADHAM, N., *et al.* "Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 74–79, 2008.

VRADMAN, L., *et al.* "Evaluation of metal oxide phase assembling mode inside the nanotubular pores of mesostructured silica," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 307–318, 2005.

WAGNER, C.D., *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corporation. 1979.

WANG, A., *et al.* "Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts," *J. Catal.*, vol. 308, pp. 258–271, 2013.

YAO, H. C. and SHELEF, M., "Surface interactions in the system Re/ γ -Al₂O₃," *J. Catal.*, vol. 44, no. 3, pp. 392–403, 1976.

YATES, K. and WEST, R. H., "Monochromatized Ag L α X-rays as a source for higher energy XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 5, no. 4, pp. 133–138, Aug. 1983.

ZAKUMBAEVA, G. D., *et al.* "Catalytic reforming n-octane on pt-re/al₂o₃catalysts promoted by different additives," *Catal. Today*, vol. 65, no. 2–4, pp. 191–194, 2001.

ANEXO A

Quimisorción de CO

Ecuaciones utilizadas en la quimisorción de CO.

Cantidad de moles de metal

$$n_i = \frac{\alpha\beta X}{XW_i + YW_o}$$

Dónde, α es la fracción de masa de la muestra, β es la fracción que se reduce, X es la cantidad de átomos de metal en el óxido, Y es la cantidad de átomos de oxígeno en el óxido, W_i es el peso atómico del metal y W_o es el peso atómico del oxígeno.

Densidad promedio

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_i n_i \rho_i}{\sum_i n_i}$$

Área atómica promedio

$$\bar{A}_{atom} = \frac{\sum_i n_i A_{atom i}}{\sum_i n_i}$$

Tabla A.1. Resultados de la quimisorción de CO

Catalizador	S_{av}	A_{atomav} [nm²]	ρ_{av} [g/cm³]	Q₀ [cm³/g STP]	%Dispersion	A_{metal} [m²/g de muestra]	Tamaño de partícula [nm]
Pt(0.2)(0.6)	1.38	0.068	21.12	0.07	14.09	0.19	9.18
Pt(0.3)(0.6)	1.31	0.071	21.18	0.07	12.68	0.17	9.92
Pt(0.5)(0.6)	1.22	0.073	21.26	0.18	31.26	0.43	3.90
Pt(0.7)(0.6)	1.14	0.076	21.33	0.17	27.96	0.40	4.24
Pt(0.8)(0.6)	1.08	0.077	21.38	0.19	30.12	0.44	3.86
Pt(0.2)(0.9)	1.38	0.068	21.12	0.16	20.40	0.40	6.34
Pt(0.3)(0.9)	1.31	0.071	21.18	0.19	23.78	0.48	5.29
Pt(0.5)(0.9)	1.22	0.073	21.26	0.28	31.95	0.67	3.81
Pt(0.7)(0.9)	1.14	0.076	21.33	0.35	38.50	0.82	3.08
Pt(0.8)(0.9)	1.08	0.077	21.38	0.38	39.79	0.86	2.92
Pt(0.2)(1.2)	1.38	0.068	21.12	0.25	24.05	0.63	5.38
Pt(0.3)(1.2)	1.31	0.071	21.18	0.30	27.14	0.73	4.63
Pt(0.5)(1.2)	1.22	0.073	21.26	0.37	32.09	0.89	3.80
Pt(0.7)(1.2)	1.14	0.076	21.33	0.49	39.84	1.13	2.98
Pt(0.8)(1.2)	1.08	0.077	21.38	0.53	41.33	1.20	2.81
Pt(1.0)(1.0)	1.00	0.080	21.45	0.71	62.08	1.53	1.82
Pt(0.0)(1.0)	1.50	0.065	21.02	0.15	19.29	0.40	7.05

ANEXO B

Isotermas de adsorción-desorción de N₂

En este anexo se muestran las isotermas de 4 catalizadores representativos y se demuestra que todas poseen la misma forma.

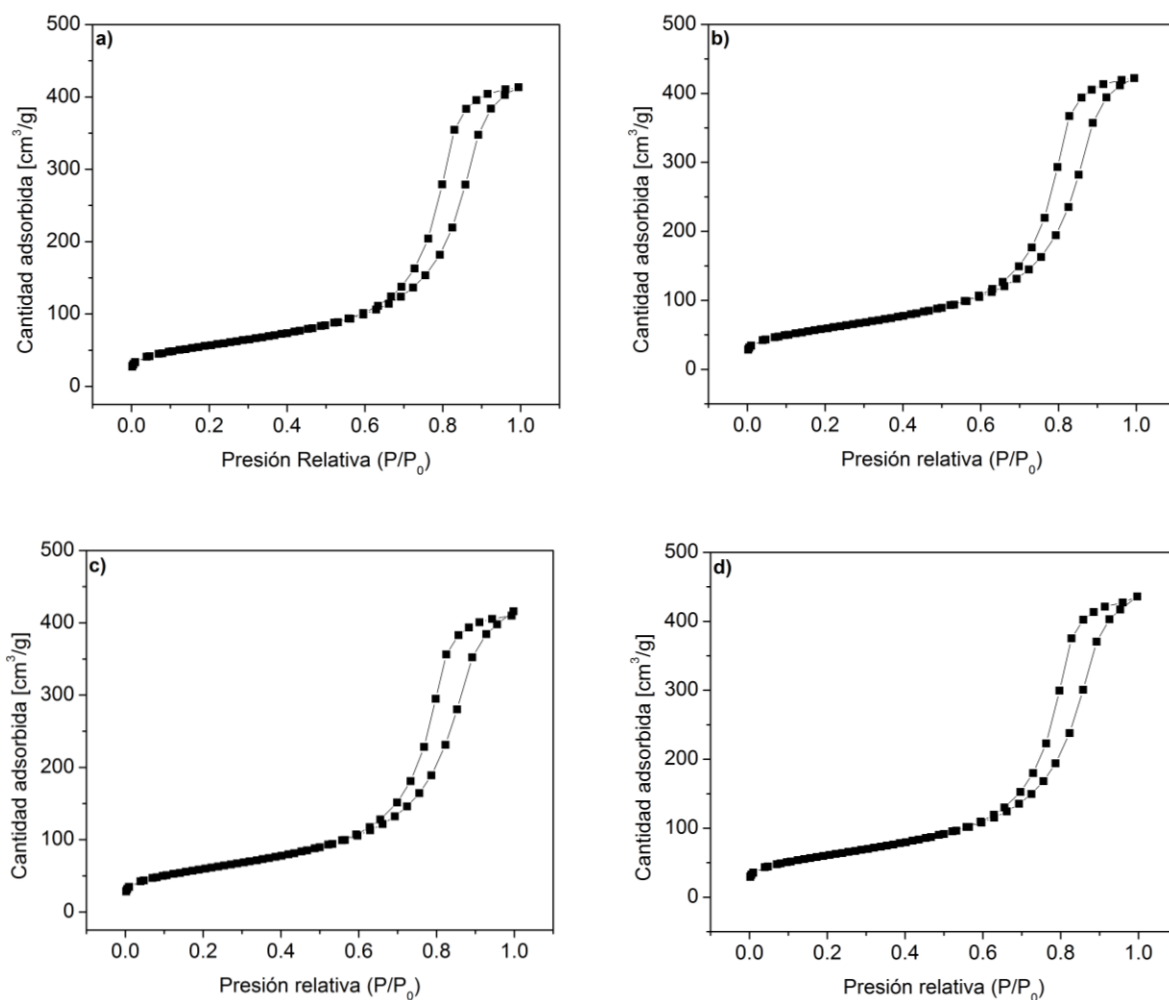


Figura A.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de diferentes catalizadores. a) Pt(0.2)(0.6), b) Pt(0.3)(0.9), c) Pt(0.8)(1.2) y d) Pt(0.7)(0.9).

ANEXO C

Cuantificación de Flúor (Barras de error)

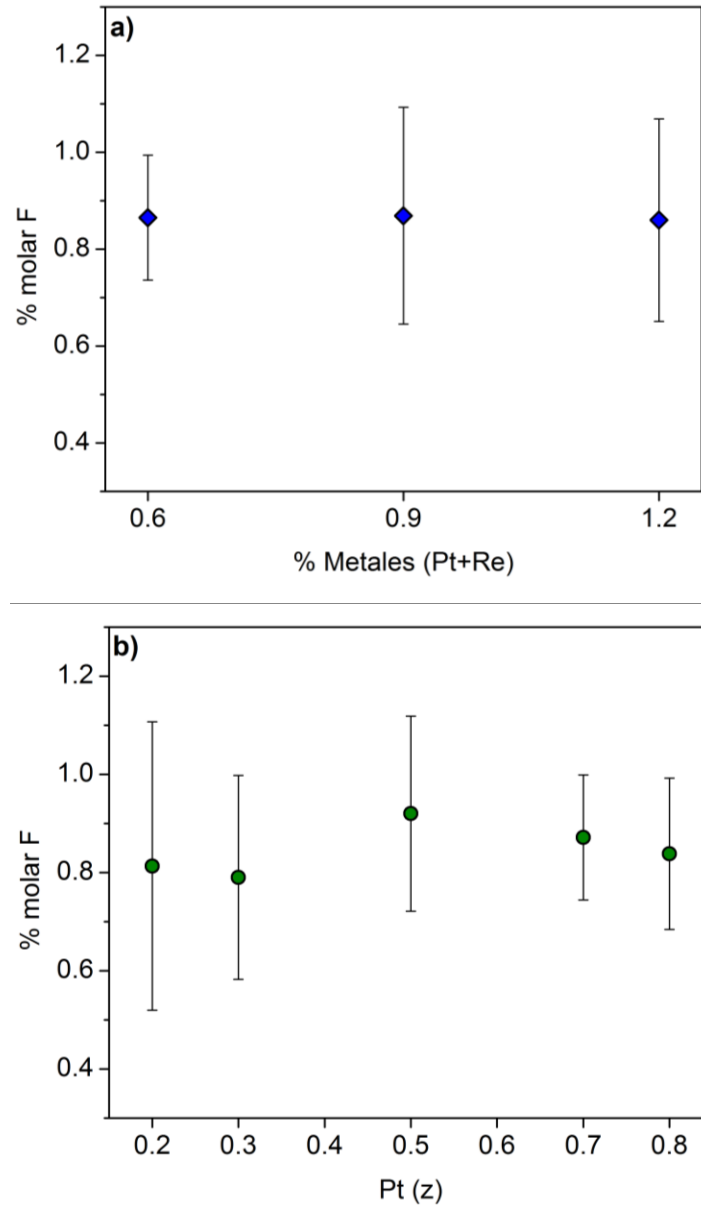


Figura A.2. Efecto de la cantidad total de metales sobre el porcentaje molar de flúor. a) %Metales (Pt+Re) y b) Pt (z).

ANEXO D

Análisis XPS de la región Re 4f

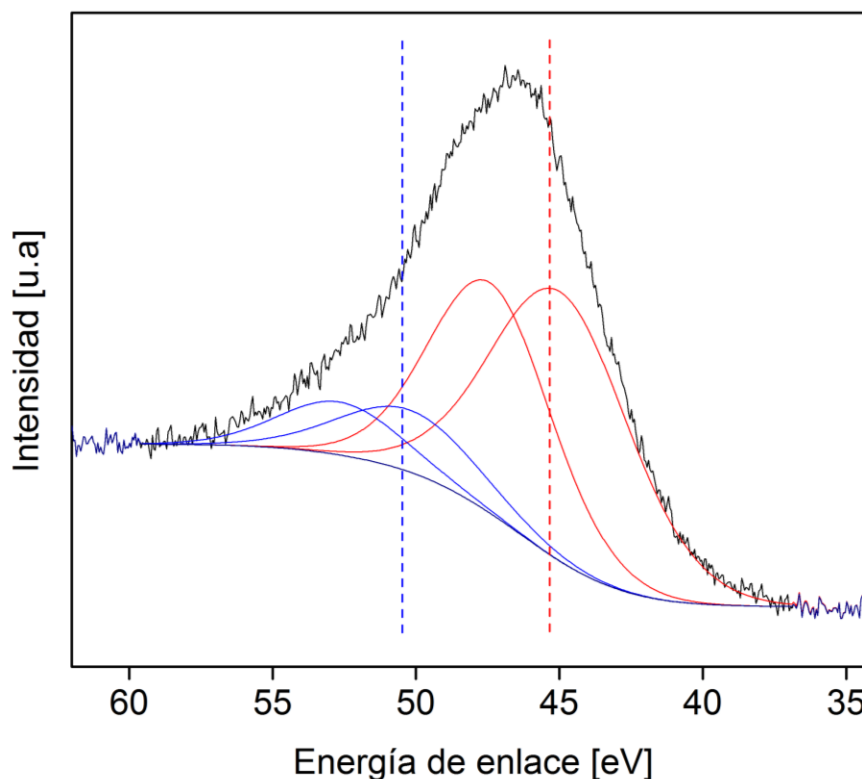


Figura A.3. Espectro XPS de la región Re4f del catalizador Pt(0.5)(1.2).

En la Figura A.3 se presenta la descomposición de la señal Re 4f, el doblete en rojo, específicamente la señal que corresponde al Re 4f_{7/2} se centra en 45.2 eV. Esta posición corresponde a una especie oxidada +6. El pico Re 4f_{7/2} del doblete azul está centrado en 50.2 eV. En la literatura no se encuentra a que especie representa dicha energía enlace. Además, esta energía posee una diferencia de más de 3eV con respecto a la energía de enlace más alta registrada para el renio. A pesar que la descomposición ajusta matemáticamente, químicamente no tiene sentido.

ANEXO E

Análisis de la energía de enlace (Barras de error)

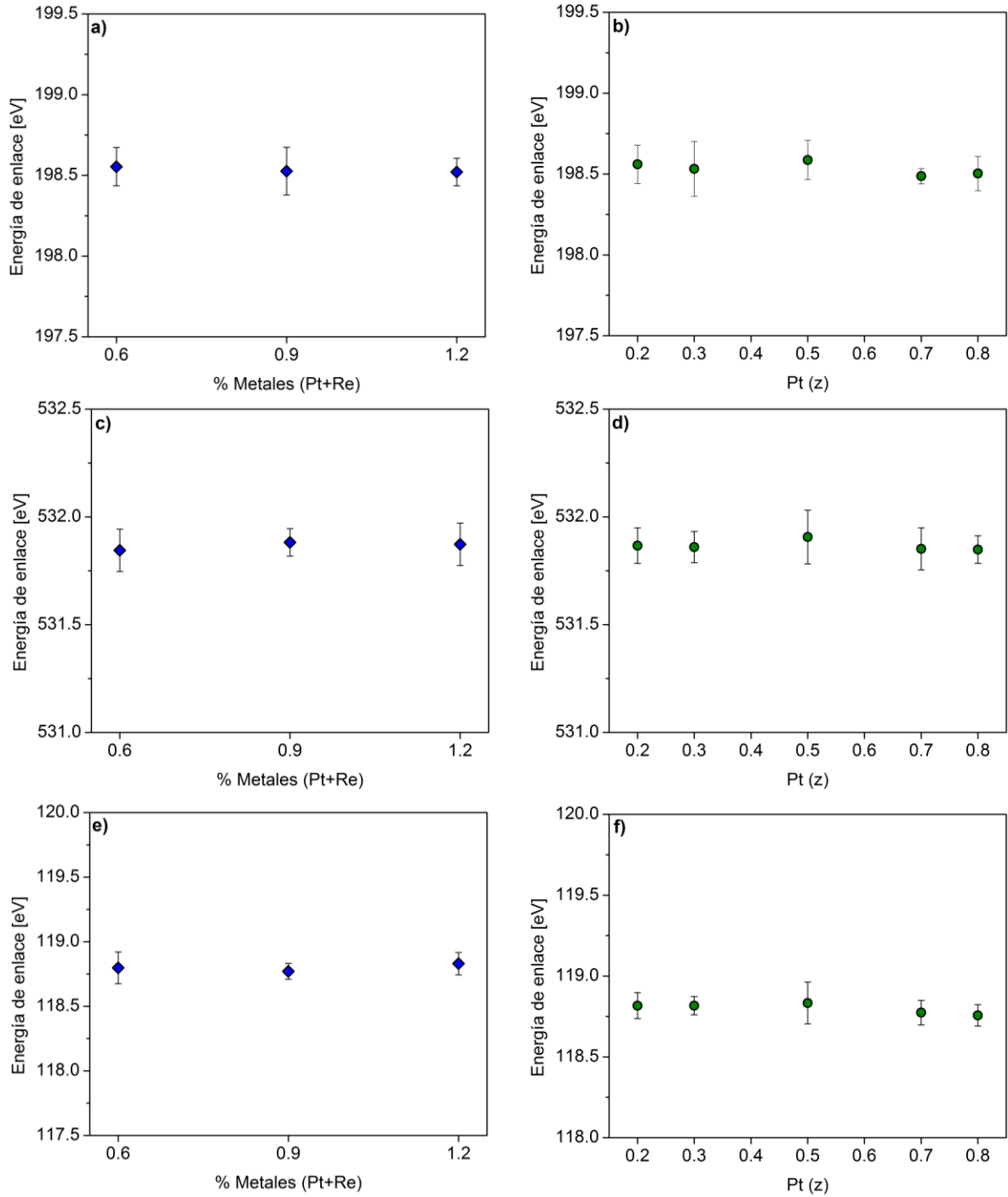


Figura A.4. Efecto de las variables de entrada, cantidad total de metales (azul) y relación metálica (verde) sobre la energía de enlace. a) y b) Cl 2p, c) y d) O 1s, e) y f) Al 2s.

ANEXO F

Cuantificación XPS con radiación Ag L α

Tabla A.2. Cuantificación elemental de los catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ haciendo uso de la radiación Ag L α

Material	% molar						
	carbono	oxígeno	aluminio	platino	renio	cloro	flúor
Pt(0.2)(0.6)	3.40	53.64	41.62	<0.01	0.20	0.81	0.52
Pt(0.3)(0.6)	4.57	53.29	40.52	0.03	0.20	0.81	0.79
Pt(0.5)(0.6)	4.92	52.46	40.88	0.06	0.18	0.94	0.75
Pt(0.7)(0.6)	4.69	52.61	40.99	0.07	0.17	0.96	0.68
Pt(0.8)(0.6)	4.64	53.71	39.85	0.11	0.16	0.89	0.80
Pt(0.2)(0.9)	5.96	52.36	40.34	<0.01	0.23	0.67	0.67
Pt(0.3)(0.9)	3.23	53.58	41.69	0.05	0.22	0.92	0.52
Pt(0.5)(0.9)	3.97	53.22	41.18	0.10	0.20	0.83	0.69
Pt(0.7)(0.9)	4.43	53.37	40.35	0.12	0.18	0.97	0.76
Pt(0.8)(0.9)	3.16	53.21	41.75	0.16	0.17	1.18	0.53
Pt(0.2)(1.2)	8.05	51.07	39.74	<0.01	0.26	0.64	0.50
Pt(0.3)(1.2)	9.23	50.53	38.94	0.06	0.22	0.71	0.54
Pt(0.5)(1.2)	8.38	51.25	38.83	0.11	0.21	0.78	0.66
Pt(0.7)(1.2)	8.36	50.88	39.15	0.15	0.20	0.83	0.63
Pt(0.8)(1.2)	8.52	50.77	39.02	0.19	0.18	0.89	0.60

ANEXO G

Identificación de productos de reacción

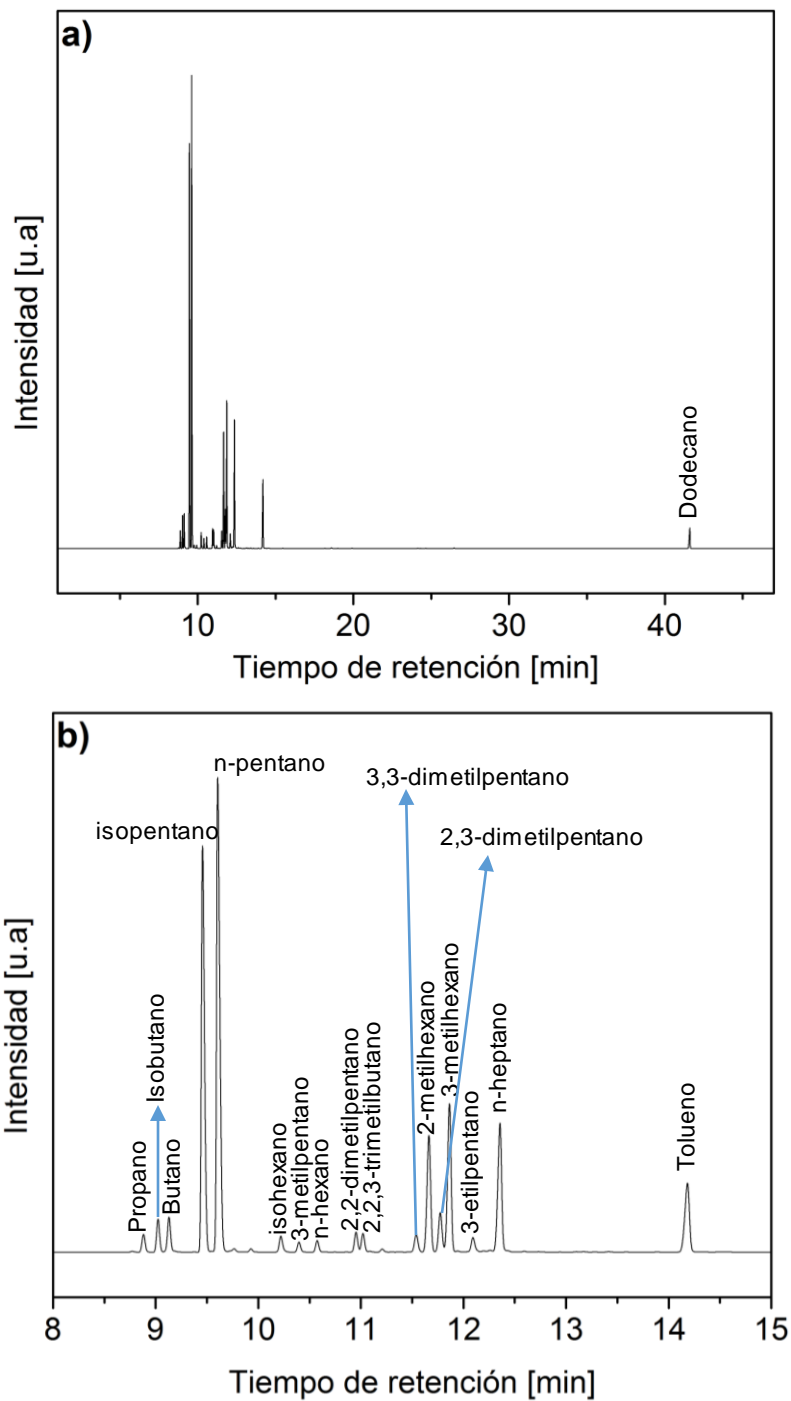


Figura A.5. Cromatograma del reformado de n-heptano

ANEXO H

Curvas de calibración para cromatografía

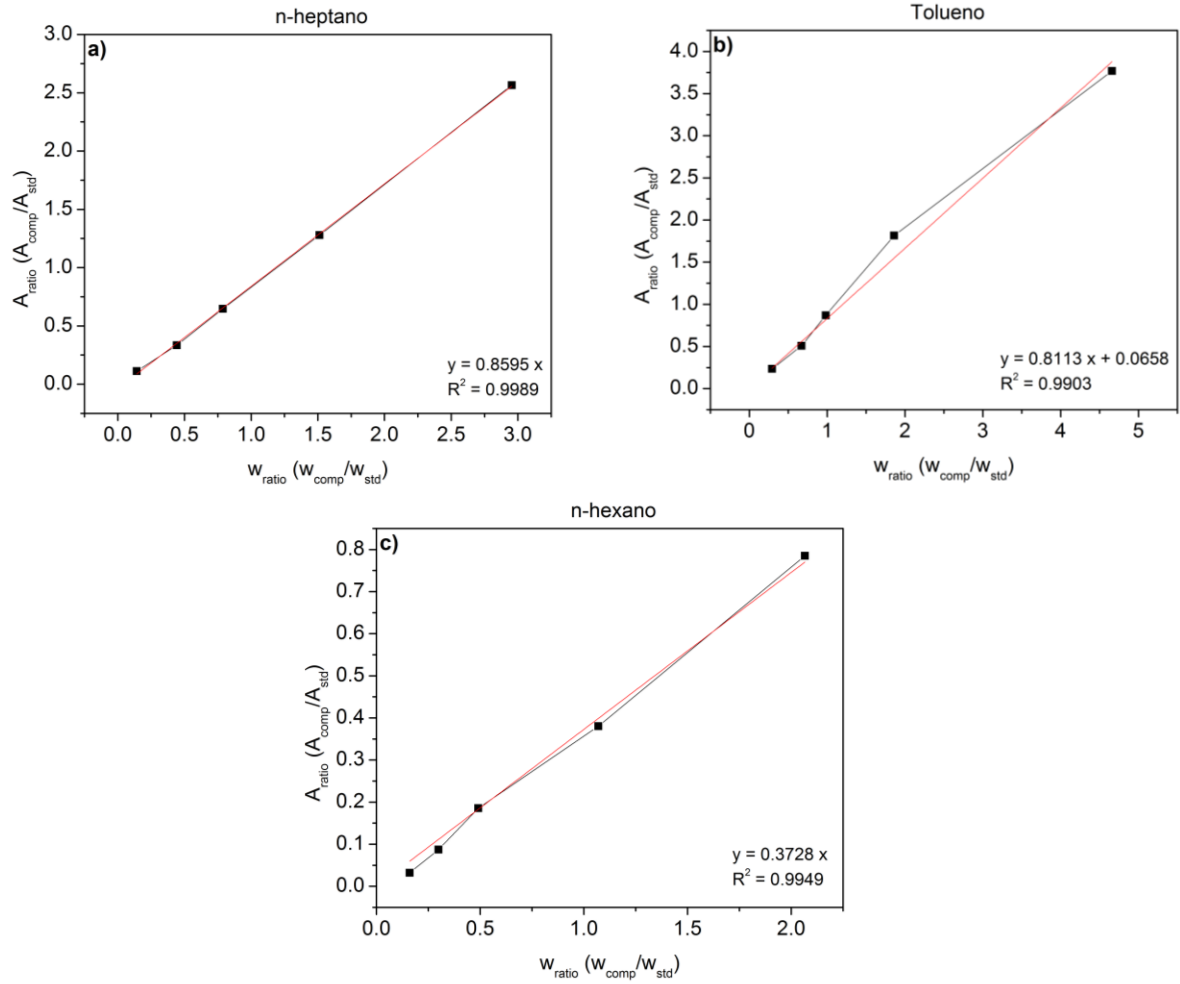


Figura A.6. Curvas de calibración para determinar factores de respuesta de cromatografía gaseosa. a) n-heptano, b) tolueno y c) n-hexano.

ANEXO I

Correlación de propiedades fisicoquímicos y desempeño catalítico

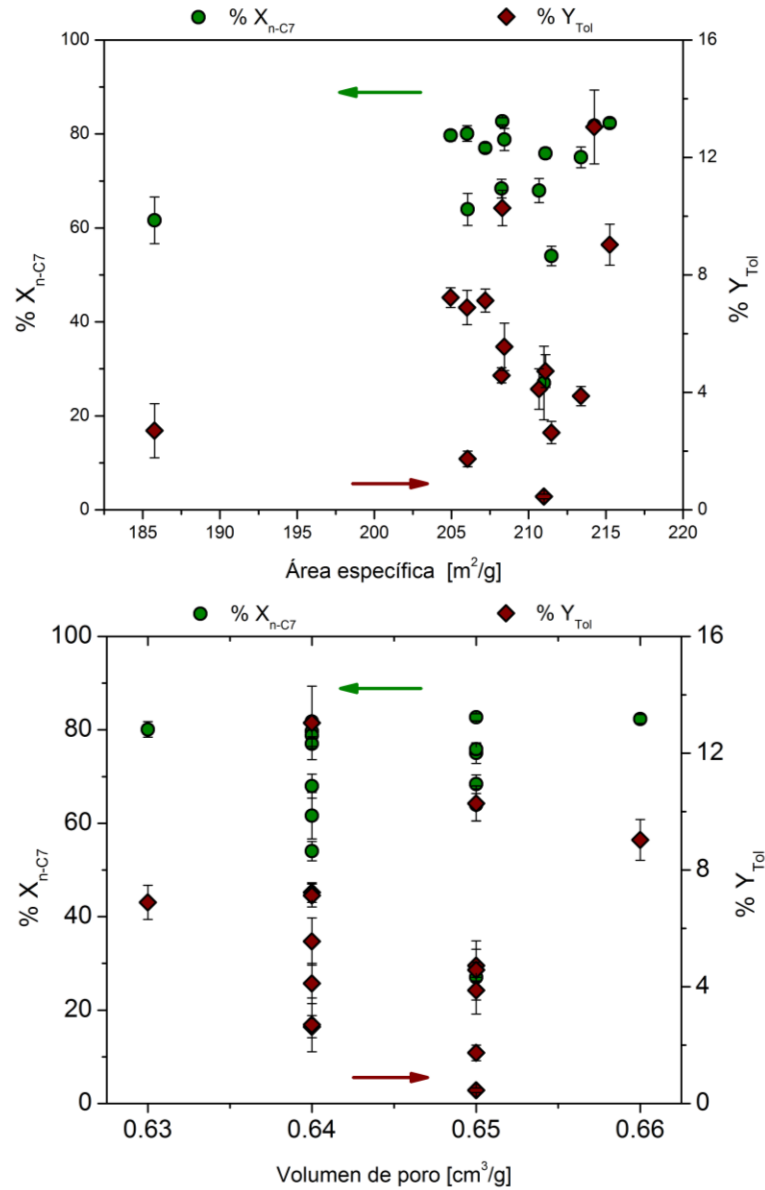


Figura A.7. Correlación de las propiedades texturales con la actividad catalítica.

ANEXO J

Resultados catalíticos de los materiales preparados

Tabla A.3. Resultados catalíticos de los catalizadores bimetálicos y monometálicos.

Catalizador	X _{n-C7}	Desv Std	Y _{Tol}	Desv Std	Y _{3MH}	Desv Std	Y _{2MH}	Desv Std	Y _{2,3DMP}	Desv Std	%C _{loss}	Desv Std
Pt(0.2)(0.6)	27.01	7.83	0.45	0.08	4.87	0.76	4.13	0.63	1.25	0.16	12.95	8.37
Pt(0.3)(0.6)	54.04	2.09	2.63	0.38	18.69	1.12	14.97	0.84	4.23	0.30	3.15	1.84
Pt(0.5)(0.6)	75.04	2.22	3.87	0.33	21.78	1.78	17.38	1.43	5.68	0.46	16.59	6.88
Pt(0.7)(0.6)	75.90	1.18	4.72	0.56	21.82	1.47	17.30	1.32	5.30	0.91	14.55	7.07
Pt(0.8)(0.6)	68.37	1.97	4.58	0.26	22.21	1.15	17.49	0.91	5.38	0.28	6.83	4.96
Pt(0.2)(0.9)	63.95	3.41	1.74	0.27	12.05	1.36	9.93	1.06	2.82	0.33	29.41	4.62
Pt(0.3)(0.9)	67.93	2.56	4.11	0.69	21.37	0.90	16.97	0.68	5.28	0.33	10.43	2.15
Pt(0.5)(0.9)	79.69	1.16	7.23	0.34	24.49	1.33	21.19	1.14	6.63	0.36	11.20	4.73
Pt(0.7)(0.9)	82.33	0.95	9.03	0.70	21.18	1.19	17.13	0.98	5.99	0.34	11.07	5.06
Pt(0.8)(0.9)	82.69	0.76	10.28	0.60	19.08	0.67	15.43	0.54	5.17	0.18	16.75	2.48
Pt(0.2)(1.2)	61.64	4.96	2.70	0.92	13.12	1.63	10.92	1.37	3.14	0.41	21.45	9.81
Pt(0.3)(1.2)	78.80	2.34	5.55	0.81	19.99	2.15	16.00	1.73	5.34	0.58	18.60	8.82
Pt(0.5)(1.2)	80.10	1.67	6.89	0.59	20.42	1.63	16.41	1.31	5.48	0.44	16.77	6.63
Pt(0.7)(1.2)	77.05	1.02	7.13	0.39	21.07	0.73	16.87	0.58	5.45	0.17	11.29	3.32
Pt(0.8)(1.2)	81.78	0.49	13.04	1.26	19.18	0.48	15.46	0.38	5.10	0.13	9.75	2.29
Pt(1.0)(1.0)	76.65	1.02	7.88	0.91	20.69	0.93	16.57	0.74	5.14	0.23	11.97	3.16
Pt(0.0)(1.0)	46.11	1.49	1.49	0.10	11.53	0.92	9.75	0.78	2.96	0.19	12.90	1.62