

# **Desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos para la obtención de hidrógeno y propileno**

**Maria Angulo Sainz de la Maza**

2022



## Agradecimientos

Hace más de cuatro años que comencé esta aventura y tras haber pasado por infinidad de situaciones diferentes puedo decir que esto se acaba. Por tanto, es hora de agradecer a aquellos que me han acompañado durante este largo periodo.

Primero a mis directores, Ion y Laura, muchas gracias por haberme guiado durante estos años y por ayudarme a resolver todos aquellos problemas que han ido surgiendo.

A todos aquellos que han pasado por la sala de becarios (Ainhoa, Alberto, Asier, Ana, Nere, David, Kanario, Jess, Kepa, Solar, Naia) y a los que todavía están (Paula, Kevin, Rafa y Joseba), gracias por los buenos momentos tanto dentro como fuera del laboratorio.

A Alba por estar siempre dispuesta a aclararme cualquier duda sobre membranas

A Roberto por su interés y paciencia para enseñarme y explicarme todo lo que he necesitado sobre MOFs.

A Diego y Naiara por preocuparse y recordarme tener que regar la planta y a Álvaro por echarme una mano cuando lo necesitaba.

A mis amigos por sufrir todo este proceso conmigo. En especial a Olalla por ayudarme y animarme a tomar la decisión de empezar este largo camino. Y a Cris por soportarme todos los días, hayan sido buenos o malos. ¡Por fin! Esto se acaba y podrás descansar.

A toda mi familia, en especial, a mis tios, Gabino y Tonio, por preocuparse y preguntar por el progreso de la tesis, a mi hermana Edurne, por estar siempre dispuesta a ayudarme en todo lo que podía, y a mi aita y a mi ama por estar siempre ahí.

Mila esker guztioi.





*Ezina Ekinez Egina*



# Resumen



## Resumen

La presente tesis doctoral se ha desarrollado en el grupo de investigación SuPrEn (Ingeniería de Procesos Sostenibles/Sustainable Process Engineering) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería de Bilbao, en la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) bajo la supervisión del Dr. Ion Agirre Arisketa y de la Dra. Laura Barrio Cagigal.

En el **Capítulo I**, se justifica la necesidad de llevar a cabo este trabajo de investigación, mediante el cual se busca un cambio en el presente sistema energético basado en recursos fósiles. Sin duda, la creciente demanda energética existente y el agotamiento de esos hacen necesaria la búsqueda de alternativas para poder mejorar y optimizar procesos ya existentes. Por ello, el trabajo realizado a lo largo de estos cuatro años se centra en la obtención de compuestos de alto valor añadido como son el hidrógeno y el propileno. El hidrógeno como vector energético limpio está llamado a ser el combustible del futuro mientras que el propileno tiene una gran importancia como materia prima en la industria química. Además, en este capítulo introductorio también se detalla el estado del arte relativo a la obtención de hidrógeno y propileno mediante el reformado de metano con vapor de agua y la deshidrogenación de propano respectivamente.

A continuación, el **Capítulo II** recoge los objetivos principales que se establecen al inicio de la tesis además del alcance de la investigación. Además, se recogen los objetivos parciales para la optimización de los sistemas catalíticos de estudio para la producción de hidrógeno mediante diversos diseños de sistemas de reacción para el reformado de metano con vapor de agua y, de propileno mediante el desarrollo y optimización de sistemas catalíticos para la deshidrogenación directa de propano.

En el **Capítulo III** se detalla la metodología experimental llevada a cabo para la realización del presente trabajo de investigación. En él se presentan los materiales y los métodos de síntesis utilizados para la preparación de los diferentes sistemas de reacción y separación utilizados (tubos cerámicos, membranas, catalizadores, MOFs), así como las técnicas de caracterización empleadas. Además, se describe el equipamiento utilizado para realizar los ensayos de actividad catalítica y los equipos de análisis empleados para la obtención de los resultados que componen la tesis.

Una vez justificado el interés, señalados los objetivos y descritos los procedimientos seguidos a lo largo de la tesis, el **Capítulo IV** recoge los resultados experimentales referentes a los sistemas catalíticos estudiados para la producción de hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor de agua, SMR. Este capítulo se divide en dos apartados. En el primer

apartado, se estudia un nuevo sistema catalítico constituido por un tubo cerámico poroso donde se estudia la deposición de las capas nanoporosas de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ y la deposición, a su vez, de paladio en los poros de ambas estructuras. La reacción de reformado de metano para la producción de hidrógeno se realiza a 11 bares de presión y en un rango de temperatura comprendido entre 500 °C y 900 °C. En estas condiciones de trabajo se ha concluido que a baja temperatura la adición de las capas de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ puede ser beneficiosa, pero a partir de los 600 °C estas capas se van desprendiendo del soporte. A una temperatura de 500 °C y 11 bares de presión se han alcanzado conversiones de metano del 15.6% con el reactor 100/1/2. En el segundo apartado, se realiza el estudio conceptual de varios reactores de membranas. Primero se evalúa la eficiencia de las membranas de Pd-Ag, seguido del reactor tipo COM (*catalysts on membrane*) y, por último, se diseña y se estudia un nuevo reactor con membrana que aúna el reactor cerámico poroso del primer apartado y una membrana constituida por un capilar cerámico de Pd-Ag. Con este último diseño se consigue llegar a separar un 60% de hidrógeno a 500 °C, siendo la membrana 100% selectiva hacia el hidrógeno.

El **Capítulo V** contiene los resultados referentes a los sistemas catalíticos estudiados para la producción de propileno mediante la deshidrogenación directa de propano, PDH. En un primer apartado, se investiga el efecto del método de preparación de los catalizadores de PtSn y cómo afecta, tanto la modificación del soporte con  $\text{La}_2\text{O}_3$  o Zn, como la adición de un tercer metal en la actividad de estos catalizadores. Los catalizadores impregnados secuencialmente muestran una conversión de metano mayor debido a la mejor dispersión del Pt, siendo el doble en el catalizador bimetálico que opera a 600 °C. La modificación del soporte con  $\text{La}_2\text{O}_3$  conlleva la reducción de los centros ácidos fuertes del catalizador y, por tanto, una mayor selectividad hacia propileno. Tras 18 horas en reacción, los catalizadores PtSn/ $\text{La}^S$  y PtSnZn/ $\text{La}^S$  muestran una selectividad de 97.8% y 98.2% respectivamente. Por último, la adición de Zn como tercer metal mejora la conversión del catalizador. En el caso de los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>), en el ensayo de estabilidad se observa un incremento medio de la conversión para todo el intervalo de un 43.3% al incorporar el Zn. Por otro lado, en el segundo apartado, debido al gran interés y a las excelentes propiedades de las estructuras metal-orgánicas (MOFs) se prepara un catalizador de PtSn derivado de un MOF. Para ello, primero se sintetiza el MOF de aluminio MIL-53 y se dopa con los metales Pt y Sn. Tras la síntesis y limpieza del MOF, se obtiene una estructura con los poros desbloqueados. Además, después del proceso de dopaje de los metales se consigue un catalizador (PtSn/MOF) con una cantidad de Pt y Sn del 0.4%. Este catalizador, en comparación con su homólogo soportado en alúmina comercial y preparado por co-impregnación, presenta una menor conversión de propano. Aun así, cabe destacar la excelente

selectividad hacia propileno, el cual es selectivo en un 100% y se mantiene constante sin perder dicha selectividad tras las 18 horas de reacción.

Por último, en el **Capítulo VI** se resume las principales conclusiones más relevantes alcanzadas a lo largo del presente trabajo experimental de acuerdo con los objetivos establecidos en el *Capítulo II*. Asimismo, también se proponen futuras líneas de investigación para cada uno de los campos estudiados.

## Laburpena

Doktorego tesi hau Bilboko Ingeniaritza Eskolako (UPV/EHU) Ingeniaritza Kimiko eta Ingurumen Ingeniaritza Saileko SuPrEn (Prozesu Iraunkorreko Ingeniaritza) ikerketa taldean garatu da, Ion Agirre Arisketa eta Laura Barrio Cagigal doktoreen zuzendaritzapean.

**I. kapituluak**, baliabide fosiletan oinarritutako energia-sistema aldatzea helburu duen ikerketa-lan hau egiteko beharra justifikatzen da. Zalantzarik gabe, egungo energia-eskaera areagotuta eta baliabide fosilen agorpenarekin batera ezinbestekoa da ekoizpen prozesuak hobetzea eta optimizatzea. Hori dela eta, lau urte hauetan egindako lanaren ardatza balio erantsi handiko konposatuak lortzean oinarritzen da, hala nola hidrogenoa eta propilenoa. Hidrogenoa energia bektore gisa etorkizuneko erregaia izatera deituta dago, eta propilenoak industria kimikoan lehengai gisa garrantzi handia du. Horrez gain, sarrerako kapitulu honetan metanoaren ur-lurrun erreformatua eta propanoaren deshidrogenazioaren bidez, hidrogenoa eta propilenoa lortzeari dagokion berrikuspen sakona egiten da, hurrenez hurren.

Ondoren, **II. kapituluak** tesiaren hasieran ezarritako helburu nagusiak eta ikerketa irismenak definitzen dira. Halaber, hidrogenoa eta propilenoa ekoizteko sistema katalitikoen hobekuntza abiapuntu hartuta helburu partzialak deskribatzen dira.

**III. kapituluak** ikerketa-lan hau burutzeko egindako prozedura esperimentalak zehazten da. Bertan, erabilitako erreakzio- eta bereizketa-sistema desberdinak (hodi zeramikazkoak, mintzak, katalizatzaileak, MOFak) prestatzeko erabili diren materialak eta sintesi-metodoak aurkezten dira, baita erabilitako karakterizazio-teknikak ere. Gainera, jarduera katalitikoaren saiakuntzak egiteko erabilitako ekipamenduak eta tesia osatzen duten emaitzak lortzeko erabili diren analisi teknikak deskribatzen dira.

Behin interesa justifikatuta, helburuak adierazita eta tesian zehar jarraitutako prozedurak deskribatuta, **IV. kapituluak**, hidrogenoa metanoaren ur-lurrun erreformatuaren (SMR) bidez ekoizteko ikertutako sistema katalitikoek dagokien emaitza esperimentalak biltzen dira. Kapitulu hau bi ataletan banatzen da. Lehenengo atalean, zeramikazko hodi porotsu batez osatutako sistema katalitiko berri bat aztertzen da, non  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$  geruza nanoporotsuen deposizioa eta paladioaren deposizioa aztertzen den. Paladioaren deposizioa bai  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ko euskarrian eta baita geruza nanoporotsuetan aztertu da. Hidrogenoa ekoizteko metanoaren erreformatu-erreakzioa 11 bar-eko presioan eta 500 °C eta 900 °C arteko tenperatura-tartean egiten da. Lan baldintza hauetan, erreakzio tenperatura baxuan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ -ko geruzak gehitzea onuragarria izan daitekeela ondorioztatu da, baina 600 °C-tik aurrera geruza horiek euskarritik askatzen dira. 500 °C-ko tenperaturan eta 11 bar-eko presioan, 100/1/2 erreaktorearekin %15.6ko metano-konbertsioa lortu da. Bigarren atalean, hainbat mintz-



erreaktoreren azterketa kontzeptuala egiten da. Lehenik eta behin, Pd-Ag mintzen eraginkortasuna ebaluatzen da, ondoren COM (katalizatzaileak mintzean) motako erreaktorea eta, azkenik, mintz bidezko erreaktore berri bat diseinatu eta aztertzen da. Azken erreaktore hau, lehen ataleko zeramikazko erreaktore porotsua eta Pd-Ag zeramikazko kapilar batez osatutako mintz bat batzen ditu. Diseinu honen bidez, hidrogenoaren %60 bereiztea lortzen da 500 °C-tan, mintza hidrogenoarekiko %100 selektiboa izanik.

**V. kapituluak** propanoaren deshidrogenazio zuzenaren (PDH) bidez propilenoa ekoizteko aztertutako sistema katalitikoei buruzko emaitzak jasotzen ditu. Lehen atal batean, PtSn katalizatzaileak prestatzeko metodoaren eragina ikertzen da. Horrez gain, euskarriaren aldaketa  $\text{La}_2\text{O}_3$ -arekin eta hirugarren metal bat (Zn) gehitzeak katalizatzailearen jardueran duen eragina ikertzen da ere. Sekuentzialki inpregnatutako katalizatzaileek metano-konbertsio handiagoa erakusten dute, Pt hobeto sakabanatuta dagoelako; modu honetan, katalizatzaile bimetalikoekin konbertsio emaitza bikoitzak lortzen dira 600 °C-an. Euskarria  $\text{La}_2\text{O}_3$ -rekin aldatzeak katalizatzailearen zentro azido indartsuak murriztea dakar eta, beraz, propilenoarekiko selektibitatea areagotzen da. Erreakzioan 18 ordu igaro ondoren, PtSn/ $\text{La}^S$  eta PtSnZn/ $\text{La}^S$  katalizatzaileek %97.8ko eta %98.2ko selektibitatea erakusten dute, hurrenez hurren. Azkenik, hirugarren metal gisa Zn-a gehitzeak katalizatzailearen metano konbertzioa hobetzen du.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -n euskarri diren katalizatzaileen kasuan (PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>), egonkortasun-proban, %43.3ko konbertsioaren batez besteko igoera ikusten da Zn gehitzen denean. Bestalde, bigarren atalean, egitura metal-organikoen (MOF) interes handia eta propietate bikainak direla eta, MOF batetik eratorritako PtSn katalizatzailea prestatzen da. Horretarako, lehenik eta behin, MIL-53 aluminio MOF-a sintetizatzen da eta Pt eta Sn metalekin dopatzen da. MOF-aren sintesiaren eta garbiketaren ondoren, blokeatu gabeko poroak dituen egitura bat lortzen da. Gainera, metalezko dopatze-prozesuaren ondoren, Pt eta Sn %0.4ko kantitatea duen katalizatzaile bat (PtSn/MOF) lortzen da. Katalizatzaile honek, alumina komertzialean euskarritako eta ko-inpregnazio bidez prestatutako katalizatzaile homologoarekin alderatuta, propano-konbertsio txikiagoa aurkezten du. Hala eta guztiz ere, azpimarratzekoa da propilenoarekiko aurkezten duen selektibitate bikaina; %100ean selektibitatea aurkezten du eta 18 orduko erreakzioan mantendu ondoren selektibitate hori galdu gabe mantentzen da.

Azkenik, **VI. kapituluak** lan experimental honetan zehar lortutako ondorio esanguratsuenak laburbiltzen ditu *II. kapitulu*an ezarritako helburuen arabera. Era berean, etorkizuneko ikerketa-ildoak ere proposatzen dira aztertutako alor bakoitzerako.

## Summary

This PhD thesis has been carried out in the SuPrEn research group (Sustainable Process Engineering), belonging to the Department of Chemical and Environmental Engineering of the Bilbao Faculty of Engineering (University of the Basque Country, UPV/EHU) under the supervision of Dr. Ion Agirre Arisketa and Dr. Laura Barrio Cagigal.

In **Chapter I**, the need to carry out this research work is justified, through which a change in the present energy system based on fossil resources is sought. Undoubtedly, the increased of energy demand and the depletion of fossil sources make necessary to search for alternatives in order to improve and optimize existing processes. For this reason, the work carried out over these four years focuses on obtaining compounds with high added value such as hydrogen and propylene. Hydrogen as a clean energy vector is called to be the fuel of the future while propylene is of great importance as a raw material in the chemical industry. In addition, this introductory chapter also details the state of the art with regard to hydrogen and propylene production by methane steam reforming and propane dehydrogenation reactions, respectively.

**Chapter II** defines the main objectives that are established at the beginning of the thesis as well as the scope of the investigation. Furthermore, the partial objectives are collected for the optimization of the catalytic systems under study for the production of hydrogen and propylene by steam methane reforming and direct dehydrogenation of propane, respectively.

**Chapter III** details the experimental methodology carried out to fulfill this research work. Materials and synthesis methods used for the preparation of different reaction and separation systems (ceramic tubes, membranes, catalysts, MOFs), as well as the characterization techniques used are presented. In addition, the equipment used to carry out the catalytic activity tests and the analysis equipment used to obtain the results are also described.

Once the interest has been justified, the objectives have been indicated and the procedures followed throughout the thesis have been described, **Chapter IV** collects the experimental results regarding the catalytic systems studied for the production of hydrogen by steam methane reforming, SMR. This chapter is divided into two sections. In the first section, a new catalytic system consisting of a porous ceramic tube is studied in which the deposition of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ nanoporous layer and the deposition of palladium in the pores of both structures is evaluated. Steam methane reforming reaction is conducted between 500 °C and 900 °C under 11 bar.

Under these working conditions, it has been concluded that at low temperature the addition of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ layers can be beneficial, but above 600 °C these layers are detached from the support. At a temperature of 500 °C and a pressure of 11 bar, methane conversions of 15.6% have been achieved with the 100/1/2 reactor. In the second section, the conceptual study of several membrane reactors is carried out. Firstly, the efficiency of the Pd-Ag membranes is evaluated, followed by the COM (*catalysts on membrane*) type reactor and, finally, a new membrane reactor is designed and studied. This last reactor combines the porous ceramic reactor studied in the first section and a membrane consisting of a ceramic Pd-Ag capillary. With this design, it is possible to separate 60% of hydrogen at 500 °C, being the membrane 100% selective toward hydrogen.

**Chapter V** contains the results regarding the catalytic systems studied for the production of propylene by direct dehydrogenation of propane, PDH. In a first section, the effect of the PtSn catalyst preparation method is investigated, as well as the effect of the modification of the support with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the addition of a third metal (Zn) on the activity of these catalysts. Sequentially impregnated catalysts show higher methane conversions due to a better Pt dispersion; thus, double-conversions were achieved with the bimetallic catalysts operating at 600 °C. The modification of the support with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entails the reduction of the strong acid sites of the catalyst and, therefore, a greater selectivity towards propylene. After 18 hours in stream, the PtSn/La<sup>S</sup> and PtSnZn/La<sup>S</sup> catalysts show a selectivity of 97.8% and 98.2%, respectively. Finally, the addition of Zn as a third metal improves the conversion of the catalyst. In the case of the catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>), regarding the stability test, an average increase in the conversion for the entire range of 43.3% is observed when Zn is incorporated. On the other hand, in the second section, due to the great interest and the excellent properties of metal-organic structures (MOFs), a PtSn catalyst derived from a MOF is prepared. Consequently, the MIL-53 aluminum MOF is first synthesized and then doped with Pt and Sn. After the synthesis and cleaning of the MOF, the material shows a structure with unblocked pores. Furthermore, after the metal doping process, a catalyst (PtSn/MOF) with a quantity of Pt and Sn of 0.4% is obtained. This catalyst, compared to its counterpart supported on commercial alumina and prepared by co-impregnation, presents a lower conversion of propane. However, it is worth noting the excellent selectivity towards propylene, which is 100% selective which remains constant after 18 hours of reaction.

Finally, **Chapter VI** summarizes the main conclusions derived from the present experimental work in accordance with the objectives established in *Chapter II*. Likewise, future lines of research are also proposed for each of the fields studied.



## Índice de contenidos

<b>Capítulo I.</b> Introducción y estado del arte .....	1
<b>Capítulo II.</b> Objetivos y alcance de la tesis .....	95
<b>Capítulo III.</b> Metodología experimental .....	101
<b>Capítulo IV.</b> Estudio de sistemas catalíticos y diseño conceptual de reactores de membrana para el reformado de metano con vapor de agua.....	139
<b>Capítulo V.</b> Estudio de catalizadores PtSn para la deshidrogenación de propano .....	181
<b>Capítulo VI.</b> Conclusiones globales y propuestas de futuro.....	243
<b>Anexo I</b> .....	251
<b>Anexo II</b> .....	271
<b>Planos</b> .....	285



## Listado de acrónimos

2-EH	2-etilhexanol
A <sup>I</sup>	Anexo I
A <sup>II</sup>	Anexo II
AIE	Agencia Internacional de Energía
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl	PLOT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl
ATR	<i>Autothermal reforming</i> , reformado autotérmico
B.E.T	Bruneauer-Emmett-Teller
BDC-H <sub>2</sub>	Ácido tereftálico
BDC-NH <sub>2</sub>	Tereftalato de amino
BDC-NO <sub>2</sub>	Tereftalato de amino
BDC-Na <sub>2</sub>	Tereftalato de sodio
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C-H	Enlace carbono hidrógeno
C-C	Enlace carbono carbono
CAU	<i>Christian-Albrechts-University</i>
CCR	<i>Continuous catalyst regeneration</i> , continua regeneración del catalizador
CCUS	Captura, almacenamiento y uso de carbono
CGN	Combustión glicina-nitrato
COM	<i>Catalysts on membrane</i> , catalizador sobre membrana
CSCRM	<i>Combined steam and CO<sub>2</sub> of reforming of methane</i>
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i> , deposición química en fase vapor
CP	Co-impregnación
DFT	<i>Density functional theory</i> , teoría del funcional de la densidad
DMF	N-N- dimetilformamida
DRM	<i>Dry reforming of methane</i> , reformado seco de metano
DRX	Difracción de rayos X
DS	<i>Double skin</i>
DTP-NH <sub>3</sub>	Desorción de amoniaco a temperatura programada
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray</i> , análisis dispersivo de rayos X
EP	<i>Electroplating deposition</i> , deposición electroquímica
ELP	<i>Electroless plating deposition</i> , deposición no electroquímica

FBMR	<i>Fluidized bed membrane reactor</i> , reactor de membrana de lecho fluidizado
FCC	<i>Fluidized catalytic cracking</i> , craqueo catalítico en lecho fluidizado
FR	Factor de respuesta
GC	<i>Gas chromatograph</i> , cromatógrafo de gases
GEI	Gases de efecto invernadero
GHSV v	<i>Gas hourly space velocity</i> , velocidad espacial por hora de gas”
GLP	Gases licuados del petróleo
H-H	Enlace hidrógeno hidrógeno
HAADF	<i>High angle anular dark field</i>
HC	Hidrocarburo
HT	Hidrotermal
HT-WGS	<i>High temperature water gas shift</i>
ICP-OES	Espectroscopía de plasma
IP	Intensificación de procesos
IPA	Isopropanol
IPCC	Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático
$k_d$	Constante de desactivación
LT-WGS	<i>Low temperature water gas shift</i>
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MeOH	Metanol
MET	Microscopia electrónica de transmisión
METB	Microscopia electrónica de transmisión y barrido
MFC	<i>Mass flow controller</i> , controlador de flujo másico
MIL	<i>Materials Institute Lavoisier</i>
MOC	<i>Membrane on catalyst</i> , membrana sobre catalizador
MOF	<i>Metal organic framework</i> , estructura metal-orgánica
MPC	Materia prima crítica
MS5A	CP-MolSieve 5
MTO	<i>Methanol to olefins</i> , proceso de metanol a olefinas
MTP	<i>Methanol to propylene</i> , proceso de metanol a propileno
OSR	<i>Oxidative steam reforming</i> , reformado oxidativo
OPDH	<i>Oxidative propane dehydrogenation</i> , deshidrogenación oxidativa de propano
PP	Polipropileno
PBMR	<i>Pack bed membrane reactor</i> , reactor de membrana de lecho fijo



PDH	<i>Propane dehydrogenation</i> , deshidrogenación de propano
PCN	<i>Porous Coordination Networks</i>
RCP	Reactor cerámico poroso
PPU	CP-PoraPLOT U
PO	<i>Propylene oxide</i> , óxido de propileno
POX	Partial oxidation, oxidación parcial
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i> adsorción por oscilación de presión, “”
PSS	<i>Porous stainless steel</i> estructura porosa de acero inoxidable, “”
PVD	<i>Physical vapour deposition</i> deposición física en fase vapor, “”
R+M	Reactor seguido de membrana
RCP	Reactor cerámico poroso
RCP+M	Reactor cerámico poroso con membrana
RM	Reactor de membrana
RTP-H <sub>2</sub>	Reducción programada por temperatura de hidrógeno
S	Selectividad
SMR	<i>Steam methane reforming</i> , reformado de metano con vapor de agua
SR	<i>Steam reforming</i> , reformado de vapor de agua
SW	Swagelok
TGA	Termogravimétrico
TOF	<i>Methane turnover frequency</i>
US-DOE	Departamento de Energía de los Estados Unidos
WGS	<i>Water gas shift</i>
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i> , velocidad espacial por hora de peso
X	Conversión
$\bar{x}$	Promedio
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
Y	Rendimiento
YSZ	<i>Yttria-stabilized zirconia</i> , zirconia estabilizada con yttria



# **Capítulo I**

## *Introducción y estado del arte*



## Índice de contenidos

1. Introducción.....	10
1.1. Escenario energético global .....	10
1.2. Generación e importancia del hidrógeno.....	12
1.2.1. Clasificación de los tipos de hidrógeno.....	13
1.2.2. Procesos para la producción de hidrógeno .....	15
1.3. Generación e importancia del propileno.....	17
2. Estado del arte del reformado de metano con vapor de agua, SMR.....	19
2.1. Catalizadores para SMR.....	21
2.1.1. Catalizadores de Ni.....	21
2.1.1.1. Soportes para los catalizadores de Ni .....	21
2.1.1.2. Promotores empleados para los catalizadores de Ni.....	24
2.1.2. Catalizadores basados en metales nobles.....	27
2.2. Intensificación de procesos: uso de reactores de membrana .....	29
2.2.1. Membranas de Pd para la separación de hidrógeno .....	30
2.2.2. Diferentes configuraciones de reactores de membrana .....	37
2.2.2.1. Reactor de membrana de lecho fijo, PBMR.....	37
2.2.2.2. Reactor de membrana de lecho fluidizado, FBMR.....	41
2.2.2.3. Otras membranas.....	44
3. Estado del arte de la deshidrogenación directa de propano, PDH .....	44
3.1. Procesos industriales de PDH.....	47
3.1.1. Catofin® .....	47
3.1.2. Oleflex™ .....	48
3.2. Catalizadores para la PDH .....	49
3.2.1. Catalizadores convencionales de PtSn para la PDH.....	50
3.2.1.1. Co-alimentación de H <sub>2</sub> para prevenir la formación de coque .....	51
3.2.1.2. Promotores catalíticos.....	52
3.2.1.3. Efecto del soporte .....	61

3.2.2. Catalizadores de PtSn derivados de MOFs para la PDH .....	64
3.2.2.1. Síntesis general de los MOFs .....	66
3.2.2.2. Identificación de las propiedades clave de los MOFs para su uso como soportes activos de centros catalíticos.....	67
3.2.2.3. MOFs de aluminio (MIL-53(Al)) como precursores de soportes de alúmina para catálisis. ....	70
3.2.2.4. Síntesis para la incorporación de metales en el MOF de aluminio (MIL-53(Al)). ....	74
4. Referencias.....	76

## Índice de figuras

Figura 1. Consumo de energía primaria en 2019 a nivel mundial <sup>1</sup> .....	10
Figura 2. Emisión global de CO <sub>2</sub> desde 1990 hasta la actualidad <sup>4</sup> .....	11
Figura 3. Sistema energético en la actualidad y en el futuro <sup>5</sup> .....	12
Figura 4. Clasificación del hidrógeno por colores. ....	13
Figura 5. Procesos para la producción de hidrógeno en función de la materia prima. ....	16
Figura 6. Tendencia del uso del hidrógeno <sup>17</sup> . ....	17
Figura 7. Demanda global de propileno en forma de derivados <sup>8</sup> .....	18
Figura 8. Materias primas y procesos comerciales para la producción de propileno, así como los productos obtenidos y sus aplicaciones (adaptado de Otroshchenco et al. <sup>22</sup> ).....	19
Figura 9. Esquema del proceso de reformado de metano con vapor de agua, SMR (adaptado de Barelli et al. <sup>33</sup> ). ....	20
Figura 10. Esquema de a) Reactor y separación por membrana y b) Reactor de membrana. ....	30
Figura 11. Esquema simplificado del concepto de separación por membrana <sup>75</sup> .....	30
Figura 12. Clasificación de las membranas. ....	31
Figura 13. Comparación de la solubilidad del hidrógeno en varios metales a 1 atm de presión (adaptado de Yun et al. <sup>89</sup> ). ....	32
Figura 14. Sistema paladio-hidrógeno (Pd/H)(adaptado de Yun et al. <sup>89</sup> ).....	33
Figura 15. Mecanismo de permeación del H <sub>2</sub> a través de la capa de Pd. ....	34
Figura 16. a) Reactor PBMR con el lecho catalítico en el núcleo de la membrana, b) Reactor PBMR con el lecho catalítico entorno a la membrana (adaptado de Murmura et al. <sup>119</sup> ).....	38
Figura 17. Esquema del reactor FBMR.....	41
Figura 18. Análisis termodinámico de la PDH. a) Dependencia de la presión y la conversión de equilibrio en función de la temperatura, b) Energía de Gibbs de las diferentes reacciones presentes en la PDH vs T <sup>141</sup> .....	45
Figura 19. Mecanismo de deshidrogenación de propano propuesto (adaptado de Liu et al. <sup>143</sup> ). ....	45
Figura 20. Esquema del proceso industrial de deshidrogenación Catofin® (adaptado de Otroshchenco et al. <sup>146</sup> ).....	47
Figura 21. Esquema del proceso industrial de deshidrogenación Oleflex™ (adaptado de Otroshchenco et al. <sup>146</sup> ).....	48
Figura 22. Mecanismos de desactivación y estrategias para disminuirlos.....	50
Figura 23. Efecto de la co-alimentación con H <sub>2</sub> en la PDH. (a) reactividad, (b) comparación del volumen (%) de propeno formado con la concentración de equilibrio y (c) selectividad <sup>162</sup> . ....	51

Figura 24. Esquema de ruta dominante en la reacción de PDH (adaptado de Saerens et al. <sup>139</sup> ). .....	52
Figura 25. Selección de los promotores metálicos estudiados en el presente estado del arte. .....	53
Figura 26. Esquema de la estructura de un MOF.....	64
Figura 27. Diferentes ligandos orgánicos empleados en la síntesis de materiales MOFs.....	65
Figura 28. Síntesis solvotermal de los MOFs. ....	66
Figura 29. Aplicación de los MOFs en catálisis <sup>254</sup> . ....	69
Figura 30. Esquema del MOF MIL-53(Al) (adaptado de Nguyen, 2019 <sup>272</sup> ).....	72
Figura 31. Reacción general para obtener MIL-53(Al) mediante síntesis convencional y la nueva propuesta de síntesis <sup>273</sup> . ....	73
Figura 32. Estructura cristalina y patrones de difracción experimentales y calculados del MIL-53(Al). a) después de su síntesis, b) después del proceso de lavado y activación, con moléculas de agua adsorbidas en los poros, y c) material activado con temperatura (adaptado de Giovine, 2016 <sup>274</sup> ). ....	74



## Índice de tablas

Tabla 1. Tabla-resumen de los catalizadores base Ni revisados en el presente estado del arte. .....	23
Tabla 2. Tabla-resumen de los catalizadores bimetálicos de Ni revisados en el presente estado del arte. ....	26
Tabla 3. Tabla-resumen de los catalizadores monometálicos de metales nobles revisados en el presente estado del arte. ....	28
Tabla 4. Objetivos del 2015 establecidos por el US DOE para las membranas de separación de H <sub>2</sub> . ....	37
Tabla 5. Tabla-resumen de los reactores PBMRs revisados en el presente estado del arte...	40
Tabla 6. Tabla-resumen de los reactores FBMRs revisados en el presente estado del arte...	43
Tabla 7. Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores para la PDH.....	49
Tabla 8. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> revisados en el presente estado del arte.....	55
Tabla 9. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con metales alcalinos como promotores revisados en el presente estado del arte.....	55
Tabla 10. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con metales de transición como promotores revisados en el presente estado del arte.....	58
Tabla 11. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con tierras raras como promotores revisados en el presente estado del arte.....	60
Tabla 12. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con otros metales (In, Ga) como promotores revisados en el presente estado del arte. ....	60
Tabla 13. Tabla-resumen de los óxidos metálicos usados como soporte para los catalizadores PtSn revisados en el presente estado del arte. ....	63
Tabla 14. Resumen de los catalizadores derivados de MOFs utilizados para la PDH y OPDH. .....	70
Tabla 15. Resumen de los MOFs más representativos de la familia MIL. ....	71



En este capítulo, primero se ofrece una descripción general de las preocupaciones ambientales de la demanda y producción mundial de energía. Se discute brevemente la importancia de la producción de energía limpia y la necesidad por apostar por compuestos de alto valor añadido como son el hidrógeno y el propileno. Tras lo cual, se presenta el hidrógeno como vector energético, así como las tecnologías más comúnmente utilizadas para su producción. Del mismo modo, se detalla la importancia del propileno como materia prima para la industria petroquímica y los procesos industriales más relevantes para su obtención.

A continuación, en un segundo apartado, se describe más detalladamente el proceso de producción de hidrógeno a través del reformado catalítico de metano con vapor de agua (*Steam methane reforming*, SMR), así como los catalizadores y condiciones de operación más usados en dicho proceso. Además, se recoge la importancia del uso de los reactores de membrana (RM) como alternativa a los sistemas convencionales de reacción y separación. En este ámbito, se revisan las membranas de paladio y las configuraciones de RM más relevantes para el SMR.

En el tercer y último apartado de este capítulo, se detalla el proceso de deshidrogenación directa de propano (*Propane dehydrogenation*, PDH) y más en concreto el uso de catalizadores base Pt. En este apartado también se presentan las estructuras metal-orgánicas y su posible uso en el campo de la catálisis.

## 1. Introducción

### 1.1. Escenario energético global

La energía primaria engloba la energía que se obtiene directamente de fuentes naturales y consiste en: combustibles como el petróleo, el gas natural o la biomasa, entre otros, en energía solar, energía eólica y energía geotérmica, entre otras. Generalmente, para su uso es necesaria su transformación en una fuente de energía secundaria como la electricidad o el calor.

En la actualidad, la demanda de energía primaria crece cada año, en el 2019 el crecimiento fue del 1.3%. En conjunto, el uso de combustibles fósiles representa el 84.3% total de energía primaria consumida a nivel mundial. No obstante, han sido las energías renovables las que han aumentado en mayor medida, ya que en el 2019 representaron más del 40% del crecimiento global en energía primaria. Sin embargo, este incremento en el uso de energías renovables sigue sin ser suficiente debido a la todavía gran dependencia de las energías fósiles y más en concreto del carbón y del petróleo (Figura 1)<sup>1</sup>.

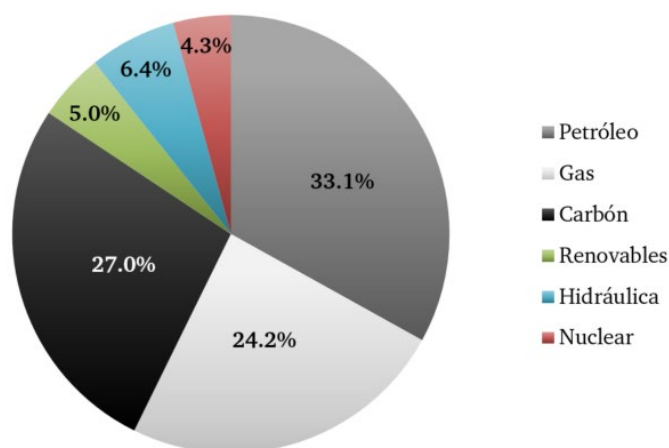


Figura 1. Consumo de energía primaria en 2019 a nivel mundial<sup>1</sup>.

Por ello, la creciente tasa de consumo de energía junto a la alta dependencia de la producción de la misma a partir de los combustibles fósiles son los causantes de las evidentes consecuencias negativas ambientales que están originando el cambio climático. Según el Panel Intergubernamental sobre el Control Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) la creciente concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, debida principalmente al uso de combustibles fósiles para la generación de energía, es la principal razón del cambio climático y el calentamiento global<sup>2</sup>. El aumento de la concentración de los GEI desde 1750 se debe inequívocamente a la actividad antropogénica. Desde, 2011 la concentración de estos gases en la atmósfera ha seguido en aumento, alcanzando promedios anuales de 410 ppm de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 1866 ppb de metano (CH<sub>4</sub>) y 332 ppb de

óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) en 2019 (mediciones informadas por el sexto informe, de evaluación, AR6)<sup>3</sup>. En la Figura 2 se muestra la evolución que ha tenido la emisión global de CO<sub>2</sub>, donde se puede apreciar su aumento progresivo. Aunque en el 2020 las emisiones de CO<sub>2</sub> hayan disminuido un 5.8% debido a la pandemia sufrida por la Covid-19, el contenido de CO<sub>2</sub> emitido en el 2020 fue de 31.5 Gt, entorno a un 50% más que desde que empezó la revolución industrial<sup>4</sup>.

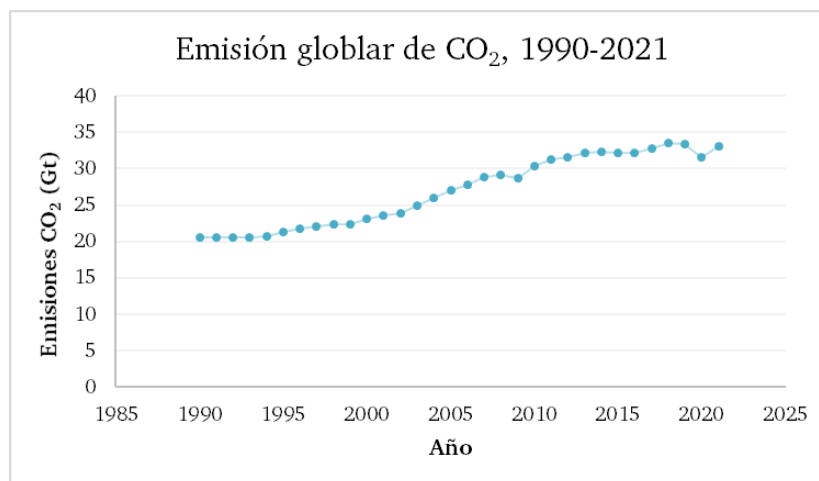


Figura 2. Emisión global de CO<sub>2</sub> desde 1990 hasta la actualidad<sup>4</sup>.

Con el fin de limitar el calentamiento global y cumplir con el objetivo establecido de conseguir una neutralidad climática para 2050, la Agencia Internacional de Energía (AIE) asegura la necesidad de detener cuanto antes la explotación y producción de energías no renovables como son el gas, el petróleo y el carbón. Por ello, se deben impulsar las energías renovables y sustituir completamente los combustibles fósiles por fuentes limpias y renovables<sup>4</sup>.

En este contexto, el aprovechamiento de los recursos disponibles, la búsqueda de nuevos productos de mayor valor añadido o ambientalmente más sostenibles, la eficiencia energética y la promoción de las energías renovables se convierten en herramientas claves para mitigar el impacto ambiental de las actividades humanas. De igual modo, buscar la independencia energética es clave para reducir la dependencia energética del exterior.

Por ello, es necesario la transformación del modelo energético (Figura 3) y, avanzar hacia una economía baja en carbono. Mas, teniendo en cuenta que el suministro futuro de derivados del petróleo presenta incertidumbres e inestabilidad en los ámbitos económico, de abastecimiento y ambiental. Por esta razón, se está incentivando el uso de combustibles alternativos al petróleo.

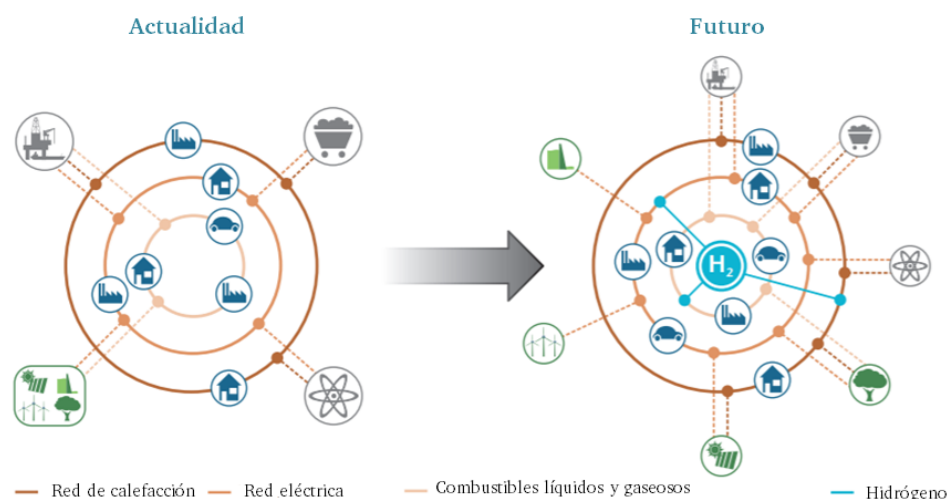


Figura 3. Sistema energético en la actualidad y en el futuro<sup>5</sup>.

Para hacer frente a dichos retos, es necesaria la generación de productos de alto valor añadido, de una manera eficiente, así como ambiental y económicamente sostenibles. Por ello, es necesario desarrollar nuevos combustibles y compuestos químicos de alto valor añadido más sostenibles para hacer frente a las nuevas directrices para la lucha contra el cambio climático. En la presente tesis doctoral se estudian tanto la producción del hidrógeno<sup>6,7</sup> como del propileno<sup>8</sup>, compuestos relevantes en el inmediato futuro, partiendo de gas natural, queriendo lograr procesos de producción más eficientes.

## 1.2. Generación e importancia del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico más ligero y abundante del universo y está presente en el agua y en todos los compuestos orgánicos. Puede considerarse como el combustible óptimo, dado que presenta la mayor densidad energética por unidad de masa y no produce gases contaminantes derivados de su uso para obtener energía. Sin embargo, el hidrógeno no está presente de forma libre en la naturaleza, debe ser producido mediante transformaciones químicas de las sustancias en las que está contenido. Por esta razón, el hidrógeno no se puede considerar como una fuente energética, sino que es un vector energético para la transferencia y/o almacenamiento de energía. En este contexto, se puede considerar que el hidrógeno es el único vector energético teóricamente inagotable, capaz de satisfacer la demanda energética mundial de los próximos años. Además, es un combustible exento de carbono, por lo que la combustión de hidrógeno solo produce vapor de agua<sup>6,7</sup>.

En términos generales, el hidrógeno puede contribuir a un futuro energético sostenible, pero para ello es necesario tanto la mejora de las tecnologías existentes como el desarrollo de nuevos procesos para su producción.

### 1.2.1. Clasificación de los tipos de hidrógeno

El hidrógeno se puede producir a partir de diversos procesos y materias primas clasificándolo por colores<sup>9,10</sup> en función de la tecnología de producción y de la materia prima de partida. (Figura 4). Principalmente, se diferencian cuatro tipos de hidrógeno: el hidrógeno negro-marrón, el gris, el azul y el verde. Sin embargo, también se puede hablar de hidrógeno turquesa o rosa, entre otros.

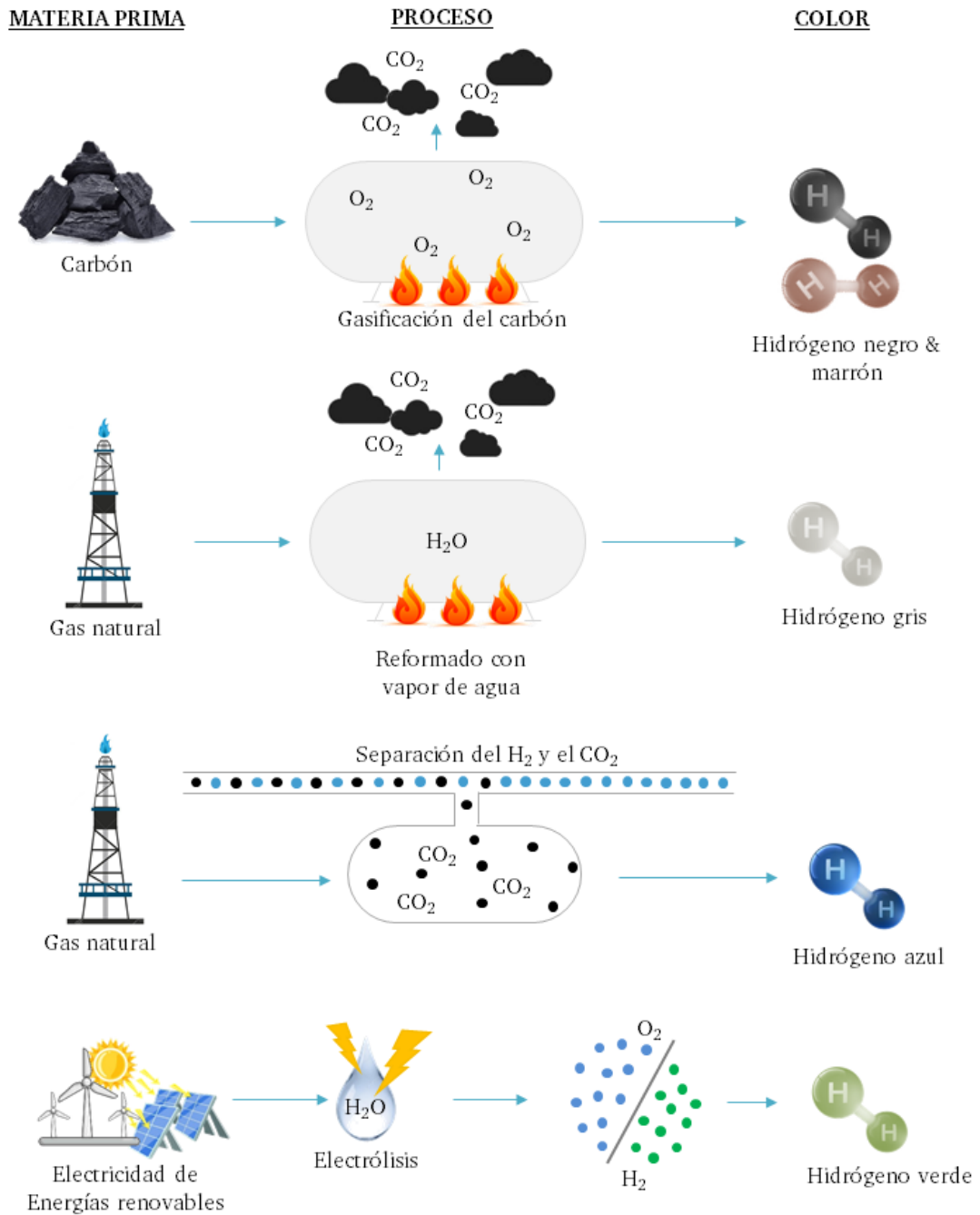


Figura 4. Clasificación del hidrógeno por colores.

### Hidrógeno negro, marrón.

El hidrógeno negro o marrón se produce mediante la gasificación de carbón. Los colores negro y marrón se refieren al tipo de carbón: bituminoso (negro) o lignito (marrón). Este es un proceso muy contaminante donde se producen CO<sub>2</sub> y CO como subproductos, compuestos que favorecen el efecto invernadero (CO<sub>2</sub>) o contaminantes (CO) tanto para el medio ambiente como para el ser humano.

### Hidrógeno gris.

El hidrógeno gris se produce a partir de fuentes fósiles con una mayor relación H/C, como el gas natural, mediante el proceso de reformado con vapor, que tiene como resultado, además del H<sub>2</sub>, la producción de CO<sub>2</sub>. Este último compuesto adsorbe la radiación infrarroja procedente de la tierra, favoreciendo el calentamiento global del planeta. En la actualidad la mayor parte del hidrógeno del mundo se produce mediante este proceso<sup>9,10</sup>.

### Hidrógeno azul.

El hidrógeno azul es aquel que se produce a partir de fuentes y procesos que liberan CO<sub>2</sub> al medio ambiente, pero que luego es capturado y almacenado, llegando a utilizarse en algunos casos en otros procesos. En este caso se habla de captura, almacenamiento y uso de carbono (*Carbon Capture, Utilisation and Storage, CCUS*). A veces, este tipo de hidrógeno también se denomina “hidrógeno de carbono neutro”, ya que no hay emisiones directas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Sin embargo, algunos expertos<sup>7,11</sup> argumentan que la denominación de “bajo en carbono” sería una descripción más precisa, ya que entre un 5 – 15% del dióxido de carbono generado se queda sin capturar<sup>11</sup>.

### Hidrógeno verde.

El hidrógeno verde, también conocido como “hidrógeno limpio”, se produce por la electrólisis del agua, usando solo la electricidad proveniente de fuentes de energía renovable, como la energía solar o la eólica. La electrólisis es un proceso en el que se separa el agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno. Dado que la producción se centra en el uso de fuentes de energía renovable y agua, el hidrógeno se produce sin emisión de CO<sub>2</sub>.

En la actualidad, el hidrógeno verde tan solo representa alrededor de un 0.1% de la producción total de hidrógeno, pero se espera que aumente a medida que el costo de la energía renovable continúe cayendo y la tecnología evolucione disminuyendo su precio<sup>12</sup>.

Además de los tipos de hidrógeno mencionados hasta el momento, también hay otros menos comunes como son, el hidrógeno turquesa o el rosa. El primero de ellos, el hidrógeno turquesa, se produce a partir de combustibles fósiles, pero evitando las emisiones



contaminantes. Un claro ejemplo es la producción de hidrógeno mediante la pirolisis de gas natural con la captura del CO<sub>2</sub> producido. El hidrógeno rosa se produce por electrólisis del agua utilizando como fuente energética la energía nuclear.

También está el hidrógeno de oro o “Gold hydrogen” que es una fuente novedosa de obtener hidrógeno neutro en carbono producido a partir de yacimientos de petróleo agotados que están listos para abandonarse. El hidrógeno de oro se produce biológicamente y en el subsuelo. De esta manera, también se prolonga la vida útil de los pozos<sup>13</sup>. Asimismo, el hidrógeno también puede ser extraído, tal cual, bajo tierra en yacimientos. A este tipo de hidrógeno se le denomina natural o hidrógeno blanco y se produce de manera continua en la corteza terrestre. Según los últimos hallazgos parece que hay más hidrógeno almacenado bajo tierra del que se pensaba en un principio. Para el proceso de extracción de este hidrógeno solamente sería necesaria la perforación de los pozos. Sin embargo, el verdadero desafío reside en encontrar yacimientos de H<sub>2</sub> donde el flujo y la concentración sea lo suficientemente alta<sup>14</sup>.

El precio del hidrógeno depende de la materia prima y la eficiencia de la tecnología usada. En muchos casos, el coste de la producción de hidrógeno está ligado al coste de la electricidad y las emisiones de CO<sub>2</sub> que se obtienen con la tecnología actual.

### 1.2.2. Procesos para la producción de hidrógeno

Los métodos de producción del hidrógeno se clasifican en tres grupos, en función de la materia prima<sup>15,16</sup> i) fuentes fósiles, ii) biomasa y iii) agua, siendo las dos últimas fuentes de origen renovable. En la Figura 5 se muestra un esquema de las diversas tecnologías existentes para la producción de hidrógeno según la materia prima de la que se parte, siendo las principales el reformado o la pirolisis de diversas fuentes fósiles como el carbón, el petróleo o el gas natural. Cuando la materia prima es gas natural, cuyo compuesto principal es el metano, las principales tecnologías empleadas son el reformado de vapor de agua (*steam reforming*, SR), la oxidación parcial (*partial oxidation*, POX) y el reformado autotérmico (*autothermal reforming*, ATR). En el caso de partir de una fuente renovable como la biomasa, los procesos se pueden dividir en biológicos o termoquímicos. Entre los procesos biológicos se incluye la bio-fotólisis y la fermentación de la biomasa mientras que entre los procesos termoquímicos se encuentra la pirolisis, combustión, gasificación y licuefacción de la biomasa. Por último, si la materia prima es agua, se puede obtener hidrógeno siguiendo un proceso de fotólisis, electrólisis o termólisis.

Actualmente, entorno al 95% del hidrógeno se produce a partir de materiales fósiles, principalmente a partir del gas natural, petróleo y carbón, y una pequeña proporción del

hidrógeno a partir de la electrólisis del agua o de otras renovables, proceso cuyas emisiones de CO<sub>2</sub> y sostenibilidad dependen de la fuente de electricidad usada. Alrededor del 60% del hidrógeno se produce en instalaciones “dedicadas”, donde la producción de hidrógeno puro es su principal objetivo<sup>11,17</sup>. La demanda mundial de hidrógeno es de aproximadamente 70 millones de toneladas (Mt) de hidrógeno de alta pureza, más 45 Mt mezcladas con otros gases, como puede ser el gas de síntesis (H<sub>2</sub> + CO)<sup>17</sup>. Un tercio del suministro global es de hidrógeno como subproducto, dado que los procesos usados tienen como objetivo principal la producción de otro compuesto. Este hidrógeno (subproducto) generalmente requiere etapas adicionales de compresión, deshidratación u otros procesos de afino.

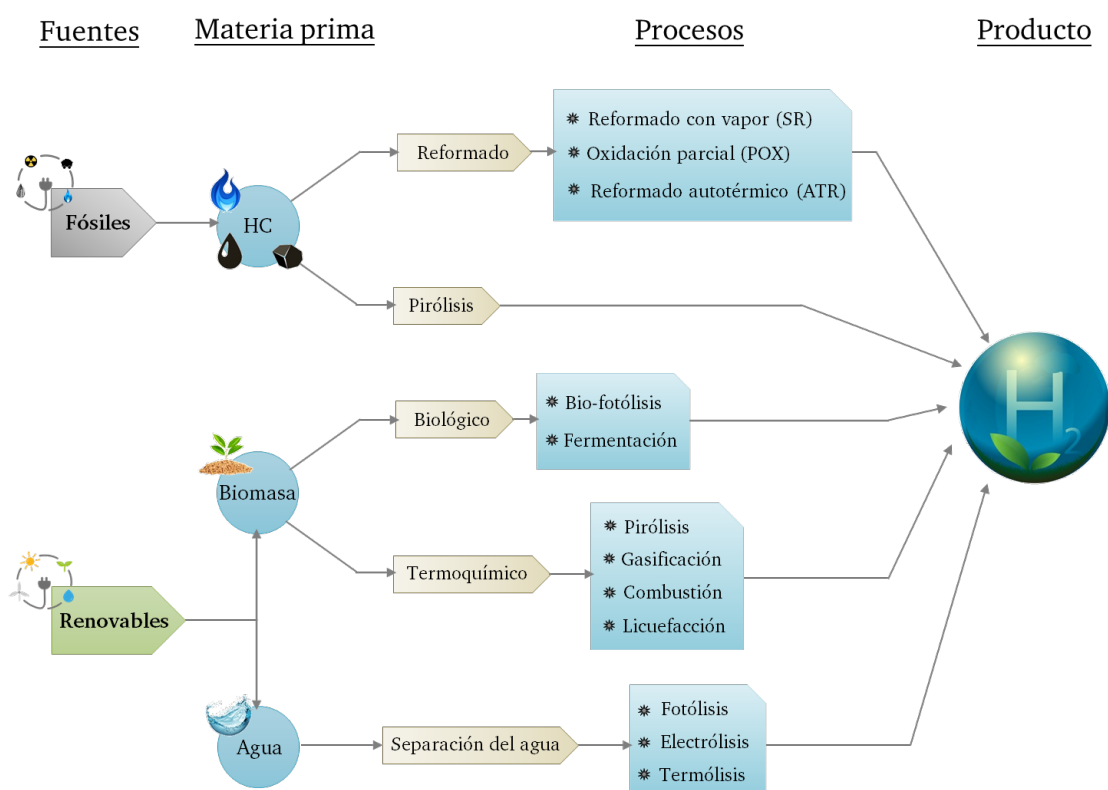


Figura 5. Procesos para la producción de hidrógeno en función de la materia prima.

La principal aplicación del hidrógeno puro es el refinado del petróleo y la producción de amoníaco, principalmente para la producción de fertilizantes. Mientras que la aplicación del hidrógeno consistente en una mezcla de gases se emplea mayoritariamente para la producción de metanol y para la reducción del mineral de hierro. Se puede decir que, en un sentido amplio, una tercera parte de la demanda de hidrógeno se emplea en aplicaciones del sector del transporte (en refinerías para eliminar el azufre de los combustibles, en la producción de metanol para luego usarlo como combustible en vehículos...). No obstante, la demanda de hidrógeno como combustible directo en vehículos eléctricos de pila de combustible es todavía inferior al 0.01% de la demanda total (Figura 6)<sup>11,17</sup>.

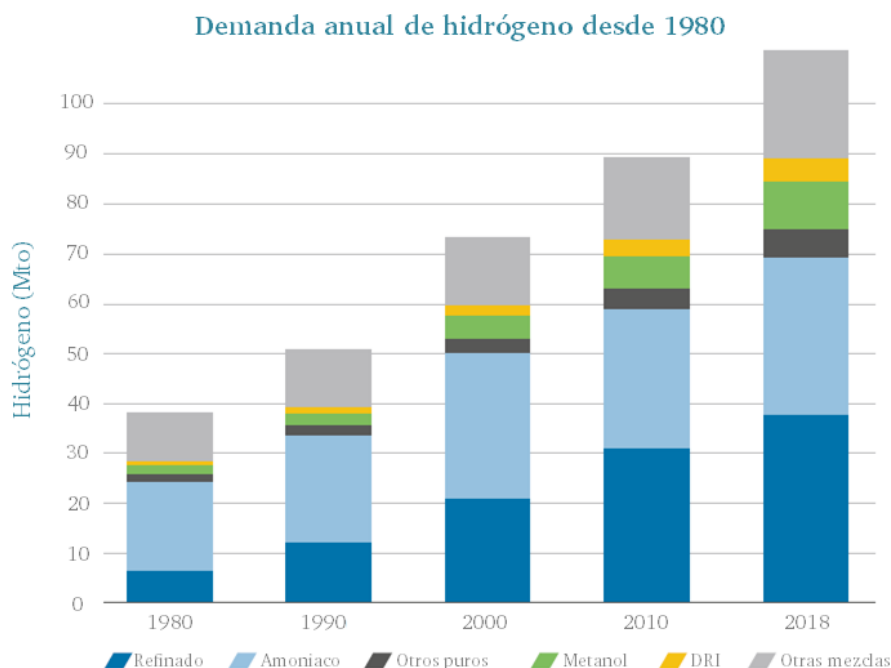


Figura 6. Tendencia del uso del hidrógeno<sup>17</sup>.

### 1.3. Generación e importancia del propileno

El propileno o propeno es un compuesto orgánico insaturado (olefina) fundamental en la industria petroquímica dado su uso, como materia prima (*building block*), para la producción de un amplio abanico de derivados químicos como pueden ser el ácido acrílico, el poliacrilonitrilo, el óxido de propileno y el polipropileno, entre otros (Figura 7). Debido a la gran demanda de estos productos, especialmente del polipropileno, que constituye más de un 60% del destino del propileno total, la demanda de propileno se ve incrementada en un 5-6 % cada año<sup>8</sup>.

En 2018, la capacidad global de producción de propileno fue superior a 129 millones de toneladas, habiéndose incrementado en un 24% desde el 2013 y, se espera que se alcancen los 161 millones de toneladas en 2022. En 2018, el suministro global de propileno fue de 112 millones de toneladas, incrementándose en un 27% desde 2013 y se espera que para el año 2022 alcance los 131 millones de toneladas<sup>8</sup>.

Hay tres grados de propileno comercial, atendiendo al contenido de impurezas (generalmente propano) que se utilizan en diferentes aplicaciones. El grado de refinería, que tiene una pureza entorno al 50-70%, se produce a partir de procesos de refinería y se usa principalmente como fuel para los Gases Licuados del Petróleo (GLP) o para incrementar el octanaje de las gasolinas de automoción, y, en menor medida, para la producción de cumeno e isopropanol. El propileno de grado químico tiene una pureza entre 90-96% y, se usa en la producción de

derivados químicos como son el acrilonitrilo y los oxoalcoholes, entre otros. Por último, está el propileno de grado polimérico, el cual tiene una pureza del 99.5% y se usa en la síntesis del polipropileno (PP) y del óxido de propileno (PO).

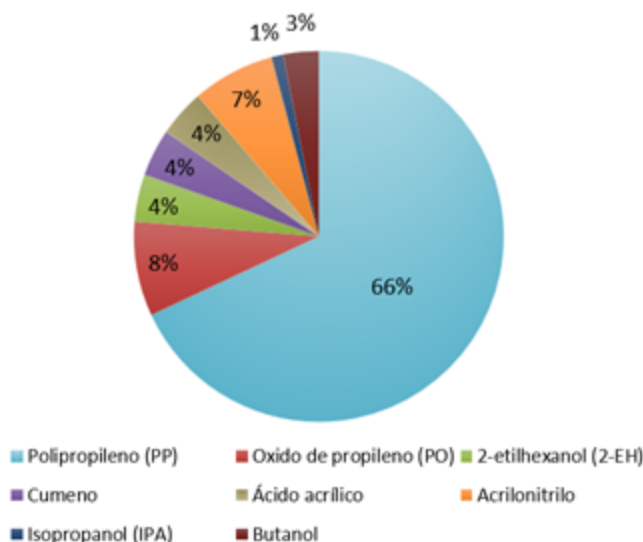


Figura 7. Demanda global de propileno en forma de derivados<sup>8</sup>.

De manera que, hay diferentes procesos para la producción de propileno en función de si se utiliza como materia prima gas natural, petróleo o carbón. Tradicionalmente, la producción industrial de propileno se lleva a cabo mediante el craqueo con el vapor de una nafta o el diésel ligero o, mediante el craqueo catalítico en lecho fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking, FCC*) de gasóleos<sup>18,19</sup>. Sin embargo, el rápido consumo de los recursos fósiles está generando que la producción de propileno mediante los métodos convencionales, de elevado consumo energético y baja eficiencia, sea insuficiente para abastecer la demanda actual que está en constante aumento. Por ello, ha sido necesario el desarrollo de nuevos procesos más eficientes y económicos. Entre los nuevos procesos para la producción de propileno de forma directa (*on-purpose*) se encuentran: la deshidrogenación de propano (PDH), el proceso de metanol a olefinas (*methanol to olefins, MTO*), el proceso de metanol a propileno (*methanol to propylene, MTP*) y el proceso de olefinas de Fisher Tropsch entre otros<sup>20-22</sup>. Entre estos, la PDH es la mejor alternativa para reemplazar los procesos convencionales dado que es un proceso más económico y respetuoso con el medio ambiente, y en el que además se produce hidrógeno como subproducto<sup>23</sup> (Figura 8). En el año 2016, un 81% del propileno producido se obtenía a partir de las rutas convencionales (un 50% del craqueo de vapor y un 31% del proceso FCC), mientras que el restante 19% se obtenía a partir de tecnologías directas como es la deshidrogenación de propano (PDH)<sup>24</sup>. Actualmente, la producción por medio de tecnologías directas para la producción de propileno sigue en aumento, llegando hasta el 23% en el 2020<sup>25</sup>.

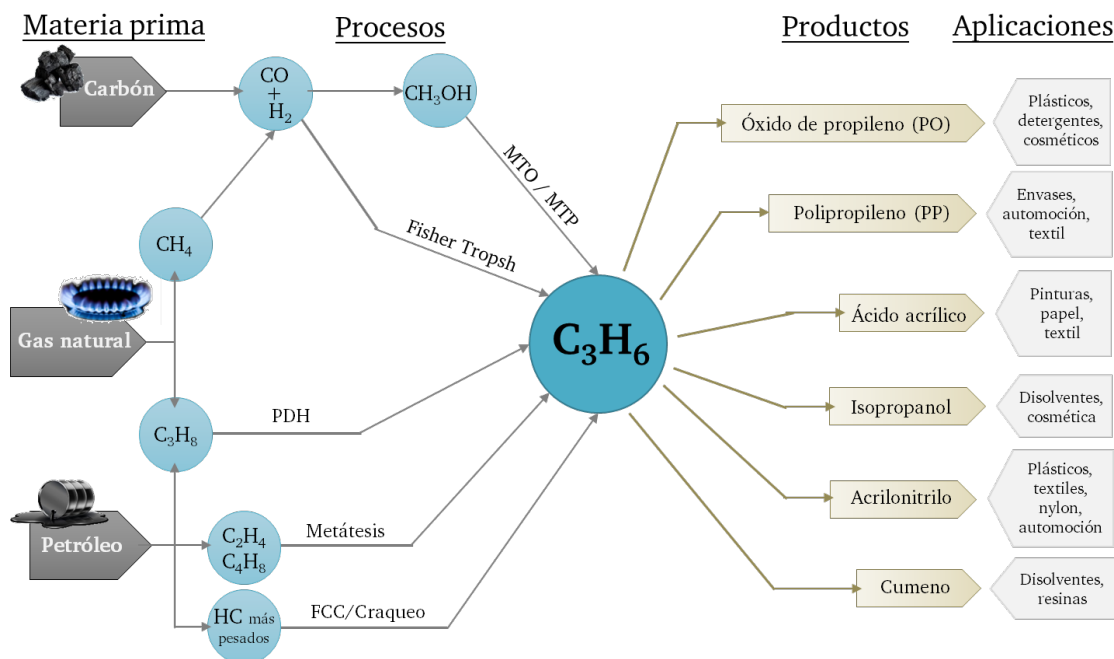


Figura 8. Materias primas y procesos comerciales para la producción de propileno, así como los productos obtenidos y sus aplicaciones (adaptado de Otroshchenko et al.<sup>22</sup>).

## 2. Estado del arte del reformado de metano con vapor de agua, SMR

En la presente tesis se ha estudiado el reformado de metano con vapor de agua (*Steam Methane Reforming*, SMR), dado que es el principal proceso industrial para la obtención de hidrógeno. Actualmente, más del 50% del hidrógeno se produce vía SMR<sup>26</sup>. Este proceso es una tecnología bien conocida y madura que se lleva a cabo en tres etapas, en las que se dan las siguientes reacciones químicas:

### Reacción de reformado con vapor de agua



### Reacción 'Water gas shift'



La primera etapa consiste en el proceso de reformado donde el metano reacciona con el vapor de agua, en presencia de catalizadores de  $Ni$ <sup>27,28</sup> para producir una mezcla de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , denominada gas de síntesis (ecuación 1). Esta reacción es endotérmica y requiere de elevadas temperaturas, superiores a los  $800^\circ C$ , para lograr rendimientos aceptables a  $H_2$ . En la segunda etapa, el  $CO$  producido reacciona con el agua para producir más hidrógeno en una reacción denominada *Water Gas Shift* (en adelante WGS, ecuación 2). Esta reacción es moderadamente

exotérmica y se ve favorecida a bajas temperaturas. Es necesario el uso de dos reactores que operan a diferentes temperaturas para reducir todo el contenido de CO; el primer reactor (*high temperature-water gas shift*, HT-WGS) trabaja a temperaturas más altas (300 - 450 °C) con catalizadores de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  logrando una alta velocidad de reacción y reducir el contenido de CO en un 50%. El segundo reactor de WGS opera a temperaturas más bajas (180 - 250 °C) (*low temperature-water gas shift*, HT-WGS), disminuyendo la velocidad de reacción, pero pudiendo alcanzar mayores conversiones, dado que a menores temperaturas la conversión de equilibrio de las reacciones exotérmicas es mayor; en esta segunda etapa se emplean catalizadores de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>29,30</sup>. En la última etapa, el hidrógeno producido se separa y se purifica utilizando diversas técnicas como la adsorción por oscilación de presión (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) y/o la destilación criogénica (Figura 9)<sup>31</sup>.

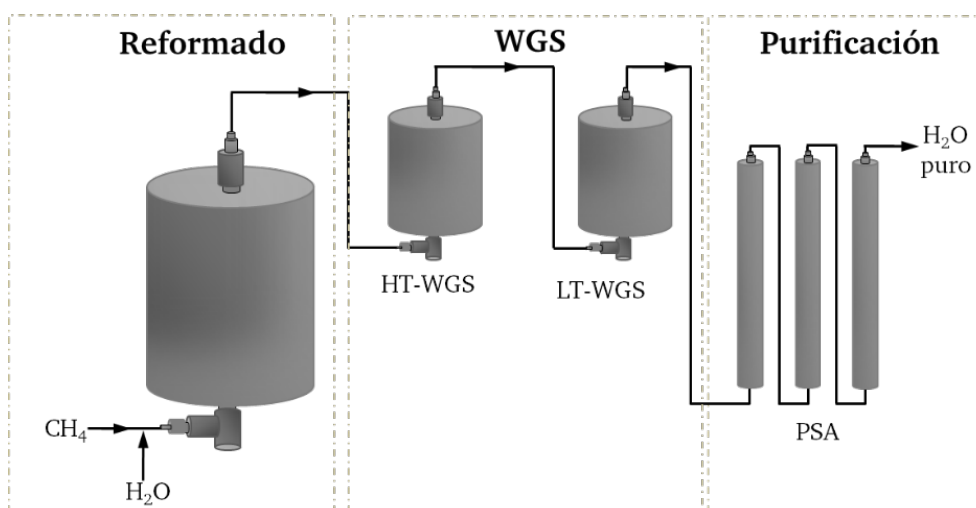


Figura 9. Esquema del proceso de reformado de metano con vapor de agua, SMR (adaptado de Barelli et al.<sup>33</sup>).

Sin embargo, el SMR es una tecnología que requiere un elevado consumo energético, altos costes operativos y emite gases de efecto invernadero (GEI). Asimismo, uno de los principales desafíos en el SMR es la formación de coque en la superficie del catalizador de Ni utilizado en la etapa de reformado lo que conduce a la desactivación del mismo<sup>27</sup>. Una de las estrategias para reducir la formación de coque y así alargar la vida útil del catalizador, es la de aplicar una relación atómica de hidrógeno a carbono (H/C) más elevada que la estequiométrica. No obstante, esto no es energéticamente eficiente, ya que se desperdicia una gran cantidad de energía para generar vapor adicional<sup>32</sup>. Por tanto, es necesario el desarrollo de catalizadores resistentes al coque para reducir el uso de vapor de agua y ahorrar energía y dinero.

A continuación, se muestra el estado del arte de los catalizadores empleados en el proceso de SMR, tanto catalizadores basados en Ni, como otros catalizadores basados en metales nobles que están obteniendo gran interés debido a su eficacia en este proceso.

## 2.1. Catalizadores para SMR

En la actualidad hay un gran número de catalizadores para la reacción de SMR, donde destaca el uso de catalizadores de Ni. Sin embargo, todavía no se ha encontrado un catalizador óptimo para esta reacción. Esto es debido a diversos problemas que sufren los catalizadores a lo largo de su vida útil. El principal problema reside en la formación y deposición de coque en la superficie del mismo lo que origina la desactivación del catalizador<sup>27</sup>. Además, en el caso de que la alimentación contenga azufre el catalizador puede sufrir un envenenamiento de los centros activos lo que conlleva su desactivación<sup>28</sup>. Por otra parte, a medida que se da la reacción las partículas del catalizador se pueden sinterizar y formar partículas de mayor tamaño lo que reduce la superficie activa del catalizador y disminuye su rendimiento<sup>27,28</sup>. A continuación, se describen los estudios más recientes referentes a los catalizadores para el SMR, donde se emplean tanto catalizadores de Ni como de metales nobles a bajas temperaturas. Durante los últimos años se han publicado varios trabajos en los que se estudia el SMR a bajas temperaturas para paliar la desactivación del catalizador y para reducir los costes asociados al consumo energético que supone el proceso a mayores temperaturas, siendo además uno de los objetivos que se persiguen en la presente tesis doctoral, tal y como se describirá posteriormente en el *Capítulo II. Objetivos y alcance de la tesis*.

### 2.1.1. Catalizadores de Ni

Los catalizadores de Ni son los más ampliamente utilizados para el SMR debido a su bajo precio, pero son menos activos que los catalizadores de metales nobles y son más propensos a la desactivación debido a la formación de carbono<sup>27,28,34</sup>. A continuación, se recoge un resumen del rol, tanto de los soportes como de los promotores empleados para los catalizadores de Ni.

#### 2.1.1.1. Soportes para los catalizadores de Ni

Un gran número de investigaciones se han centrado en el estudio del efecto del soporte en el rendimiento del catalizador, dado que es un factor importante que puede mejorar no solo la estabilidad del catalizador, sino que también el rendimiento<sup>35-41</sup>. Por tanto, el soporte juega un papel importante en la actividad catalítica de los catalizadores de Ni. Más concretamente, los soportes influyen en la dispersión del metal, afectan a la resistencia a la sinterización y, en ocasiones, participan directamente en las reacciones facilitando la adsorción de los reactivos. En la Tabla 1 se recogen algunos ejemplos de diferentes soportes.

Nieva et al.<sup>42</sup> estudiaron el proceso de SMR a 500 °C utilizando catalizadores de Ni con varios soportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A partir de los ensayos de actividad llevados a cabo llegaron a la conclusión que el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> fue el que sufrió una desactivación más rápida probablemente debido a la oxidación superficial y la deposición de carbono, mientras

que el Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fue el que mostró el menor grado de deposición de carbono y la mayor resistencia a la sinterización. Asimismo, también observaron que los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> permiten una oxidación gradual de los catalizadores de Ni durante la reacción de reformado a 500 °C bajo presión atmosférica. Katherina et al.<sup>43</sup>, investigaron el efecto de la temperatura de calcinación en la estabilidad y actividad del catalizador Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para el SMR. Los resultados obtenidos mostraron que la actividad catalítica aumentaba con la temperatura de calcinación hasta los 850 °C y disminuía con un aumento mayor de la temperatura. La tendencia observada a bajas temperaturas de calcinación estaba relacionada con la formación de la solución sólida de óxidos metálicos y el anclaje del níquel al soporte, mientras que la disminución de la actividad a 1000 °C de temperatura de calcinación se atribuyó a la formación de aluminato de níquel.

En el caso del soporte de ZrO<sub>2</sub>, estabiliza las partículas de Ni y permite una mejor conversión de metano que los soportes anteriormente mencionados. Este hecho se debe principalmente a que el soporte de ZrO<sub>2</sub> permite la acumulación de agua, favoreciendo la formación de grupos hidroxilo que promueven el SMR<sup>39</sup>.

El CeO<sub>2</sub> también se ha estudiado ampliamente como soporte para el SMR o la reacción de WGS, no solo debido a su alta estabilidad térmica y resistencia mecánica, sino principalmente debido a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno<sup>36-38,40</sup>. También se observó que la adicción de CeO<sub>2</sub> o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora tanto las características morfológicas como el área superficial y, la dispersión del Ni y, en consecuencia, se mejora la conversión a metano y se disminuye la formación de coque. La adición de un 6% en peso de ceria en alúmina da como resultado un aumento del 10% en la conversión de metano a 550 °C<sup>36</sup>.

Fang et al.<sup>44</sup>, estudiaron el efecto de la adición de tierras raras en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Ni/X<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (X = La, Pr, Sm e Y) para el reformado de metano con vapor de agua. Los soportes se prepararon por el método de co-precipitación, mientras que los catalizadores se prepararon por el método de impregnación incipiente. Los resultados de la caracterización mostraron que al intercambiar el La y Pr por Sm e Y, los soportes se transformaron de perovskitas en capas monoclinicas a una estructura de pirocloro en capas monoclinicas. El centro activo de Ni resultó estar altamente disperso sobre los soportes de pirocloro; además, también se encontró una interacción más fuerte con los soportes; la cantidad de vacantes de oxígeno fue mayor para los soportes de pirocloro, por lo que estos catalizadores exhibieron una mayor actividad catalítica. De igual modo, entre los catalizadores estudiados, se encuentra el catalizador Ni/Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que exhibió la mayor actividad catalítica y la mejor resistencia al coque. Este mismo autor, también ha estudiado el



Tabla 1. Tabla-resumen de los catalizadores base Ni revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Metal (% peso)	Reacción	Condiciones de operación						X (%)	Ref.
			Masa (g)	T (°C)	P (bar)	Flujo total (mL/min)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )		
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/SiO <sub>2</sub> Ni/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8 Ni	SMR	0.1	600	1	-	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2	-	1.87* <sup>1</sup> 1.41* <sup>1</sup> 7.96* <sup>1</sup> 7.57* <sup>1</sup>	42
Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15 Ni	SMR	0.1	600	10	-	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /Ar = 5/1/1	-	35-45	43
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/SiO <sub>2</sub> Ni/ZrO <sub>2</sub>	20 Ni	SMR	0.3	500	1	75	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2	15000*	15.0 21.8 14.1	39
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/Ce <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	10 Ni	SMR	0.1	700	-	-	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /Ar = 2/1/3	9000*	33.8 45.8	37
Ni/CeO <sub>2</sub>	5 Ni	DRM	0.02	700	1	15	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /He = 1/1/1	-	72-55	40
Ni/La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ni/Pr <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ni/Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ni/Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7 Ni	SMR	-	600	1	120	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2	-	35 30 38 47	44
Ni/Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CP Ni/Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> GCN Ni/Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> HT	10 Ni	SMR	0.1	600	1	120	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2	-	34 44 37	45

DRM: Reformado seco de metano (*dry reforming of methane*)

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

\*<sup>1</sup>: Ratio de conversión de metano, r (mol/g<sub>Ni</sub> x h)

efecto del método de preparación (co-impregnación (CP), combustión glicina-nitrato (CGN) e hidrotermal (HT)) del soporte  $Y_2Ti_2O_7$  en la actividad del catalizador Ni/ $Y_2Ti_2O_7$ . Los resultados de la caracterización revelaron que el método hidrotermal proporcionó la mayor área superficial, mientras que la co-precipitación proporcionó la menor. Los resultados de RTP-H<sub>2</sub> (Reducción programada por temperatura de hidrógeno) mostraron una interacción más fuerte del níquel con el soporte derivado de la combustión de nitrato de glicina que con los otros dos; además, este catalizador mostró la mayor actividad y estabilidad a 800 °C y 20 bares durante 200 h<sup>45</sup>. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los estudios arriba mencionados.

### 2.1.1.2. Promotores empleados para los catalizadores de Ni

Una estrategia efectiva para mejorar el rendimiento de los catalizadores monometálicos de Ni es la adición de promotores<sup>46</sup>. Los promotores son generalmente iones metálicos que se adicionan al componente activo, que puede inducir cambios electrónicos o modificación de la estructura cristalina. La adición de pequeñas cantidades de diversos metales pueden mejorar la resistencia a la formación de coque del catalizador en el proceso de reformado<sup>47</sup>. Además, también pueden afectar a la reducibilidad y la dispersión de las partículas de Ni, al actuar como promotores estructurales<sup>48</sup>. A continuación, se proporciona una selección de los últimos trabajos que estudian el efecto de agregar uno o más metales a los catalizadores de Ni, en la reacción de reformado con vapor de metano (Tabla 2).

La adición de La en el catalizador Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca que las partículas de NiO sean más pequeñas y, estén mejor dispersas con una fuerte interacción con el soporte. El aumento en el espaciado de las partículas de Ni activo evita su aglomeración y sinterización. Asimismo, se mejora la adsorción de las especies de CH<sub>x</sub>, debido al menor tamaño y mejor dispersión de las partículas de Ni<sup>49</sup>.

Los catalizadores de Ni-Mo también exhiben buenos resultados de actividad para el SMR, dado que la adición de Mo puede tener un efecto sinérgico, debido probablemente a la transferencia de electrones del Mo al Ni, incrementándose así la densidad electrónica de los centros activos de Ni. Por ello, la adición de pequeñas cantidades de óxidos de Mo disminuye notablemente la formación de coque en la superficie del catalizador y aumenta la actividad catalítica<sup>50-52</sup>.

Por otra parte, Nazari et al.<sup>53</sup> estudiaron el efecto de incorporar Cu y Zn a los catalizadores de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observaron que el Zn mejora tanto la actividad como la selectividad hacia hidrógeno del catalizador debido a la formación NiZnO<sub>2</sub>. Mientras que el Cu disminuye la formación de coque, debido al aumento del área activa y a un menor tamaño de cristal de NiO.

Por último, varios autores han estudiado el uso de metales nobles (Au, Pt, Pd, Rh, Ru e Ir) como promotores en los catalizadores de Ni debido sus buenas características. Sin embargo, su elevado coste suele ser el factor limitante en su uso. Debido a la disparidad de resultados publicados en la literatura, todavía sigue sin estar claro cuál es el mejor metal noble y la cantidad apropiada para su uso como promotor en catalizadores de Ni para la reacción de SMR<sup>34,54,55</sup>. Sin embargo, todos los estudios realizados sobre la adición de metales nobles en los catalizadores de Ni, concuerdan en que la actividad catalítica, así como la estabilidad del catalizador se mejora en comparación con los catalizadores monometálicos de Ni<sup>56,57</sup>.

En el caso de adicionar Rh, Ir o Ru al catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de SMR, destacan los catalizadores Ni-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la formación de las aleaciones Ni-Rh y Ni-Ir que mejoran el área superficial del metal lo que conlleva una mejor actividad catalítica respecto al catalizador monometálico. Asimismo, en estos catalizadores también se mitiga la sinterización de las partículas de Ni. Por otro lado, la formación de la aleación de Ni-Ru es energéticamente menos favorable, por lo que el catalizador Ni-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra peores resultados que los catalizadores que contienen Rh e Ir<sup>55</sup>.

Otros autores, han estudiado el efecto del Pt observando que el aumento del contenido de Pt no conlleva una mayor conversión debido a una peor dispersión de las fases activas<sup>58,59</sup>. El contenido óptimo de Pt para obtener los mejores resultados de actividad debido a una mejor dispersión del metal activo fue del 0.1%<sup>58</sup>.

En el caso de la adición de Au en los catalizadores de Ni, se suprime la formación de coque<sup>4,47-49</sup>, lo que conlleva una mejora en un 10% de la conversión de metano comparado con el catalizador monometálico en el SMR a 550 °C. Los resultados de "Turn Over Frecuency", TOF del catalizador bimetálico de Ni-Au mostraban un incremento del TOF comparado con el catalizador monometálico a 550 °C debido a la promoción de la reacción WGS por el efecto de las nanopartículas de Au<sup>36</sup>.

Por último, entre las investigaciones relacionadas con la adición de Pd, se destaca que independientemente del método de preparación (co-impregnación o impregnación secuencial), la eficiencia del catalizador mejora al añadir Pd al catalizador<sup>42,43,50,51</sup>. Esto se debe a la presencia de partículas de Ni más pequeñas y mejor dispersas en la superficie del catalizador. Asimismo, aumenta el grado de reducción de las especies y el área de superficie metálica<sup>42</sup>. Con un contenido de 0.1% de Pd se mejora la conversión de metano en un 30%<sup>60</sup>. Por otra parte, Batebi et al.<sup>57</sup> obtuvieron mejores rendimientos a hidrógeno y menor deposición de coque con un catalizador bimetálico Ni-Pd con un contenido de 0.5% en peso de Pd, en este caso preparado por el método de sol-gel.

Tabla 2. Tabla-resumen de los catalizadores bimetalicos de Ni revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Metal (% peso)	Reacción	Condiciones de operación					X (%)	Y (%)	Ref.
			Masa (g)	T (°C)	P (bar)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )			
Ni-La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 (Ni+La) Ni/La = 7/3	SMR	0.15	600	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 3	32000*	87	-	49
Ni-Mo/A <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al = 3/1 0.05 Mo	SMR	0.1	-	-	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2		80-60	57-47	52
Ni-Cu-Zn/a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 Ni 1 Cu 5 Zn	SMR	0.3	700	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 4		95	-	53
0.3Pt-Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15 Ni 0.3 Pt	SRM	0.1	600	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 5/1/1	47.06	63	-	58
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd + Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9 Ni 0.1 Pd	OSR	0.08	850	1	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> /Ar = 4/3/2/1		56 76 >99 >99	- - - -	60
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II-PdNi/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N	- 0.3 Pd	ATR	1	600	-	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 4/1/0.5	1.72	45 90	- -	61
Ni/MCM-41 Pd-Ni/MCM-41	0.3 Ni 0.3 Ni 0.5 Pd	CSCRM	0.05	550	-	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 1	42.88	16.2 36.1	10.7 19.8	56
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 Ni 0.5 Pd 15 Ni	CSCRM	0.4	800	1	(CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)/CH <sub>4</sub> = 1	2.9	80 92	92 88	57

OSR: *oxidative steam reforming*, reformado oxidativo

ATR: reformado autotérmico

CSCRM: "Combined Steam and CO<sub>2</sub> of Reforming of Methane"\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

### 2.1.2. Catalizadores basados en metales nobles

Los metales nobles son mucho más caros que el Ni. Sin embargo, la principal ventaja de estos catalizadores es que se forma mucho menos coque. Se han realizado tanto estudios experimentales como cinéticos para una variedad de metales nobles (Rh, Pd, Pt Ir y Ru) para su uso como catalizadores monometálicos<sup>37,62-64</sup>. Aun así, no hay un consenso en la literatura en relación al orden de actividad específico de los catalizadores de metales nobles para el proceso de reformado. En la Tabla 3 se recoge un resumen de algunos estudios referentes al uso de metales nobles como catalizadores monometálicos.

En general, el Pt y el Rh son los metales nobles más utilizados en el SMR. En los estudios realizados por Zhou et al.<sup>65</sup> y Tang et al.<sup>66</sup>, se pudo observar que tanto el Ru como el Rh fueron los metales que mostraron una mayor actividad catalítica y baja formación de carbono, debido a una mejor dispersión de la fase activa del metal. Sin embargo, las partículas de Pt muestran las superficies más reactivas para la activación del enlace C-H en comparación con los catalizadores de Ir, Rh y Ru soportados sobre diversos óxidos tales como la CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub><sup>37,63,67</sup>.

El Pd también se ha estudiado como catalizador monometálico para el SMR sobre diferentes soportes<sup>68-72</sup>. El Pd muestra una alta reactividad en la activación del enlace C-H sin embargo, la resistencia a la formación de carbono no es tan alta como la del Rh o la del Pt<sup>69,71</sup>. Las actividades catalíticas de los catalizadores de Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el reformado de metano con vapor de agua dependen en gran medida del contenido de CeO<sub>2</sub>. Los catalizadores con alta carga de CeO<sub>2</sub> (>12% en peso) muestran una mayor actividad catalítica. La mayor actividad de los catalizadores 1Pd/12CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se atribuye a la formación de la interfase Pd-CeO<sub>x</sub><sup>72</sup>. Asimismo, Cassinelli et al.<sup>71</sup> descubrieron que el rendimiento catalítico de los catalizadores de Pd en el reformado con vapor (SMR) y el reformado autotérmico (ATR) de metano se vio significativamente afectado por el tipo de soporte. En este estudio, se investigaron los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina o óxidos mixtos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por impregnación y el método de sol-gel. Se concluyó que los catalizadores de Pd que contienen La tienen la mejor actividad catalítica debido a una mayor densidad electrónica relacionada con la interacción entre el Pd y las especies de óxido de La.

Tabla 3. Tabla-resumen de los catalizadores monometálicos de metales nobles revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Metal (% peso)	Reacción	Condiciones de operación					WHSV (h <sup>-1</sup> )	X (%)	Y (%)	Ref.				
			Masa (g)	T (°C)	P (bar)	Alimentación									
Rh/CeO <sub>2</sub>	1 Rh	SMR	0.2	500	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /Ar = 2/1/1.5	22500*	30	-	62					
Rh/CeZrO <sub>2</sub>								31	-						
Pt/CeO <sub>2</sub>	1 Pt							17	-						
Pt/CeZrO <sub>2</sub>								20	-						
Pd/CeO <sub>2</sub>	1 Pd							14	-						
Pd/ CeZrO <sub>2</sub>								21	-						
Pt/CeZrO <sub>2</sub>	3 Pt	SMR	0.1	500	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /Ar = 2/1/3	54000*	20.5	-	37					
Ru/CeZrO <sub>2</sub>	3 Ru							21.4	-						
Rh/CeZrO <sub>2</sub>	3 Rh							28.1	-						
Rh/CeZrO <sub>2</sub>	0.8 Rh	SMR	0.15	550	0.15	-	-	52	-	67					
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt	SRM	0.02	800	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 4	32.16	36	-	74					
Pt/ZrO <sub>2</sub>								550	1		-	600000*	23	-	
Pt/ZrO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													41	-	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt													≈ 70	-
Pt/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 Pt													≈ 73	-
Pt/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 Pt							SRM	0.09		850	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 3	-	49
Pd/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 Pd	31	-												
Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 Ni	4	-												
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pd	ATR	0.04	800	1	H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 0.65/1/0.5	84.8	37	20	71					
Pd/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								70	55						
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SG								55	32						
Pd/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SG								75	55						

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

## 2.2. Intensificación de procesos: uso de reactores de membrana

El proceso de SMR aun siendo una tecnología madura que se usa industrialmente, tiene ciertas desventajas como el elevado coste operativo y consumo energético, así como las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Uno de los principales problemas de este proceso es el equilibrio termodinámico que restringe las dos reacciones principales<sup>6,33</sup>. Por ello, la intensificación de procesos (IP) y en concreto el uso de reactores de membranas (RM) se ha postulado como una alternativa para hacer frente a esta limitación. En los RMs se combina la etapa de reacción y la de separación en una sola unidad de operación con lo que se consigue un desplazamiento del equilibrio químico hacia los productos y con ello un aumento de la conversión de la reacción<sup>75,76</sup>.

Inicialmente, en los sistemas de membrana convencionales (Figura 10a), la membrana se incorporaba como una unidad separada del proceso, donde en un primer reactor se llevaba a cabo la reacción y luego los productos pasaban a través de la membrana para ser separados. Con el tiempo y la evolución tecnológica se ha logrado la configuración del reactor de membrana. Este sistema consta de una única unidad donde se combina el catalizador y la membrana para que los procesos de reacción y separación ocurran en un único equipo (Figura 10b). Los RMs muestran significativas ventajas en comparación con los sistemas de reacción y separación por membrana convencionales<sup>75,77</sup>: i) superan las limitaciones termodinámicas de un proceso, por lo que se logran mejoras en los rendimientos, así como una temperatura de operación más baja y, ii) al combinar los dos procesos (reactor catalítico y etapa de separación) en una unidad se reduce el espacio requerido para el proceso y el material utilizado; con lo que se reduce el coste de capital y se incrementa la seguridad de la operación.

En las últimas décadas, los RMs han sido ampliamente estudiados para el proceso SMR por varios grupos<sup>78-80</sup>, principalmente usando la configuración del lecho fijo (*Pack bed membrane reactor*, PBMR)<sup>81-84</sup>. Alternativamente, los reactores de membrana de lecho fluidizado (*Fluidized bed membrane reactor*, FBMR) se han utilizado para vencer las limitaciones de transferencia de masa y de calor que tienen los PBMRs<sup>85-87</sup>. Las membranas que emplean Pd soportadas sobre alúmina son las que normalmente se usan para el proceso de SMR debido a la alta permeabilidad y selectividad que ofrecen hacia el hidrógeno<sup>88</sup>.

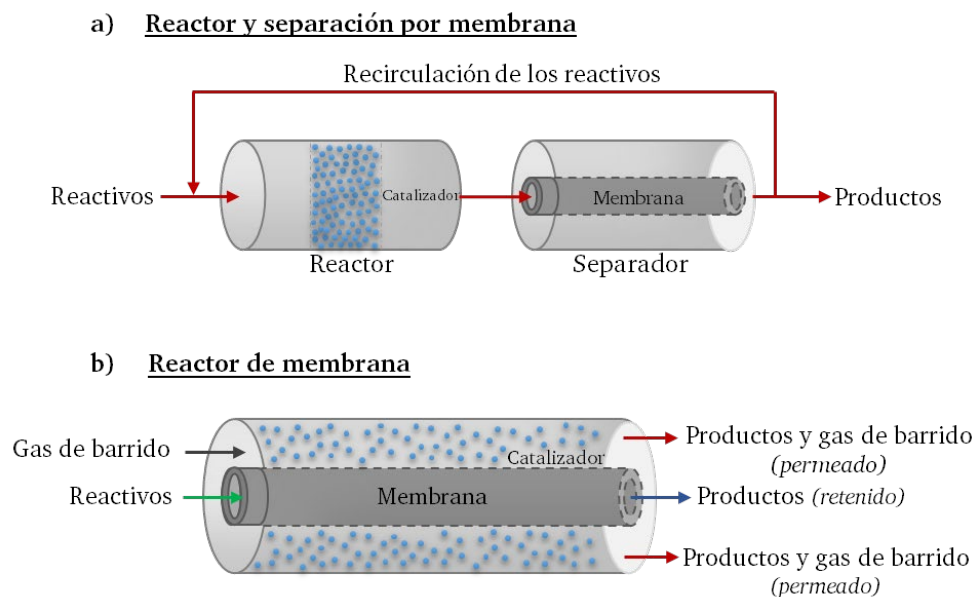


Figura 10. Esquema de a) Reactor y separación por membrana y b) Reactor de membrana.

### 2.2.1. Membranas de Pd para la separación de hidrógeno

Según la IUPAC una membrana es una barrera física que permite una transferencia de masa selectiva de algunas especies. La acción de la membrana da como resultado dos flujos de fluido, uno que pasa a través de la membrana llamado flujo de permeado y otro flujo que no traspasa la membrana denominado retenido (Figura 11). Esta tecnología es ampliamente utilizada en muchas industrias para la separación y purificación de algunos compuestos<sup>77,89</sup>.

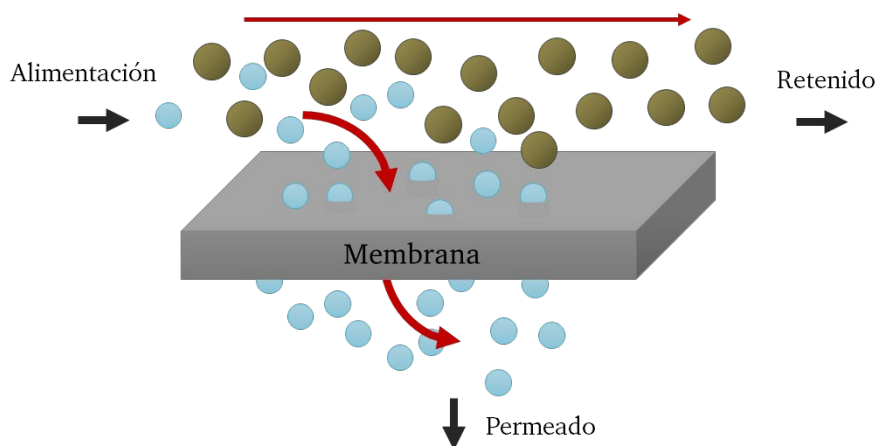


Figura 11. Esquema simplificado del concepto de separación por membrana<sup>75</sup>.

La capacidad de una membrana para asegurar la separación de una mezcla depende principalmente de la permeabilidad y la selectividad de la membrana. La permeabilidad se puede definir como la capacidad de ciertos gases para difundirse a través de un material sólido y se describe utilizando la ley de difusión de Fick, mientras que la selectividad o permselectividad es la capacidad para separar diferentes especies y se mide como la relación de



permeabilidad de las especies relevantes<sup>90</sup>. Además, también se ha de tener en cuenta la durabilidad y la resistencia mecánica de la membrana. La importancia relativa de cada una de estas propiedades varía con la aplicación y se ha de hallar un equilibrio entre las propiedades necesarias para cada proceso y los costes asociados<sup>77,89</sup>.

Las membranas se pueden clasificar según diferentes puntos de vista, como el material, la geometría o el régimen de separación (Figura 12)<sup>91</sup>. Normalmente la clasificación más empleada es en función del material donde se incluyen los tres grupos de membranas híbridas, orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas se subdividen a su vez en poliméricas y biológicas, mientras que las inorgánicas se organizan en metálicas y cerámicas (porosas y no porosas)<sup>92</sup>. En cuanto a la geometría, las membranas pueden ser tubulares, de fibras huecas, enrolladas en espiral o láminas planas. Actualmente, para fines de separación de gases, se utilizan generalmente las membranas planas y tubulares. Las tubulares tienen mayor relación área superficial/volumen en comparación con las membranas planas por lo que este tipo de membranas se utilizan a escala mediana e industrial<sup>30</sup>. Actualmente, las membranas de Pd son las más empleadas para la separación de hidrógeno.

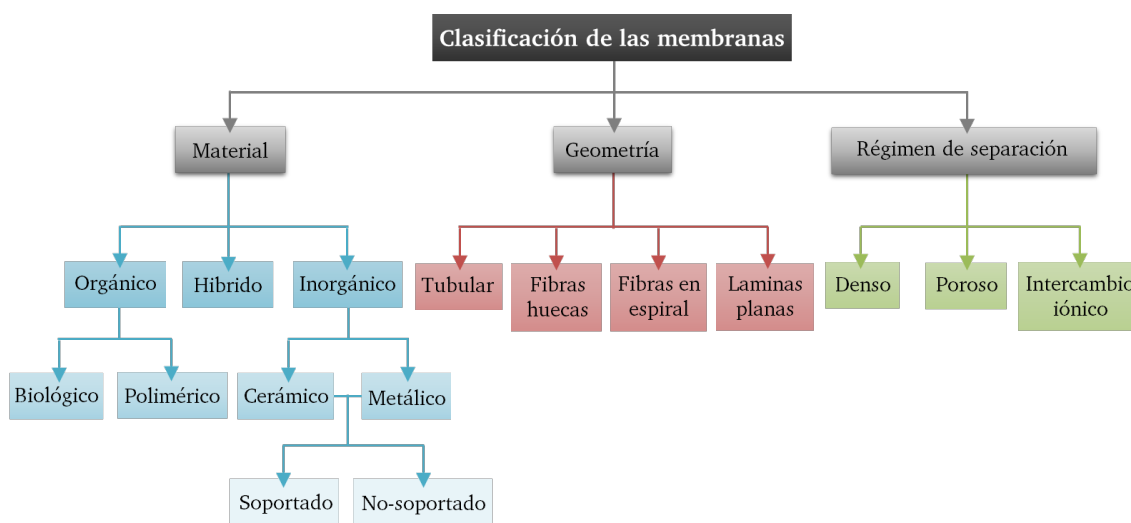


Figura 12. Clasificación de las membranas.

Las membranas para la separación de hidrógeno deben cumplir con algunas características, como alta selectividad hacia el hidrógeno, alto flujo, bajo costo y alta estabilidad mecánica y química<sup>30</sup>. Teniendo en cuenta estas consideraciones, las membranas basadas en paladio son las membranas más utilizadas para la separación de hidrógeno. El paladio, como metal denso, tiene una capacidad sobresaliente para transportar hidrógeno a través del metal debido a la alta solubilidad de hidrógeno en su volumen en un amplio rango de temperaturas, como se muestra en la Figura 13, donde se puede observar la solubilidad de varios metales en función de la temperatura<sup>89</sup>.

El Pd de la membrana tiene la capacidad de promover la disociación del hidrógeno en hidrógeno monoatómico<sup>92</sup>, su difusión rápida a través de la red de paladio y su posterior recombinación catalítica para obtener de nuevo hidrógeno diatómico. Por ello, el H<sub>2</sub> tiene una excelente permeabilidad en este metal. Asimismo, el paladio también muestra otras ventajas que lo convierten en un material excepcional para ser utilizado en las membranas de separación de hidrógeno, como su alta tolerancia a los flujos de hidrocarburos entre otras.

Aunque el paladio es el mejor candidato para la fabricación de membranas para la separación de hidrógeno, también tiene varias limitaciones. Uno de los problemas más críticos de las membranas de Pd puro es el fenómeno definido como fragilización por hidrógeno. La presencia de H<sub>2</sub> en ciertas condiciones de temperatura y presión pueden originar el fallo mecánico debido a un cambio de fase<sup>93</sup>. En la Figura 14 se recoge el diagrama de fases para los hidruros de paladio en función de la presión de vapor del H<sub>2</sub> y la relación atómica H/Pd.

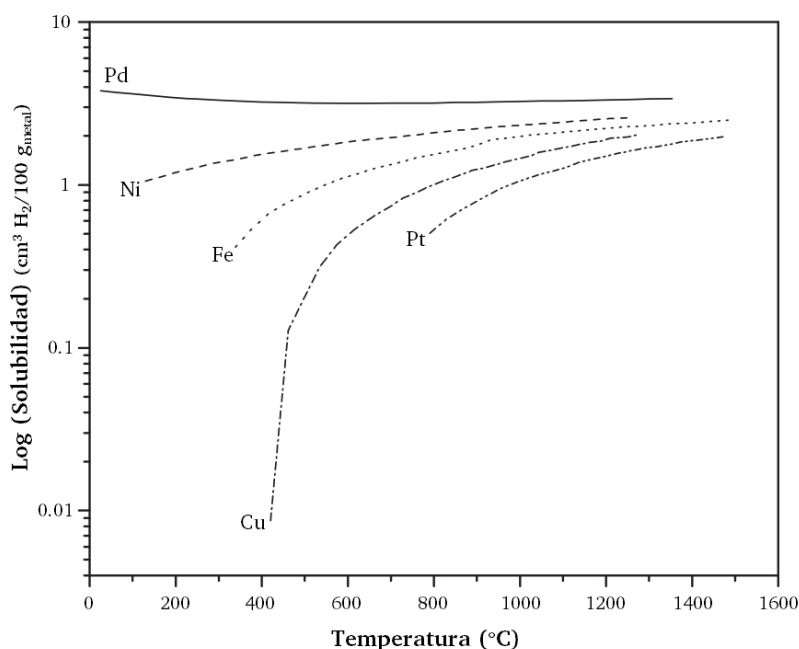


Figura 13. Comparación de la solubilidad del hidrógeno en varios metales a 1 atm de presión (adaptado de Yun et al.<sup>89</sup>).

El sistema paladio-hidrógeno (Pd/H) presenta dos fases diferentes,  $\alpha$  y  $\beta$ . A baja concentración de hidrógeno, se forma la fase  $\alpha$  y por encima de la temperatura crítica ( $T = 290$  °C y  $P = 20$  atm) se convierte en la fase dominante, mientras que la fase  $\beta$  es una fase de alta concentración de hidrógeno y puede verse como una fase expandida (hidruro). Entre estas dos condiciones existe una región en la que coexisten ambas fases<sup>89,93</sup>.

Durante la transformación de fases hay un cambio volumétrico que origina tensiones en la estructura del paladio. Estas tensiones pueden conllevar el desordenamiento de la estructura

original del paladio con lo que se vuelve más quebradiza. Este efecto adquiere gran relevancia en los procesos de calentamiento/enfriamiento de la membrana o cuando la concentración de hidrógeno se varía. Por lo que, con el fin de evitar este fenómeno se debe trabajar por encima de la temperatura y presión críticas en las que se produce la transformación de fases ( $T = 290\text{ °C}$  y  $P = 20\text{ atm}$ ). Además, para evitar la presencia de hidrógeno en las etapas de calentamiento y enfriamiento de la membrana se han de realizar estas etapas en presencia de un gas inerte, como es el nitrógeno<sup>88</sup>.

Otra limitación importante de las membranas basadas en Pd puro es el envenenamiento con impurezas químicas a altas temperaturas, como son las especies que contienen azufre, monóxido de carbono, hidrocarburos insaturados y coque. Estos contaminantes pueden inhibir las reacciones superficiales de disociación y recombinación de hidrógeno, con lo que la permeabilidad de la membrana se vería reducida<sup>89,94</sup>.

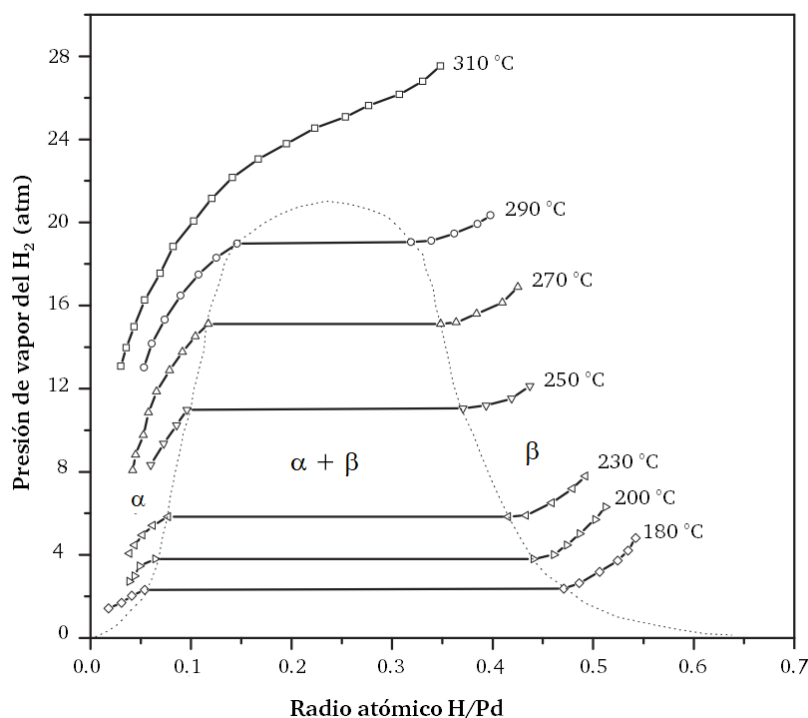


Figura 14. Sistema paladio-hidrógeno (Pd/H) (adaptado de Yun et al.<sup>89</sup>).

La aleación de paladio con otros metales (Ag, Cu, Fe, Ni, Pt e Y) se ha presentado como una solución para lidiar con la fragilización de la membrana debido a la transición de fase y al envenenamiento y posterior desactivación del catalizador<sup>89,94</sup>. Entre los elementos metálicos, la plata se alza como un elemento de aleación ideal para las membranas basadas en Pd.

La permeación de hidrógeno a través de las membranas de paladio sigue un mecanismo de difusión en solución. Este mecanismo es bien conocido e incluye los siguientes pasos en los que el hidrógeno se transporta desde una sección (región) de gas de alta presión a una de

menor presión, tal y como se reflejan en la Figura 15<sup>89,92</sup>: 1) difusión de moléculas de hidrógeno a la superficie de la membrana de paladio, 2) adsorción por disociación reversible del hidrógeno en la superficie de paladio y disolución reversible del hidrógeno atómico en la superficie de la membrana, 3) difusión de hidrógeno atómico a través de la membrana, 4) asociación del átomo de hidrógeno en la superficie del metal, 5) desorción de hidrógeno molecular de la superficie de la membrana, y por último 6) difusión del hidrógeno molecular lejos de la superficie de la membrana.

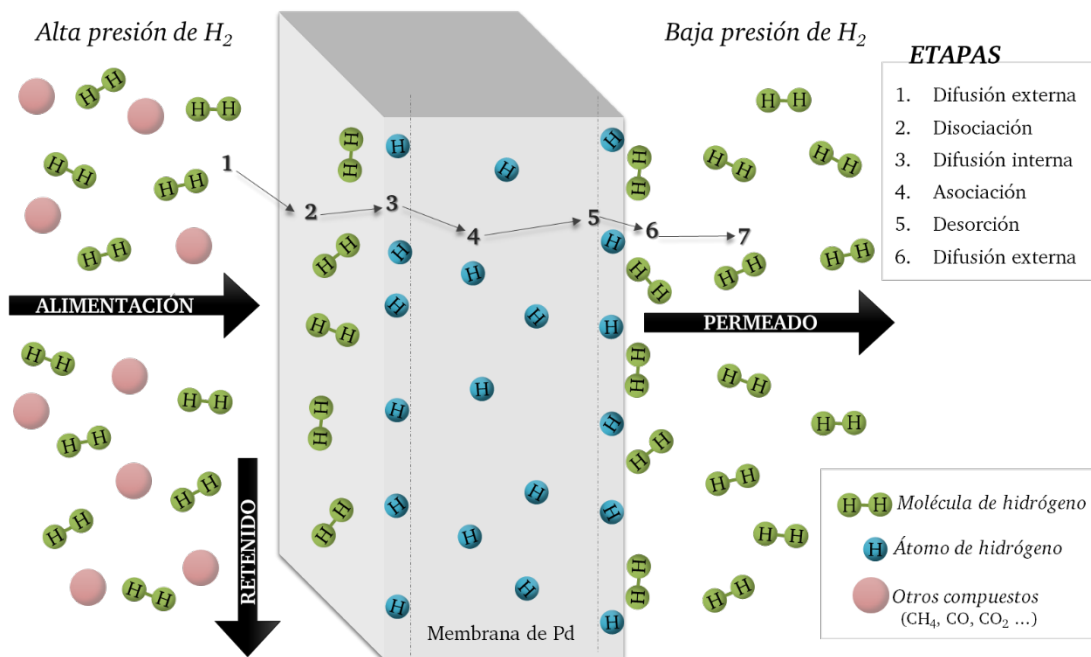


Figura 15. Mecanismo de permeación del H<sub>2</sub> a través de la capa de Pd.

Dado que la permeación del hidrógeno es inversamente proporcional al espesor de la membrana de Pd, se han desarrollado membranas con espesores por debajo de las 5 micras para obtener altos flujos de H<sub>2</sub> y minimizar el coste del material, debido al elevado coste del Pd.

En cuanto a los soportes empleados, una alta rugosidad superficial de los mismos y la presencia de grandes poros dificultan la deposición de capas finas densas de Pd. Los soportes cerámicos porosos asimétricos, normalmente de alúmina, presentan una calidad superficial adecuada para la deposición de capas finas de Pd cuando tienen una reducción gradual de tamaño de poro desde la parte interna hacia la parte externa del tubo. La alúmina es un material frágil y que además a 600 °C y en atmósfera de H<sub>2</sub> reacciona con el Pd reduciendo la permeación de H<sub>2</sub>. Sin embargo, Pacheco Tanaka et al.<sup>95-97</sup> probaron que al depositar el Pd sobre zirconia estabilizada con itria (YSZ) se conseguía una permeación de H<sub>2</sub> estable a 650 °C. Por otra parte, se ha de prestar especial atención a la transición desde la membrana

al módulo de acero en el que se sitúa la propia membrana, esto es, al sellado de la membrana. Las juntas de compresión a base de grafito pueden satisfacer la mayoría de las condiciones en una atmósfera reductora hasta altas temperaturas. TecNALIA junto con la Universidad Tecnológica de Eindhoven optimizó un sello para conectar tubos porosos cerámicos a tubos densos metálicos para la integración de membranas en reactores que no presenta fugas hasta 500 °C de operación.

Los soportes metálicos son más robustos que los cerámicos. Sin embargo, los soportes metálicos porosos comerciales presentan grandes poros superficiales, con una distribución de tamaño de poros no uniforme y una superficie de baja calidad como para emplearlos como soporte directamente para membranas finas de Pd. Esto es debido a que la aplicación original de estos tubos es la filtración de partículas y no como soportes de membrana. Para mejorar la calidad superficial de los soportes metálicos además de proporcionar estabilidad a alta temperatura, se suele depositar una capa barrera de interdifusión metálica entre el soporte metálico y la capa base de Pd, de materiales como  $ZrO_2$ <sup>98</sup>, YSZ<sup>99</sup> o  $Al_2O_3$ <sup>100</sup>.

En la actualidad se está desarrollando un nuevo método para fabricar tubos (diámetro mayor a 2 mm), capilares (diámetro entre 0,5-2 mm) y fibras huecas (diámetro menor a 0,5 mm) porosas con una elevada calidad superficial y estrecha distribución de tamaño de poros. Este método consiste en dos procesos consecutivos: la formación de una fibra hueca precursora seguido de un tratamiento térmico. En la primera etapa se utiliza una suspensión polimérica que contiene partículas (cerámicas o metálicas). Dicha suspensión se inyecta en un líquido mediante el uso de un cabezal (conocido como *spinneret*) y se forma una fibra hueca sólida con partículas dispersas en la matriz polimérica. En el tratamiento térmico el polímero se elimina y las partículas sinterizan. Hasta la fecha se han empleado diferentes materiales metálicos como el acero inoxidable<sup>101-104</sup>, níquel<sup>105,106</sup>, cobre<sup>107</sup> y titanio<sup>108</sup>, y también varios materiales cerámicos<sup>109,110</sup>.

Por otra parte, hay diversos métodos para llevar a cabo la deposición del Pd, como la deposición física en fase vapor (*Physical Vapour Deposition, PVD*), la deposición química en fase vapor (*Chemical Vapour Deposition, CVD*), la deposición electroquímica (*Electroplating Deposition, EP*) y la deposición no electroquímica (*Electroless Plating Deposition, ELP*)<sup>91,92</sup>. Entre los métodos para depositar membranas finas de Pd, el *electroless plating* (ELP) presenta ventajas en relación con la flexibilidad operacional, el equipamiento sencillo requerido, el coste y su aplicabilidad a materiales no conductores de cualquier forma. Pacheco Tanaka et al.<sup>111</sup> desarrollaron un método ELP de deposición simultánea de Pd y Ag aplicando un nuevo procedimiento de semillado. Este método permite el control de la composición del metal en la membrana y una menor temperatura para la formación de la aleación. La adición de Ag

aumenta la resistencia a la fragilización por formación de hidruro de Pd a bajas temperaturas, al mismo tiempo que se aumenta la permeación de hidrógeno.

Se ha observado que membranas de Pd-Ag de 3-4 micras de espesor soportadas sobre tubos porosos de alúmina mostraban una buena estabilidad hasta 500 °C, así como una elevada permeancia de H<sub>2</sub> y una alta perm-selectividad H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (>10000)<sup>78</sup>. Estas membranas han sido ensayadas en un reactor de membranas WGS de lecho fluidizado y lecho fijo y mantienen sus propiedades estables durante 800 horas y 2100 horas de operación respectivamente<sup>112</sup>.

Las membranas de Pd-Ag (espesor de 5 μm) soportadas sobre soportes porosos metálicos presentan una perm-selectividad extremadamente elevada de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (>150000), mientras que la permeancia de H<sub>2</sub> es moderada ( $9.0 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup> s<sup>1</sup> Pa<sup>1</sup>) a 400 °C y 3 bares de diferencia de presión durante 1200 horas. Además, estas membranas fueron ensayadas a temperaturas por encima de 550 °C mostrando una permeancia de H<sub>2</sub> estable, pero después de unas horas la perm-selectividad H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> disminuyó debido a un incremento en la permeancia de N<sub>2</sub>, lo que indica la formación de defectos en la membrana<sup>113</sup>. Por lo que, la estabilidad de membranas base Pd a temperaturas por encima de 550 °C es un punto clave, tal y como lo han indicado varios investigadores<sup>95,114</sup>. Arratibel et al.<sup>115</sup> incorporaron una capa superior mesoporosa de YSZ/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre este tipo de membrana, protegiendo así la superficie de Pd-Ag del impacto con las partículas del catalizador fluidizado y evitando la degradación de la membrana. Recientemente, Pacheco Tanaka et al. han estudiado un nuevo concepto donde el Pd, que actúa como catalizador, se ubica selectivamente en los mesoporos de la capa YSZ/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se deposita en un tubo poroso de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>116,117</sup>. De esta manera, la capa de Pd no se coloca directamente sobre la superficie del soporte y, por lo tanto, se puede reducir los problemas de erosión que sufre la membrana debido a las partículas de catalizador. La adición de YSZ<sup>95,117</sup> a la capa mesoporosa mejora la estabilidad del material cerámico a altas temperaturas (superiores a 400 °C) debido al coeficiente de expansión térmica similar entre Pd e YSZ y la disipación de grietas<sup>118</sup>.

Cabe comentar, que los objetivos para las membranas de H<sub>2</sub> generalmente se toman de los objetivos fijados por el US DOE (Departamento de Energía de los Estados Unidos). El objetivo establecido para el flujo de hidrógeno para 2015 fue de 1.135 mol/m<sup>2</sup> s con una pureza de hidrógeno del 99.99%, que puede lograrse con una perm-selectividad ideal H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> del orden de 10000 (en unas condiciones de mezcla de gases) (Tabla 4). Algunos de estos objetivos se han alcanzado debido al gran número de grupos de investigación dedicados al desarrollo y la mejora de membranas selectivas de hidrógeno. Sin embargo, cabe destacar que los valores de permeancia a H<sub>2</sub> y perm-selectividad ideal H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> varían en función de las características de las membranas de Pd usadas para la separación de hidrógeno.

Tabla 4. Objetivos del 2015 establecidos por el US DOE para las membranas de separación de H<sub>2</sub>.

<b>Criterios</b>	<b>Objetivo 2015</b>
Caudal (mol/m <sup>2</sup> ·s)	1.135
Coste membrana (\$/m <sup>2</sup> )	< 4400
Durabilidad (años)	> 5
Recuperación H <sub>2</sub> (%)	90
Pureza H <sub>2</sub> (%)	99.99

### 2.2.2. Diferentes configuraciones de reactores de membrana

En las últimas décadas, los RMs han sido ampliamente estudiados para el proceso SMR por varios grupos<sup>78-80</sup>, principalmente usando la configuración de lecho fijo (*Pack bed membrane reactor*, PBMR)<sup>81-84</sup>. Alternativamente, los reactores de membrana de lecho fluidizado (*Fluidized bed membrane reactor*, FBMR) se han utilizado para vencer las limitaciones de transferencia de masa y de calor que ofrecen los PBMRs<sup>85-87</sup>. En ambas configuraciones, el rango de temperatura de trabajo está entre los 400-600 °C, temperatura inferior a la utilizada en el proceso convencional de SMR. A continuación, se presenta una búsqueda bibliográfica de las últimas investigaciones realizadas basadas en membranas de Pd para el proceso de SMR.

#### 2.2.2.1. Reactor de membrana de lecho fijo, PBMR

Los PBMRs consisten en una configuración simple donde el catalizador se dispone dentro del reactor en contacto con la membrana. En función de la disposición del catalizador se comprenden dos tipos de configuraciones de reactores PBMRs: 1) cuando el catalizador se dispone en el núcleo de la membrana (Figura 16a) o más comúnmente, 2) cuando el lecho catalítico se coloca en el exterior de la membrana (Figura 16b)<sup>119</sup>.

Uno de los principales problemas de este reactor, como se ha comentado con anterioridad, es la limitación de transferencia de masa entre el lecho catalítico y la membrana que da como resultado una reducción en la permeación de H<sub>2</sub><sup>85,120,121</sup>. Además, existe otra desventaja en relación con el control de la temperatura (limitación de la transferencia de calor) principalmente en reacciones altamente endotérmicas y exotérmicas que pueden afectar a la eficiencia del catalizador y la membrana. Además, en reacciones altamente exotérmicas se podría dañar la membrana por la generación de puntos calientes<sup>30,87,120</sup>.

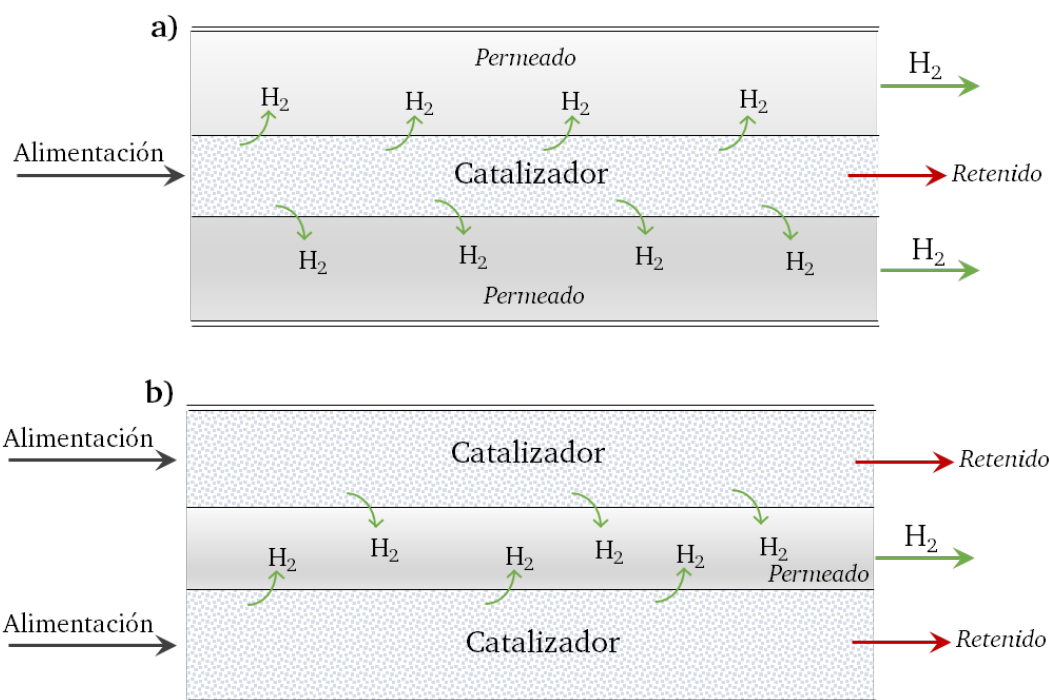


Figura 16. a) Reactor PBMR con el lecho catalítico en el núcleo de la membrana, b) Reactor PBMR con el lecho catalítico entorno a la membrana (adaptado de Murmura et al.<sup>119</sup>).

En la Tabla 5 se resumen diversos estudios realizados en las últimas dos décadas en relación con los PBMRs basados en membranas de Pd para SMR. Por una parte, se encuentran las membranas de Pd soportadas en una estructura porosa de acero inoxidable (*porous stainless steel*, PSS). Lin et al.<sup>122</sup> estudiaron membranas de Pd soportadas en este tipo de material con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  en un PBMR utilizando un catalizador comercial de Ni. A 500  $^{\circ}\text{C}$  se logró una conversión de metano del 86% y una recuperación de hidrógeno del 90%. A mayor temperatura (550  $^{\circ}\text{C}$ ) y trabajando a una presión de 3 bar, se alcanzaron conversiones de metano del 97%, mientras que el porcentaje de hidrógeno recuperado se mantuvo constante. En este caso, el espesor de la membrana de Pd/PSS es menor de 6  $\mu\text{m}$ <sup>123</sup>. Las membranas de Pd/PSS también han sido estudiadas a menor temperatura (400  $^{\circ}\text{C}$ ) donde se han obtenido altos valores de conversión de metano (84%), así como una recuperación de hidrógeno del 82%. En comparación con un reactor de lecho fijo convencional, la conversión de metano es un 57 % mayor y se logró el doble de  $H_2$ . Además, el  $H_2$  permeado tiene una pureza del 100%<sup>124</sup>.

El aumento de la conversión de metano al aumentar la presión en la membrana fue confirmado por C.H. Kim et al.<sup>125-127</sup>. C.H. Kim y sus colaboradores<sup>125</sup> estudiaron una membrana porosa de acero inoxidable basada en Pd de 7  $\mu\text{m}$  de espesor utilizando catalizadores comerciales de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Después de una prueba a largo plazo, se logró una conversión de metano del 79.5% y una recuperación de hidrógeno del 98.7% a 500  $^{\circ}\text{C}$  y con



una diferencia de presión de 5 bares. En estas condiciones de trabajo, la conversión de metano es casi dos veces mayor que el valor de equilibrio. Después de 145 h de prueba, se observó una disminución moderada en la permeación de hidrógeno y en la perm-selectividad  $H_2/N_2$  debido a la sinterización de las partículas catalíticas y la formación de microfisuras en la membrana. Se lograron valores de conversión de metano ligeramente mejores (82%) con membranas basadas en Pd/PSS (4-5  $\mu m$ ) a 550 °C y 9 bares. En cuanto a la recuperación de hidrógeno, los valores son un poco menores en comparación con el estudio anterior, entorno al 92%, donde se logró una recuperación de hidrógeno casi completa. Sin embargo, el monóxido de carbono en la corriente reformada era inferior al 1%, por lo que no sería necesario instalar un reactor WGS después del MR<sup>126</sup>. Además, después de una prueba a largo plazo de la membrana Pd-Ru/PSS C.H. Kim et al.<sup>127</sup> alcanzaron una conversión de metano de 77.5% a 400 °C y 2.5 bares utilizando un catalizador a base de Ni.

Iulianelli et al.<sup>128</sup> investigó una membrana densa de Pd-Ag autosoportada (50  $\mu m$  de espesor) utilizando un catalizador comercial a base de Ni. El bajo contenido de metal (0.5% en peso), así como la baja temperatura de 450 °C, pueden explicar el 50% de conversión de metano y el 70% de recuperación de hidrógeno. Mientras que Baseli et al.<sup>129</sup> probaron la misma membrana de Pd-Ag pero utilizando un catalizador comercial de Ni/ZrO<sub>2</sub>. En este caso, el catalizador presentó una mayor estabilidad térmica y una mayor resistencia a la formación de coque con respecto al catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ensayado anteriormente<sup>128</sup>. En consecuencia, en las mismas condiciones de operación se logró una conversión de metano del 65% y una recuperación de hidrógeno de casi el 80%.

Saric et al.<sup>130</sup> estudiaron el comportamiento de la reacción con una membrana de Pd de 3.8  $\mu m$  de espesor soportada sobre alúmina, logrando una conversión de metano casi completa (98%) y recuperando alrededor del 70% de hidrógeno operando a 580 °C y 28 bar y con una ratio de S/C de 3. Patrascu et al.<sup>131</sup> lograron una conversión del 90% y una recuperación de hidrógeno del 80% utilizando una membrana de Pd-Ag (4  $\mu m$  de espesor) soportada sobre alúmina con un catalizador de Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>. En este caso, las medidas se realizaron a 525 °C, 10 bares y utilizando N<sub>2</sub> como gas de barrido. Por su parte, Anzelmo et al.<sup>132</sup> lograron una conversión del 55% recuperando más del 90% del hidrógeno a 420 °C y 3 bares. En este caso, la membrana de Pd era de composite con un espesor de 13  $\mu m$ . Además, Dittmar et al.<sup>133</sup> demostró la estabilidad a largo plazo de una membrana de Pd a 650 °C y 16 bares consiguiendo una conversión de metano del 60% y recuperando el 70% del hidrógeno generado.

Tabla 5. Tabla-resumen de los reactores PBMRs revisados en el presente estado del arte.

Nombre	Membrana			Catalizador		Condiciones ensayo				X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	H <sub>2</sub> recuperado (%)	Ref.
	Espesor (μm)	Área (cm <sup>2</sup> )	Longitud (mm)	Cat.	Masa (g)	T (°C)	ΔP (bar)	S/C	GHSV (h <sup>-1</sup> )			
Pd/PSS	20	-	-	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	500	9 20	3 3	- -	30 86	40 90	122
Pd/PSS	6	20		Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	550	5			98.8	95	123
Pd/PSS	13	44	3.5	Ni	3	400	3	3.5	2600	84	82	124
Pd-Ru/PSS	6			Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	400	2.5	3	837	77.5	-	125
Pd/PSS	4-5	175		Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	550	9	3	2000	82	92.40	126
Pd/PSS	7	100	250	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	500	5	3	1700	79.5	98.7	127
Pd-Ag/PSS	50		145	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	450	3	2	3710	50	70	128
Pd-Ag/PSS	50		145	Ni/ZrO <sub>2</sub>		450	5	2	-	80	65	129
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	155	-	Ni	195.5	550	25	3	150	91	-	130
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-5	175		Pt <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> /CeO <sub>2</sub>	-	525	10	-	136	90	80	131
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	19		Ni	0.5	420	3	3.5	4400	50	90	132
Pd/composite	11	35.8		Ni	-	600	16	3	600	36.7	-	133

### 2.2.2.2. Reactor de membrana de lecho fluidizado, FBMR

Los reactores de membrana de lecho fluidizado (FBMRs) se han convertido en una alternativa para superar las limitaciones de transferencia de materia y energía que pueden presentar los PBMRs. En esta configuración de reactor, la membrana o membranas están ubicadas dentro del reactor y el catalizador se encuentra suspendido en régimen turbulento (Figura 17) por el empuje generado por el caudal de alimentación. Con esta configuración, además de resolver los problemas de transferencia de calor y masa de los PBMRs, se logra una temperatura más uniforme a lo largo del reactor. Además, se incrementa el flujo a través de la membrana<sup>134</sup>, así como la eficiencia del catalizador<sup>31</sup>. Sin embargo, el principal problema de estos reactores radica en el daño de la membrana por la erosión de las partículas del catalizador<sup>30</sup>. Una de las opciones para minimizar esta erosión es cubrir la superficie de la membrana con una capa porosa con el fin de evitar el contacto directo entre la membrana y las partículas del catalizador<sup>118</sup>.

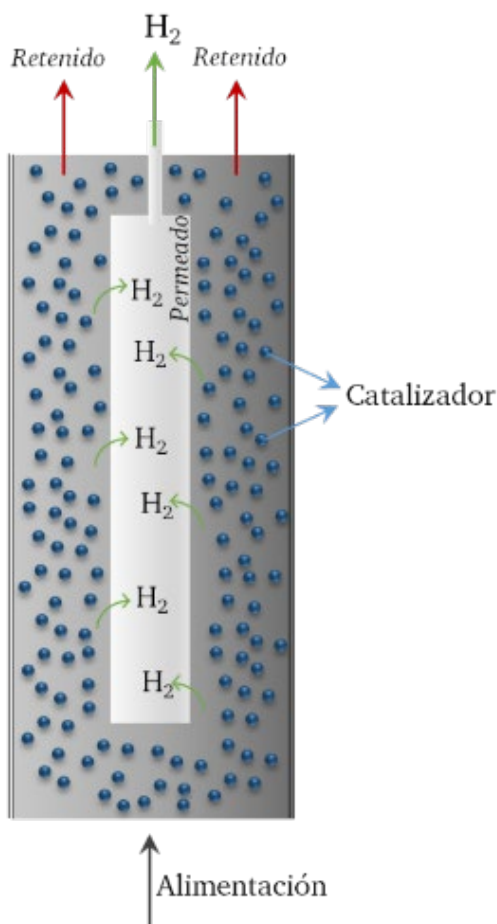


Figura 17. Esquema del reactor FBMR.

En la Tabla 6 se recogen algunos de los estudios realizados en las últimas dos décadas en relación con los FBMRs basados en membranas de Pd para SMR. Medrano et al.<sup>80</sup> probaron una membrana de Pd-Ag soportada en un Hastelloy X con una capa intermetálica de

YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las capas de Pd-Ag se depositaron por el método ELP y se obtuvo una capa de 5 μm de espesor. Se utilizaron catalizadores de Ni/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en un reactor de lecho fluidizado obteniendo un 73% de conversión de metano con una recuperación de hidrógeno del 27% a 600 °C, 3 bares de diferencia de presión y una relación S/C de 3.

Roses et al.<sup>134</sup> estudiaron el rendimiento de un reactor FBMR a temperaturas alrededor de 550–630 °C y una presión del reactor de 3,5–4,4 bar durante 260 h. Las membranas de Pd-Ag de doble capa fueron depositadas por ELP sobre un sustrato de metal poroso reforzado con Inconel. Los autores estudiaron el efecto de la velocidad espacial (WHSV), la presión y la temperatura en la conversión de metano. Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos mostraron que una mayor temperatura, da como resultado un mayor flujo de hidrógeno a través de la membrana, mientras que una velocidad espacial más alta da como resultado una conversión más baja debido al menor tiempo de residencia del gas. La conversión más elevada (alrededor de un 85%) se obtuvo a una temperatura de reacción de 630 °C, mientras que a 550 °C la conversión de metano no supera el 50%.

Por su parte, Fernández et al.<sup>135</sup> no encontraron interacciones químicas entre los catalizadores Ru/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> y la membrana de Pd-Ag (4 μm) durante las pruebas en un FBMR a 550-600 °C. Sin embargo, se observaron pequeños agujeros en la superficie de la membrana después de 7 días de prueba a 600 °C. Durante experimentos llevados a cabo bajo condiciones de reformado de metano con vapor (S/C = 3 y 1.3 bar) los autores reportaron un 76.4% y un 89.35% de conversión de metano a 500 °C y 600 °C, respectivamente. La pureza del hidrógeno recuperado (20% a 550 °C y 23% a 600 °C) fue de ~99,98%. Se observaron pequeñas cantidades de CO en la corriente de permeado (120 ppm y 200 ppm). Por otro lado, se midió una mayor concentración de CO (500 ppm) en condiciones autotérmicas a 600 °C, mientras que se obtuvo una mayor conversión de metano (96.7%) y recuperación de hidrógeno (35%), respectivamente.

En el trabajo reportado por Abu el Haya et al.<sup>83</sup> se estudió una membrana de Pd-Ru de 5 μm de espesor soportada sobre un sustrato poroso de acero inoxidable/zirconio estabilizado con itria (Pd-Ru/PSS-YSZ). Los metales se impregnaron mediante la técnica “*Electroless Plating*” (ELP) en la capa YSZ. Los valores máximos de conversión de metano (90%) se obtuvieron a la velocidad espacial más baja que se estudió, 150 h<sup>-1</sup>, a una temperatura de 580 °C y una diferencia de presión de 2.9 bares. Además, después del ensayo de estabilidad de 1000 h, se logró una conversión de metano del 80% y una recuperación de hidrógeno del 85% con una pureza > 93% en las condiciones de trabajo anteriores (T = 580 °C, ΔP = 2.9 bar y S/C = 3).

Tabla 6. Tabla-resumen de los reactores FBMRs revisados en el presente estado del arte.

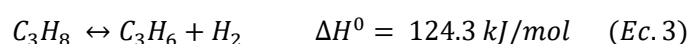
Nombre	Membrana			Catalizador		Condiciones ensayo			$X_{CH_4}$ (%)	H <sub>2</sub> recuperado (%)	Ref.
	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	Longitud (mm)	Cat.	Masa (g)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta\text{P}$ (bar)	S/C			
Pd-Ag/YSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /H	5	-	-	Ni/ $\text{CaAl}_2\text{O}_3$	0.3	600	3	3	73	27	80
PdAg/Inconel/PdAg	3 (ext.) 1.5 (int.)	-	202	Metal noble	50	630	3.5-5.5	3	83.1	-	134
Pd-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4	-	-	Ru/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	-	600	1.3	3	89.3	23	135
Pd-Ru/PSS-YSZ	5	13.3	-	Ni	-	580	2.9	3	90	80	83

### 2.2.2.3. Otras membranas

Otro concepto interesante para evitar las limitaciones de transferencia de masa es el llamado concepto de membrana sobre catalizador (*membrane on catalyst*, MOC) desarrollado por Tokyo Gas. El MOC fue diseñado para conseguir una membrana base de Pd sobre un sistema catalítico estructurado que tiene actividad para la reacción de reformado con vapor de agua, una expansión térmica similar al Pd, una porosidad apropiada y una resistencia mecánica suficiente. De esta manera, el gas es forzado a pasar a través de la estructura porosa donde reacciona y el hidrógeno producido se encuentra muy próximo a la superficie de la membrana y se separa selectivamente a través de ella. Este concepto no se ve afectado por las limitaciones de transferencia de masa típicas de los lechos fijos. Si bien es una idea muy interesante, el concepto MOC sufre dos problemas principales: la diferencia de presión requerida para la permeación de H<sub>2</sub> tiene que ser aplicada desde el interior del tubo al exterior, lo que puede provocar fácilmente la delaminación de la capa de membrana. Adicionalmente, el gradiente de temperatura a lo largo de la longitud de la membrana también puede dañar la membrana y dar como resultado una delaminación con la consecuente pérdida de eficiencia de separación<sup>136-138</sup>.

## 3. Estado del arte de la deshidrogenación directa de propano, PDH

La deshidrogenación directa o no-oxidativa es una reacción que se produce en un único paso, en el que parafinas ligeras se convierten en su correspondiente olefina e hidrógeno, por la sustracción de una molécula de hidrógeno.



Se trata de una reacción endotérmica reversible que está limitada por el equilibrio termodinámico; de esta manera y de acuerdo al principio de Le Chatelier para obtener altas conversiones son necesarias altas temperaturas y bajas presiones debido al aumento de número de moles que sufre la reacción<sup>139</sup>. Sin embargo, al trabajar a elevadas temperaturas se promueven reacciones secundarias y, con ello la formación de coque. Esto origina una desactivación más rápida del catalizador y una disminución de la selectividad<sup>140</sup>. Por tanto, se suele trabajar en condiciones cercanas a la presión atmosférica y a temperaturas entorno a los 550-750 °C<sup>141</sup> (Figura 18).

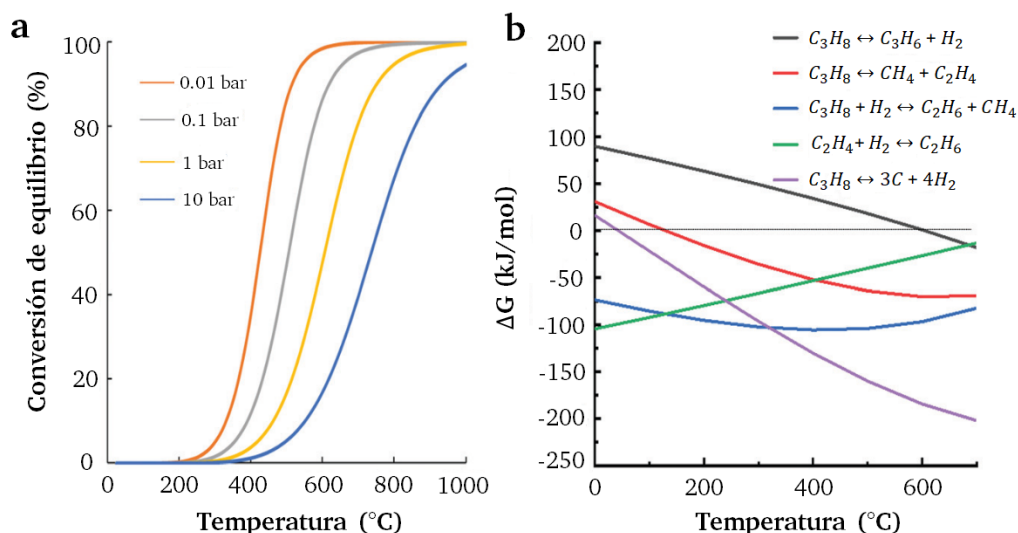


Figura 18. Análisis termodinámico de la PDH. a) Dependencia de la presión y la conversión de equilibrio en función de la temperatura, b) Energía de Gibbs de las diferentes reacciones presentes en la PDH vs  $T^{141}$ .

El mecanismo más comúnmente utilizado para explicar la deshidrogenación de parafinas en presencia de catalizadores metálicos, es conocido como el mecanismo de Horiuti – Polanyi<sup>142</sup> y consta de cuatro pasos descritos en la Figura 19:

- (i) Ruptura de la primera unión C-H por medio de la adsorción disociativa de la olefina en el catalizador, que da como resultado un grupo alquil y un átomo de hidrógeno adsorbido.
- (ii) Ruptura del segundo enlace C-H, que da como resultado una olefina con enlaces  $\pi$  o di- $\sigma$ , y otro hidrógeno.
- (iii) Desorción de la olefina
- (iv) Desorción del hidrógeno ( $H_2$ ) formado

Este mecanismo sigue la cinética de Langmuir-Hinshelwood, donde todos los centros activos del catalizador se consideran idénticos<sup>143</sup>. Las parafinas ligeras muestran una baja reactividad y son inertes químicamente debido a dos factores que limitan su actividad. Por una parte, está

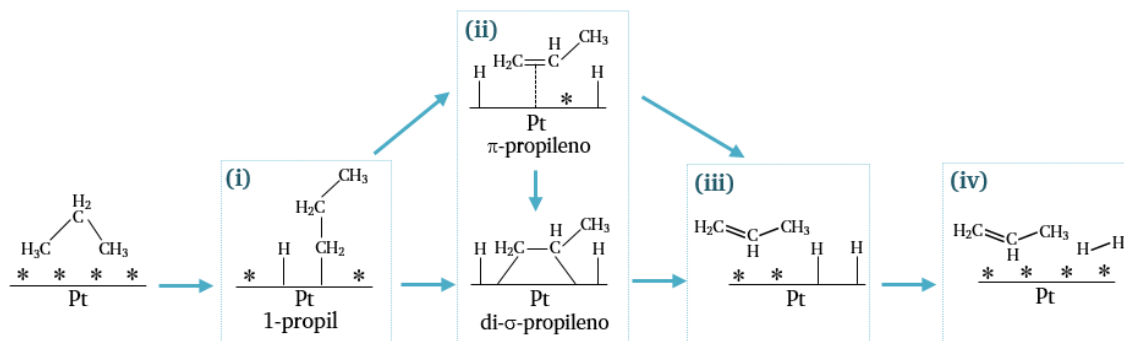


Figura 19. Mecanismo de deshidrogenación de propano propuesto (adaptado de Liu et al.<sup>143</sup>).

el efecto electrónico<sup>144</sup>, dado que las moléculas de las parafinas tienen fuertes y localizadas uniones C-C y C-H y, es difícil que sean adsorbidas y activadas. Por otra parte, está su naturaleza geométrica. Aunque la energía de los enlaces H-H y C-H es prácticamente la misma, el hidrógeno es mucho más reactivo que el metano debido al factor geométrico<sup>18</sup>. Las uniones C-H tanto en parafinas como en olefinas son uniones más reactivas que las C-C, por lo que para evitar reacciones secundarias son necesarios catalizadores que favorezcan la ruptura de las uniones C-H sobre las uniones C-C. Además, hay que tener en cuenta que las olefinas son compuestos más reactivos que las parafinas, lo que conlleva que se den reacciones secundarias indeseadas<sup>21</sup>, como son la hidrogenólisis, el craqueo y la isomerización<sup>145</sup>. Por tanto, en el proceso de deshidrogenación directa la activación de las uniones C-H de propano es el paso más importante el cual determina la actividad catalítica de los catalizadores para PDH<sup>143</sup>.

Lograr un equilibrio entre la reacción de deshidrogenación y las reacciones secundarias es muy complejo, por lo que, la elección de un catalizador apropiado es un factor de gran importancia. En una reacción heterogénea, la adsorción y desorción de los reactivos y los productos tienen gran influencia en la actividad del catalizador. Una desorción rápida de los productos reduce la posibilidad de reacciones secundarias y, por consiguiente, mejora la selectividad de la reacción. La fuerza de unión entre los productos intermedios de reacción en la superficie del catalizador afecta notablemente a la selectividad de la reacción. Aunque las uniones débiles proporcionan una rápida desorción de los productos intermedios, la probabilidad de que la reacción tenga lugar disminuye al mismo tiempo. Por el contrario, las uniones fuertes proporcionan una estabilización de las uniones C-Metal, una debilidad en las uniones C-C de los alquenos, y por consiguiente abundantes productos secundarios, principalmente metano. Por ello, el catalizador más eficiente para la deshidrogenación debe exhibir una adsorción apropiada para ambos, alcano y alqueno<sup>18</sup>, así como favorecer la división de las uniones C-H sobre las C-C<sup>21</sup>.

Otro problema adicional, son las elevadas temperaturas necesarias en el proceso para obtener altos rendimientos a olefinas, ya que también son condiciones óptimas para la formación de coque. Por consiguiente, la actividad catalítica disminuye progresivamente con el tiempo, haciendo necesaria la regeneración frecuente del catalizador para recuperar parcialmente la actividad del mismo. Esto es particularmente importante cuando en el proceso se obtienen elevadas conversiones, dado que, se cree que la polimerización de las olefinas actúa generando precursores del coque. Por tanto, en la selección de los parámetros de operación de cualquier proceso industrial de deshidrogenación, es necesario llegar a un compromiso entre la selectividad de olefinas y la conversión de las parafinas<sup>145</sup>.



### 3.1. Procesos industriales de PDH

En la actualidad, hay dos procesos industriales principales para la producción de propileno por la deshidrogenación directa de propano (PDH): Catofin<sup>®</sup> y Oleflex<sup>™</sup>.

#### 3.1.1. Catofin<sup>®</sup>

El proceso Catofin<sup>®</sup> (actualmente tecnología de ABB Lummus<sup>145</sup>) se basa en la tecnología Catadieno desarrollada en la década de 1940 por Houdry. Este proceso consta de un sistema de múltiples reactores paralelos de lecho fijo adiabático que operan entre 560 °C – 650 °C y bajo condiciones de vacío, 0.5 atm.

Para operar en continuo, es necesario una configuración de cinco reactores, de forma que mientras dos están operando, otros dos están en modo regeneración y el último se está purgado (Figura 20). El ciclo completo de reacción-regeneración tiene una duración de unos 15–25 minutos, y la vida útil del catalizador está entre un año y medio y dos años y medio. Se usan catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina ( $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con los que se obtienen elevadas conversiones y un alto rendimiento a propileno, consiguiéndose selectividades hacia este compuesto del 87%. Sin embargo, este proceso tiene una baja eficiencia y requiere un alto consumo de energía. Asimismo, la gran desventaja reside en la toxicidad y el nocivo impacto ambiental de los catalizadores de  $\text{CrO}_x$ . Además, debido a las severas reacciones secundarias sufre una rápida desactivación y es necesario su frecuente regeneración<sup>25,141</sup>.

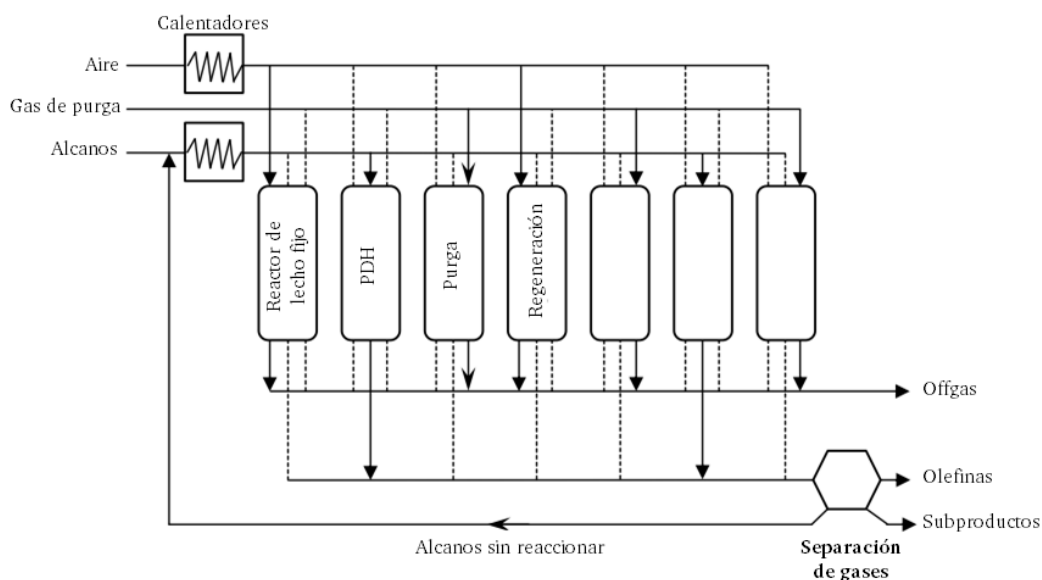


Figura 20. Esquema del proceso industrial de deshidrogenación Catofin<sup>®</sup> (adaptado de Otroshchenko et al.<sup>146</sup>).

### 3.1.2. Oleflex™

El proceso industrial Oleflex™, desarrollado por UOP y comercializado en la década de 1990, se usa para la deshidrogenación de parafinas ligeras (C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>). En él se combina la deshidrogenación de parafinas y la continua regeneración del catalizador (*Continuous Catalyst Regeneration, CCR*).

La zona de deshidrogenación consta de cuatro reactores de lecho fluidizado conectados en serie, con una serie de hornos intermedios para proporcionar el calor requerido para la reacción, tal y como se muestra en la Figura 21. El tiempo necesario para completar un ciclo del proceso varía entre cinco y diez días y, además, cada 2 – 3 años es necesario realizar el cambio de catalizador. La reacción se lleva a cabo a unas temperaturas entorno a los 500 °C –700 °C y presiones cercanas a la atmosférica. En este proceso se consigue una conversión del 40%, con una selectividad hacia propileno alrededor del 90%. Se utilizan catalizadores de platino sobre alúmina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cuya gran desventaja reside en la desactivación del catalizador por deposición de coque. Para contrarrestar la formación de coque, se alimenta H<sub>2</sub> junto a las parafinas ligeras<sup>25,141</sup>.

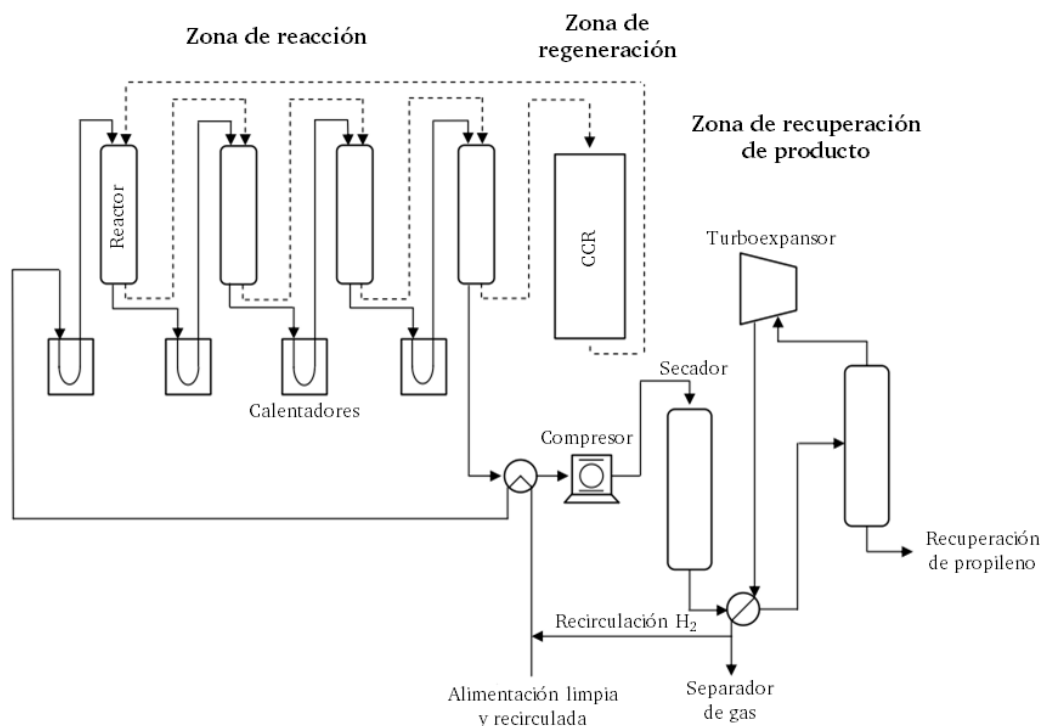


Figura 21. Esquema del proceso industrial de deshidrogenación Oleflex™ (adaptado de Otroshchenko et al.<sup>146</sup>).

### 3.2. Catalizadores para la PDH

En el proceso de PDH uno de los factores más importantes a tener en cuenta, es la elección del catalizador. Dado que, el tipo de catalizador influye sobremanera en la actividad y selectividad del proceso. Asimismo, las condiciones de operación afectan a la desactivación y la vida útil del catalizador.

Para la deshidrogenación directa o no-oxidativa de olefinas ligeras hay dos principales formulaciones de catalizadores: los catalizadores basados en metales nobles y los que tienen como base un óxido metálico<sup>141</sup>. Aunque el Pt representa el único metal noble ampliamente estudiado, en cuanto a los catalizadores que tienen como base óxidos metálicos, son varios los que se han ensayado con eficacia, siendo el más importante el  $\text{CrO}_x$ <sup>147-149</sup> debido a su uso industrial. Asimismo, se han obtenido buenos resultados con el uso de óxidos de vanadio ( $\text{VO}_x$ )<sup>150,151</sup> y galio ( $\text{GaO}_x$ )<sup>152-154</sup> entre otros. Sin embargo, todavía existen algunos problemas con estos catalizadores, como su baja estabilidad, la formación de coque, los elevados precios y los problemas medioambientales<sup>145,155</sup>. En la Tabla 7 se recogen las principales ventajas y desventajas de cada grupo de catalizadores.

Tabla 7. Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores para la PDH.

Cat.	Ventajas	Desventajas
CrO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada selectividad hacia olefinas</li> <li>• Elevada actividad</li> <li>• Adecuado para reactores de lecho fijo y fluidizado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Problemas medioambientales</li> <li>• Complejo proceso de regeneración</li> </ul>
VO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada actividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rápida desactivación</li> <li>• La actividad no se puede recuperar totalmente mediante la regeneración</li> </ul>
GaO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada actividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja selectividad a olefinas</li> <li>• Elevado coste</li> <li>• Necesaria gran cantidad de metal</li> </ul>
PtSn	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada selectividad a olefinas</li> <li>• Elevada actividad</li> <li>• Adecuado para reactores de lecho fijo y fluidizado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado coste</li> <li>• Complejo proceso de regeneración</li> </ul>

A continuación, se presenta un resumen sobre el comportamiento y características de los catalizadores de PtSn, los cuales son objeto de estudio de la presente tesis debido a sus buenas características como catalizadores para el proceso industrial Oleflex™.

### 3.2.1. Catalizadores convencionales de PtSn para la PDH

En la deshidrogenación de propano los catalizadores de Pt son utilizados debido a sus buenas cualidades para la deshidrogenación de hidrocarburos, dada su facilidad para romper los enlaces C-H<sup>145,156</sup>. Sin embargo, con estos catalizadores metálicos se obtiene baja actividad y la selectividad hacia las olefinas y la estabilidad catalítica de los catalizadores no son totalmente satisfactorias<sup>19,157</sup>. Se desactivan principalmente mediante dos vías: formación de coque y la sinterización de las partículas de Pt (Figura 22). Debido a las elevadas temperaturas requeridas en el proceso de deshidrogenación, se dan reacciones secundarias (craqueo e hidrogenólisis principalmente) que generan depósitos de coque<sup>158,159</sup>. Este coque cubre preferentemente los centros activos de la superficie, lo que conlleva una rápida pérdida de actividad y un menor rendimiento del catalizador<sup>141</sup>. Asimismo, las altas temperaturas de reacción y regeneración también pueden provocar la sinterización de las partículas y nanopartículas de Pt. Generalmente se suele usar el siguiente modelo de primer orden para calcular la constante de desactivación ( $k_d$ ) y así poder evaluar la estabilidad del catalizador<sup>141,160</sup>: Cuanto mayor sea el valor de  $k_d$ , más rápido se dará la desactivación del catalizador y menos estable será.

$$k_d(h^{-1}) = \frac{\ln\left(\frac{1 - X_{final}}{X_{final}}\right) - \ln\left(\frac{1 - X_{inicial}}{X_{inicial}}\right)}{t} \quad (Ec. 4)$$

donde la  $X_{inicial}$  representa la conversión inicial (%),  $X_{final}$  representa la conversión al final (%) del experimento y la  $t$  indica el tiempo de reacción (h).

En la literatura se han propuesto diversas estrategias para disminuir la formación de coque y evitar la sinterización de las partículas de Pt, basadas en la co-alimentación de hidrógeno, la adición de promotores o la modificación o sustitución del soporte, tal y como se muestra en la Figura 22, y se comenta en el siguiente apartado.

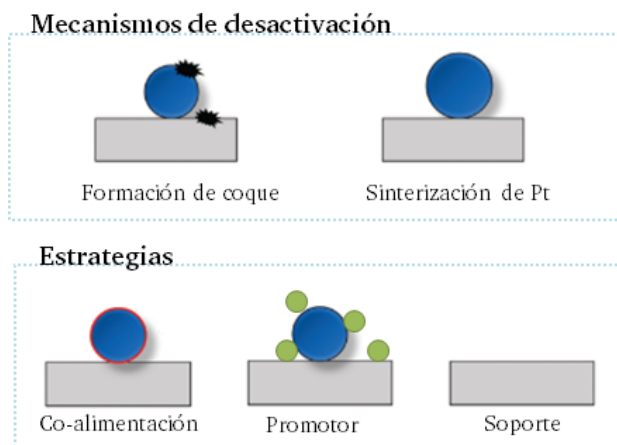


Figura 22. Mecanismos de desactivación y estrategias para disminuirlos.

### 3.2.1.1. Co-alimentación de H<sub>2</sub> para prevenir la formación de coque

La co-alimentación de hidrógeno en la reacción de deshidrogenación de parafinas ligeras se emplea frecuentemente. De acuerdo con el principio de Le Chatelier la reacción de deshidrogenación se ve desfavorecida al co-alimentar H<sub>2</sub>, sin embargo se ha demostrado que mejora la formación de olefinas al promover la deshidrogenación de especies alquil adsorbidas en la superficie del catalizador<sup>161</sup>. Se ha estudiado el efecto de la co-alimentación en catalizadores de Pt para la PDH, demostrándose que la máxima conversión de propano se obtiene para una ratio H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> de 1.25 y la selectividad hacia propileno disminuye a medida que se aumentaba dicha ratio (Figura 23)<sup>162</sup>.

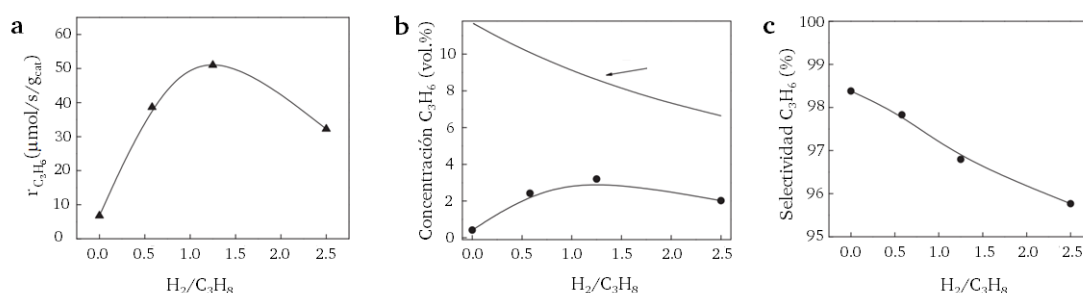


Figura 23. Efecto de la co-alimentación con H<sub>2</sub> en la PDH. (a) reactividad, (b) comparación del volumen (%) de propeno formado con la concentración de equilibrio y (c) selectividad<sup>162</sup>.

Asimismo, también se ha realizado el cálculo de la teoría del funcional de la densidad (*Density functional theory, DFT*) en los catalizadores de Pt para la PDH, con lo que se reveló que la co-alimentación con H<sub>2</sub> disminuye la fuerza de adsorción del propileno, y aumenta la energía necesaria para una mayor deshidrogenación del propileno. Además, la co-alimentación de H<sub>2</sub> disminuye la formación de coque al disminuir la formación de precursores. Este hecho, puede proporcionar más sitios libres para la deshidrogenación y así inducir una mayor actividad catalítica. Asimismo, también se observa un aumento del “*Turn Over Frecuency*” (TOF) de propileno durante la deshidrogenación del propano al aumentar la relación de entrada de H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>139</sup>.

En la Figura 24, se recoge la propuesta de un esquema de reacción simplificado donde solo se han teniendo en cuenta, las reacciones que conducen a la formación de los precursores de coque más importantes. La dirección de la flecha en el esquema indica la velocidad neta con la que suceden los pasos de cada reacción elemental reversible y los porcentajes junto a cada flecha indican el TOF expresado como el porcentaje de la tasa neta de adsorción de propano.

La ruta de reacción dominante para la reacción principal hacia el propileno ocurre a través de las especies 1- y 2-propilo y, en consecuencia, las reacciones predominantes son la (1), (2), (5) y (8). En cambio, la ruta de reacción dominante para las reacciones secundarias, es decir,

la formación de precursores de coque, es a través de 1-propenilo y 2-propenilo hacia la formación de propino.

En consecuencia, los pasos de reacción importantes para las reacciones secundarias son las reacciones (13), (14), (23) y (24) y la rotura C–C del propino (reacción (26)), en la que se forman los precursores de coque, metilidina y etilidina. Además, la combinación del análisis de sensibilidad y un análisis de afinidad en las condiciones de salida del reactor muestra que los pasos determinantes de la velocidad para la ruta de reacción principal son las reacciones (1) y (2), mientras que el paso determinante de la velocidad para las reacciones secundarias es la reacción (26), la rotura C–C del propino<sup>139</sup>.

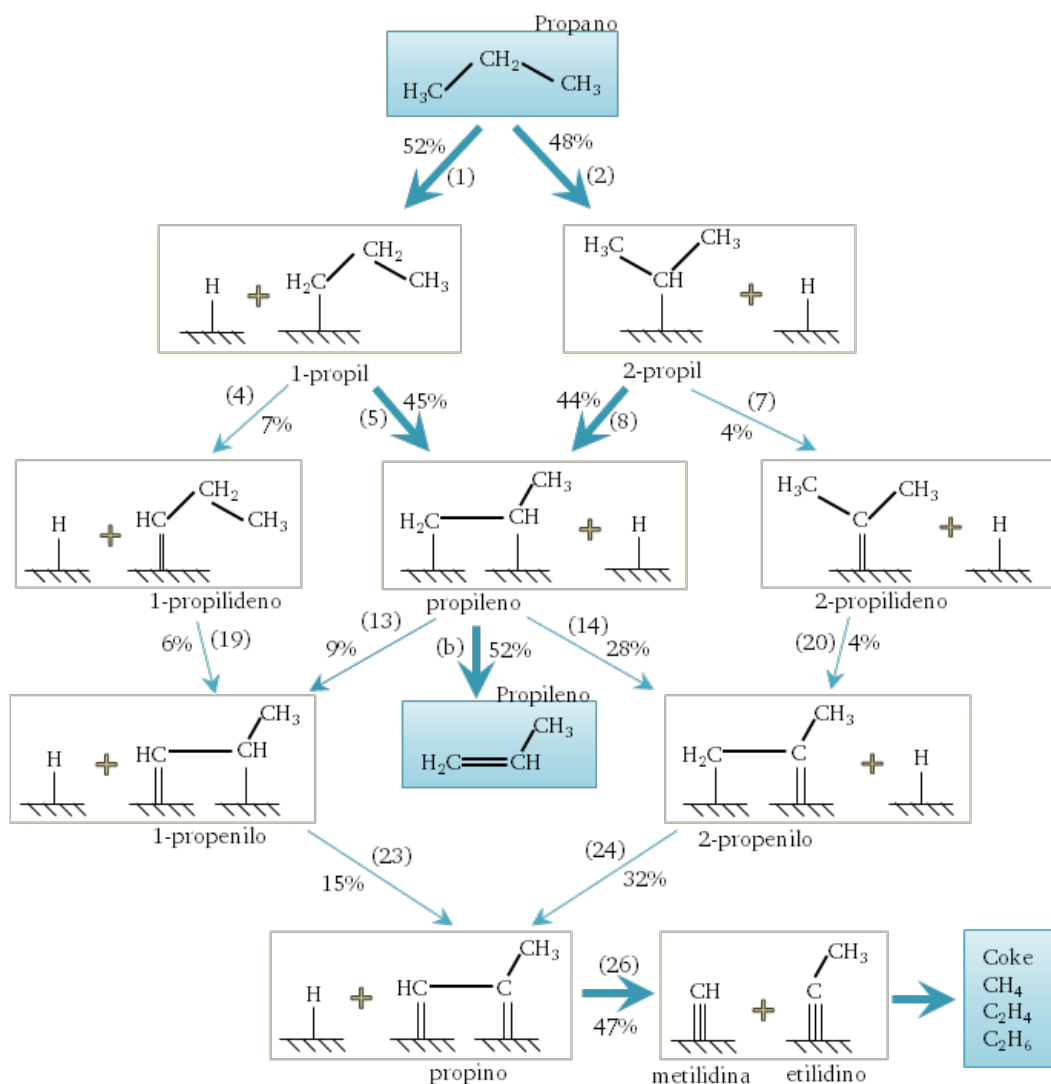


Figura 24. Esquema de ruta dominante en la reacción de PDH (adaptado de Saerens et al.<sup>139</sup>).

### 3.2.1.2. Promotores catalíticos

El uso de promotores es una técnica ampliamente utilizada para mejorar las características de los catalizadores. Los promotores son metales que se añaden en bajas cantidades para modificar las propiedades del catalizador<sup>143</sup>. La adición de promotores en los catalizadores de

Pt afecta a la dispersión del metal activo, así como a las propiedades estructurales y electrónicas del catalizador<sup>21</sup>. En los catalizadores de PtSn se precisa mejorar la selectividad hacia olefinas y la estabilidad del catalizador debido principalmente a los depósitos de coque que bloquean los centros activos de Pt<sup>145</sup>.

Por ello, es necesario elegir promotores que disminuyan la acidez del catalizador, debido a su importancia en la promoción de las reacciones secundarias indeseadas como la hidrogenólisis, que son la causa de la formación de los precursores de coque y de la consiguiente desactivación del catalizador. Para ello, la adición de metales alcalinos como el Li, Na y el K puede ser una adecuada estrategia para reducir la acidez total del soporte o envenenar los centros ácidos<sup>141,163</sup>.

Por otro lado, un aumento de la densidad electrónica es beneficiosa para debilitar las uniones Pt-(C-C), inhibir los precursores de coque y suprimir una deshidrogenación severa y la ruptura de las uniones C-C. De esta manera, se promueve la desorción de la olefina, lo que conlleva un aumento en la selectividad de la misma. Para lograrlo, se han de utilizar promotores que modulen la densidad electrónica superficial del catalizador y por consiguiente la reactividad<sup>141</sup>. Asimismo, también se ha de considerar la mejora de la dispersión del Pt y, más si cabe mejorar la interacción entre el metal y el soporte para intentar inhibir la sinterización de las partículas de Pt<sup>141</sup>.

El promotor más usado para la deshidrogenación de propano es el Sn. Asimismo, también destacan la adición de metales alcalinos (Na, K, Li), los metales de transición (Zn, Cu, Fe, Ni...), las tierras raras (La, Ce) y otros metales (In, Ga). A continuación, se realiza una revisión bibliográfica más exhaustiva sobre la influencia de la adición de estos promotores en los catalizadores de Pt (Figura 25).

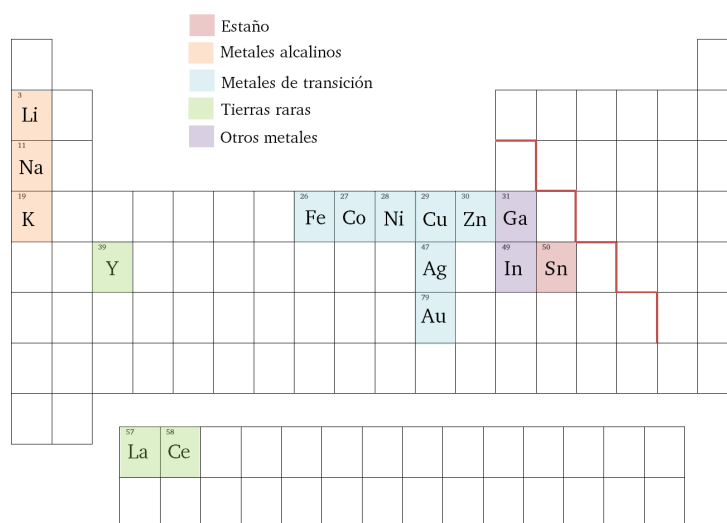


Figura 25. Selección de los promotores metálicos estudiados en el presente estado del arte.

### Estaño, Sn

El estaño (Sn) es el promotor más utilizado y estudiado en los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de propano, sin olvidar que el proceso industrial Oleflex usa catalizadores de Pt-Sn<sup>164-166</sup>. En Tabla 8, se recogen algunas de las investigaciones más recientes de catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es sabido que la adición de Sn puede mejorar la actividad de los catalizadores de Pt, debido a que suprime las reacciones indeseadas (hidrogenólisis, craqueo e isomerización) y disminuye la sinterización de las partículas de Pt<sup>145</sup>. La ratio Pt/Sn influye en la eficiencia del catalizador. Este metal puede formar diferentes aleaciones cuando está junto con el Pt como el Pt<sub>3</sub>Sn, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, PtSn y PtSn<sub>4</sub><sup>155</sup>. La formación de una u otra fase bimetalica de PtSn puede modificar tanto las propiedades electrónicas como las propiedades estructurales del catalizador lo que implica que se favorezca la ruptura de las uniones C-H sobre las uniones C-C y C=C<sup>167</sup>.

### Metales alcalinos (Na, K, Li)

Se ha establecido que la adición de metales alcalinos (Li<sup>168,169</sup>, Na<sup>169,170</sup>, K<sup>169,171,172</sup>) suprime o disminuye la acidez fuerte del catalizador responsable de las reacciones secundarias, una de las causas principales de la formación de coque. Por tanto, añadir este tipo de promotores resulta en una mejora en la conversión y en la estabilidad química del catalizador. Por ello, diversos grupos de investigadores han tratado de implementar estos metales a catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el objetivo de mejorar la actividad catalítica en las reacciones de deshidrogenación. En la Tabla 9, se recogen las investigaciones más relevantes referentes a la adición de metales alcalinos.

Debido al carácter básico de los metales alcalinos su adición como promotores en los catalizadores de PtSn puede suprimir la acidez fuerte causante de la rotura de las cadenas de hidrocarburos<sup>168</sup>. Esto supone una mejora en la actividad y en la selectividad de los catalizadores de PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo el K el metal con el que se obtienen mejores resultados<sup>169</sup>. Incluso pequeñas cantidades de K son suficientes para bloquear los centros ácidos del catalizador PtSn y mejorar así la selectividad del catalizador<sup>172</sup>.

De acuerdo a la literatura, el uso del Na como promotor de los catalizadores de Pt afecta a la dispersión metálica y a la interacción metal-soporte. Asimismo, la presencia de Na también neutraliza los centros de acidez fuerte, responsables de la formación de coque. Sin embargo, la incorporación de una cantidad excesiva de Na, da lugar a la reducción de las especies oxidadas de Sn a Sn<sup>0</sup>, el cual se puede alear con el Pt formándose la aleación PtSn, lo que conlleva una reducción en la actividad catalítica<sup>170</sup>.



Tabla 8. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Información catalizador				Condiciones de operación						X (%)	S (%)	Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)			
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Pt 4.5 Sn	Co-impreg	600 (4h)	600	PDH	0.3	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =3/7/3	11.8	130	30		164
Pt-Sn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Pt 1.8 Sn	Co-impreg.	600 (4h)	450-900	PDH	0.1	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =3/7/3	35.5*	130	41.2-31.6	93	165
PtSn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.9 Sn	Co-impreg.	500 (4h)	590 (2h)	PDH	0.05	590	H <sub>2</sub> /He/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =1.25/4/1	5.2	-	48.3-39.9	97	166
PtSn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt 1.8 Sn	Co-impreg.	500 (4h)	550 (100')	PDH	0.1	575	H <sub>2</sub> /Ar/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =0.8/2.95/1	14.7	76	21-16.5	99	173
PtSn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 Pt 2.4 Sn	Co-impreg.	550 (4h)	540 (2h)	PDH	0.2	575	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =1/21/3	-	-	42.8-41.7	99.4	156

Tabla 9. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con metales alcalinos como promotores revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Información catalizador				Condiciones de operación						X (%)	S (%)	Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)			
PtSnK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt 3 Sn 1 K	Co-impreg.	500 (2h)	400 (2h)	i-BDH	1.5-2	550	H <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> = 3	-	50	20	85	168
PtSnK/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 Pt 1.5 Sn 0.95 K	Co-impreg.	500 (4h)	550 (2h)	n-BDH	0.1	550	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> = 1/1/1	18000*	30	44.1-42.8	92.5-92.9	171
PtSnK/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.75 Sn 0.14 K	Co-impreg.	500 (4h)	610 (2h)	PDH	0.08	600	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 2/3	-	30	24.9-23.2	92.9-92.6	172
PtSnNa/ALSBA-15	0.5 Pt 1 Sn 1 Na	Co-impreg.	500 (4h)	-	PDH	1	590	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 0.25	3	-	27.5-17.4	>94	174

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

### Metales de transición (Zn, Cu, Ni, Co, Fe y Mn)

En la Tabla 10 se recogen alguna de las investigaciones más relevantes de los metales de transición usados como promotores en los catalizadores de Pt para controlar la actividad y la selectividad de la reacción. Entre los metales de transición utilizados, cabe destacar el uso del zinc (Zn). Se ha sugerido que la presencia de Zn tanto como promotor o como soporte en su forma oxidada (ZnO) puede mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pt en la deshidrogenación de parafinas ligeras<sup>175,176</sup>. La mejora debida al Zn puede ser atribuida principalmente a la mejor interacción entre el Pt y el Zn, formando la aleación de PtZn<sup>177</sup>, que puede ser la causa del cambio en las propiedades electrónicas del Pt. El aumento de la densidad electrónica del Pt metálico puede debilitar las uniones de Pt-(C-C) y promover la desorción de olefinas, con lo que se suprime la formación y polimerización de los precursores de coque en el metal<sup>178</sup>. Además, el Zn estabiliza los estados de oxidación de Sn en el catalizador PtSnK/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se traduce en una menor deposición de coque en la deshidrogenación de isobutano<sup>179</sup>. Asimismo, el aumento de la dispersión de Pt también puede ser la causa de la mejora en la estabilidad y la selectividad de deshidrogenación<sup>178</sup>.

El contenido de Zn en los catalizadores de PtSn es un parámetro a tener en cuenta, que ha sido estudiado por diversos autores para las reacciones de deshidrogenación de parafinas ligeras. Se ha observado que el contenido óptimo se encuentra entre el 0.3-0.5% de Zn<sup>178-180</sup> y adicionar más cantidad de Zn empeora la dispersión del Pt, motivo por el cual disminuye la conversión que se pueda alcanzar con dicho catalizador<sup>179</sup>. Además, cuando el contenido de Zn es del 1% el catalizador sufre una severa pérdida de actividad<sup>178</sup>. Este efecto puede ser debido a que el contenido extra de Zn puede bloquear las partículas de Pt y/o la formación de la aleación PtZn<sup>179,180</sup>. Es necesario recordar que esta aleación en bajas cantidades puede ser beneficiosa para la reacción, ya que puede mejorar la densidad electrónica. Por ello, un equilibrio en el contenido de Zn es un factor importante a tener en cuenta en la preparación de los catalizadores de PtSn.

Además del contenido del Zn, el orden de impregnación de los metales en los catalizadores PtSnZn también cobra importancia, ya que las propiedades físico químicas del catalizador se pueden ver modificadas y, por consiguiente, la actividad catalítica para la reacción de PDH. El orden de deposición del Zn influye principalmente en la interacción superficial entre los centros activos, los promotores y el soporte, lo que resulta en diferentes rendimientos catalíticos. Yu et al.<sup>178</sup> estudiaron el orden de impregnación de los metales Pt, Sn y Zn. En el caso de depositar el Pt en segundo lugar (catalizador Sn-Pt-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se obtienen peores resultados, debido a la desactivación, dado que las partículas de metal activo no son accesibles y los reactivos no pueden reaccionar con ellas. Considerando que el Pt se impregna en último

lugar, los catalizadores Zn-Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn-Zn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran similares valores de desactivación. Sin embargo, se observa una ligera mejora tanto de la conversión de propano como de la selectividad hacia propileno del catalizador Zn-Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a una interacción más fuerte entre el Zn, Sn y Pt en este catalizador, con lo que se mejora la dispersión del Pt.

En recientes estudios de la deshidrogenación de n-butano publicadas en la literatura se ha estudiado la adición de un tercer metal (M = Zn, In, Y, Bi y Ga) en los catalizadores PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacando la adición de Zn con respecto a los demás metales, ya que ofrece los mejores resultados de actividad y estabilidad debido a la mejor interacción metal-soporte y, a que la dispersión del Pt se veía más favorecida con la adición de este metal<sup>181</sup>. Asimismo, en el catalizador PtSnK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también destaca la adición de Zn con promotores entre el Ce y Co para la reacción de PDH<sup>180</sup>.

Entre los metales de transición, también se ha estudiado el efecto promotor del grupo de metales IB (Cu, Ag y Au) en catalizadores monometálicos basados en Pt para la deshidrogenación de parafinas<sup>182</sup>. El catalizador Pt-Cu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhibe una mejor conversión y selectividad hacia propileno así como una mejor estabilidad que los catalizadores Pt-Ag y Pt-Au<sup>183</sup>. El Cu y Ag como segundo metal pueden donar un electrón al Pt e incrementar la densidad electrónica de las partículas de Pt, mientras que con el catalizador de Pt-Au se observa el fenómeno contrario. La adición de Cu al catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también incrementa el rendimiento catalítico para la reacción de PDH. La interacción entre el Pt-Cu previene la formación de los precursores de coque debido a que se inhibe la ruptura del enlace C-C y se promueve la desorción de propileno<sup>184</sup>.

Los metales de transición con orbital 3d (Ni, Co, Fe) también se han usado como promotores de los catalizadores de Pt para la PDH. La deposición de estos metales en la superficie de los catalizadores de Pt mostraba un notable aumento en la selectividad hacia propileno (Pt < PtNi@Pt < PtCo@Pt < PtFe@Pt). La mejora en los catalizadores dopados con Ni, Co y Fe en comparación con el Pt puro, se debe a que las energías de desorción del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> son menores a las energías de ruptura de las uniones C-H en el propileno<sup>185</sup>.

Tabla 10. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con metales de transición como promotores revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Información catalizador				Condiciones de operación						X (%)	S (%)	Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)			
PtSnKZn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.5 Sn 0.8 K 0.4 Zn	Imp. secuencial	550 (4h)	500 (8h)	i-BDH	-	590	H <sub>2</sub> /iC <sub>4</sub> = 2	3000*	-	37.2-34.1	97.2-98.6	179
PtSnZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.9 Sn 0.5 Zn	Imp. secuencial (Zn-Sn-Pt)	500 (4h)	576 (2.5h)	PDH	0.3	576	H <sub>2</sub> /Ar/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =1/5/1	3800*	-	42.5-40.3	98-99	178
PtSnZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt 1 Sn 0.5 Zn	Imp. secuencial (Zn-Sn-Pt)	550 (4h)	570 (3h)	n-BDH	0.5	550	H <sub>2</sub> /n-C <sub>4</sub> = 1	-	-	59	85	181
PtSnKZn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.71 Sn 0.65 K 0.3-0.5-0.7 Zn	Imp. secuencial	550 (2h)	-	PDH	-	620	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 0.85	2	-	44-37	86.9-85.7	191
Pt-Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.5 Cu	Imp. secuencial (Cu-Pt)	550 (4h)	550 (2h)	PDH	-	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =1/8/1	3	50	50.0	90.8	184
Pt-Cu/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>											25.7-21.0	87.5	
Pt-Ag/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 Pt 1 Cu, Ag o Au	Co-impreg.	600 (2h)	600 (2h)	PDH	3	580	H <sub>2</sub> /Ar/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 19/2/19	6.8	40	30.6-16.7	95.1	183
Pt-Au/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>											33.7-16.6	60	
PtFe@Pt/SBA-15	0.75 Pt Pt/Fe=3/1	Co-impreg	300 (2h)	600 (1h)	PDH	0.24	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =26/48/26	3.43	50	35-31	85-87	185

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

### Tierras raras (La y Ce)

Se ha estudiado la adición de tierras raras (La, Ce, Y) para mejorar la estabilidad y selectividad a olefinas en catalizadores de PtSn<sup>186-190</sup> (Tabla 11). Entre estos promotores destaca la adición de La<sup>56</sup>. La modificación del soporte con La afecta tanto a la morfología como a las propiedades texturales del catalizador. Además de mejorar la dispersión del Pt, disminuye la acidez del soporte, responsable de reacciones secundarias indeseadas y la consiguiente formación de coque<sup>187</sup>. Se ha observado que el contenido de La es un factor importante, dado que afecta al rendimiento del catalizador. En el caso del catalizador de PtSnNa/ZSM-5 se ha concluido que a partir del 1.3% de La, el catalizador comienza a desactivarse rápidamente debido a un cambio en la estructura mesoporosa del soporte<sup>187</sup>. Mientras que en otro estudio realizado con un catalizador de PtSn soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la PDH los mejores resultados de actividad se logran con un contenido de La del 2.2%, obteniendo conversiones y selectividades hacia propileno superiores al 34% y 84% respectivamente<sup>189</sup>.

### Otros promotores

Entre otros promotores habitualmente estudiados para los catalizadores PtSn destacan el In y el Ga (Tabla 12). Actualmente, los catalizadores de PtIn han atraído especial atención como catalizadores bimetálicos prometedores para la deshidrogenación de parafinas ligeras, comparables a los catalizadores PtSn. Comparado con los catalizadores PtSn y PtGa, los catalizadores PtIn tienen una composición más homogénea, por lo que son menos sensibles al método de preparación<sup>192,193</sup>. En cuanto a la reducción, el Pt y In pueden formar siete aleaciones intermetálicas, que incluyen Pt<sub>3</sub>In, Pt<sub>2</sub>In, Pt<sub>13</sub>In<sub>9</sub>, PtIn, Pt<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, PtIn<sub>2</sub> and Pt<sub>3</sub>In<sub>7</sub>, y la proporción en la que se encuentren cada una de las aleaciones dependerá en gran medida del contenido de In<sup>194</sup>. Además, la adición de In como tercer metal en los catalizadores PtSn soportados en alúmina no solo puede mantener la actividad catalítica y la selectividad hacia propileno, sino que también puede suprimir las reacciones de hidrogenólisis, responsables de la formación de coque<sup>195</sup>. También se ha investigado la influencia del soporte en los catalizadores trimetálicos PtSnIn, donde se ha observado que los resultados de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador se mejoran con el soporte mixto de ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se debe a que la presencia de Zr en el soporte de alúmina puede estabilizar el estado de oxidación de las especies de Sn, fortaleciendo las interacciones entre el Sn y el soporte, lo que ayuda a mantener la estabilidad catalítica del catalizador. Además, el Zr también promueve la reducción del Pt y se obtienen partículas de Pt de menor tamaño y una mejor dispersión del metal<sup>196</sup>.

Tabla 11. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con tierras raras como promotores revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Información catalizador				Condiciones de operación						X (%)	S (%)	Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)			
PtSn-La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.9 Sn 1.1 La	Imp. secuencial (Sn-Pt-La)	500 (4h)	500 (6h)	i-BDH	0.5	590	H <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> =2/1	-	15	54.2-49.4	91.5-95.0	188
PtSnNa/La-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 1 Sn 1 Na 1 La	Imp. secuencial (Na-SnPt-La)	500 (4h)	500 (8h)	PDH	2	590	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =0.25	3	-	41.1-36	96.2-98.5	187
Pt-Sn/La-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6 Pt 1 Sn 2.2 La	Co-impreg.	600 (4h)	500 (10h)	PDH	5	600	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	80	47.8-34.3	84.6	189
Pt-Sn/Ce-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.9 Sn 1.1 Ce	Co-impreg.	500 (4h)	576 (2.5h)	PDH	0.3	576	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /H <sub>2</sub> /Ar=1/1/5	3800*	-	38	98	190

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

Tabla 12. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con otros metales (In, Ga) como promotores revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Información catalizador				Condiciones de operación						X (%)	S (%)	Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Alimentación	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)			
Pt-Sn-In/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3Pt 0.6 Sn 1.5 In	iwi	550 (4h)	580 (2.5h)	PDH	0.3	600	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Ar=7/8/35	1500*	-	54.1-47.3	97.2-	195
PtGa/CeO <sub>2</sub> -γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt Ga/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3	Imp. secuencial (Na-SnPt-La)	600 (3h)	500 (1h)	PDH	0.15	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =26/48/26	10	50	39.4-28.1	99.6	198

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

El Ga es otro promotor de uso frecuente en catalizadores bimetálicos basados en Pt para la deshidrogenación de parafinas ligeras. La adición de este metal a los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la selectividad a propileno y suprime la desactivación del catalizador y la formación de coque. Esto es debido a una ligera modificación de la acidez del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a los efectos geométricos y las propiedades electrónicas de la aleación de Pt-Ga<sup>197</sup>. La estabilidad del catalizador se puede mejorar aún más utilizando CeO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte<sup>198</sup>.

### 3.2.1.3. Efecto del soporte

La elección del soporte juega un papel importante dado que sus propiedades texturales y físico-químicas afectan a las características finales de los catalizadores y a su eficacia catalítica. Un buen soporte para el proceso de deshidrogenación de parafinas ligeras tiene que ser térmicamente estable, tanto para las condiciones de deshidrogenación como de regeneración. Se ha demostrado que, generalmente, las propiedades texturales tales como el área superficial específico, las propiedades ácido-base y la estabilidad térmica influyen sobremanera en el rendimiento de los catalizadores de Pt. Por ello, para aumentar la dispersión de las partículas metálicas, se requiere de soportes con una elevada área superficial y con una distribución de tamaño de poro uniforme. Asimismo, se ha de considerar la acidez del soporte ya que los centros ácidos son los responsables de la formación de coque, que resulta en la desactivación del catalizador<sup>141</sup>. Para la deshidrogenación de propano se han empleado un gran número de soportes diferentes, que incluyen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>199–202</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>203,204</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>205,206</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>207,208</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>13,209–211</sup>, zeolitas<sup>159,212,213</sup> e hidrotalcitas<sup>214–216</sup> entre otros. A continuación, se evaluarán en detalle los óxidos metálicos como soporte para los catalizadores basados en Pt (Tabla 13).

Entre el uso de óxidos metálicos como soporte cabe destacar el uso de la alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>156,199,200</sup>. Este material es comúnmente utilizado como soporte para los catalizadores de Pt debido a su elevada estabilidad térmica, alta área superficial, alta porosidad, bajo precio y elevada resistencia mecánica, aunque tienen una elevada acidez<sup>173</sup>. Se han estudiado diferentes polimorfos de la alúmina como soporte, tales como la alfa (α), gamma (γ) y la teta (θ). Se ha reportado que las fases θ o α de la alúmina son más estables debido a que tienen menor número de centros Brönsted<sup>145</sup> en comparación con la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero menor área superficial, por lo que para las reacciones de deshidrogenación la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la más utilizada<sup>202</sup>. El catalizador Pt/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra una selectividad hacia el propileno más alta y una deposición menor de coque, con una relación H/C más elevada en comparación con el catalizador de Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto refleja que se produzcan menos reacciones secundarias de deshidrogenación severas sobre el catalizador Pt/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una estructura de poros específica y una acidez más débil<sup>202</sup>.

El  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$  son otros óxidos usados como soporte en la deshidrogenación de propano. Estos óxidos se pueden añadir a la alúmina o la pueden sustituir completamente. En el caso del  $\text{TiO}_2$ , se obtienen mejores resultados de actividad y selectividad cuando se sustituye parcialmente la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con óxido de Ti. La selectividad hacia el propileno aumenta a medida que aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el soporte, hasta el 20% en peso, a partir del cual disminuye gradualmente. Por ello, el catalizador que contiene un 20% en peso de  $\text{TiO}_2$  exhibe la mejor selectividad hacia el propileno ( $> 88\%$ ). La adición de  $\text{TiO}_2$  puede reducir la acidez del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para una mejor dispersión de las partículas de Pt y así, facilitar la desorción del propileno en los catalizadores  $\text{PtSn/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>203</sup>.

En el caso de soportar los catalizadores en  $\text{SiO}_2$  se ha demostrado que agregar una pequeña cantidad de hidrógeno (5% en volumen) en la reacción de PDH, disminuye efectivamente la formación de coque y mejora la estabilidad del catalizador. La adición de  $\text{H}_2$  parece ayudar a mantener los estados superficiales de los metales activos en los catalizadores de  $\text{PtSn/SiO}_2$  en las condiciones de reacción<sup>205</sup>.

Otro soporte que ha sido estudiado como alternativa para los catalizadores de PtSn es la ceria,  $\text{CeO}_2$ <sup>207</sup>. El soporte de  $\text{CeO}_2$  puede proporcionar una mayor cantidad de sitios disponibles para la dispersión atómica del Pt. Asimismo, las propiedades redox de la ceria pueden minimizar la formación de coque cuando en la alimentación se añade  $\text{H}_2$ . Por lo tanto, el catalizador  $\text{PtSn/CeO}_2$  muestra una estabilidad y regeneración notables<sup>208</sup>.

El óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) ha sido ampliamente utilizado en las reacciones catalíticas debido a su elevada estabilidad mecánica y térmica<sup>209-211,217</sup>. En el caso de adicionar nanomateriales ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) al soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observa que el catalizador que muestran la menor desactivación es el que tiene  $\text{ZrO}_2$ , debido principalmente a una menor acidez total y menor cantidad de centros de acidez fuerte<sup>217</sup>. Además, los centros Zr insaturados del  $\text{ZrO}_2$  son activos para la disociación del enlace C-H<sup>211</sup>.



Tabla 13. Tabla-resumen de los óxidos metálicos usados como soporte para los catalizadores PtSn revisados en el presente estado del arte.

Catalizador	Información catalizador				Condiciones de operación						X (%)	S (%)	Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Aliment.	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)			
PtSnIn/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.2 Sn 0.5 K	Impreg.	600 (6h)	600 (2h)	PDH	0.25	600	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 0.5/1	4	-	39.9-38.2	95.2	199
Pt-Sn/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.1 Sn	co-impreg	600 (4h)	500 (10)	PDH	5	600	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 1/1	-	-	34.5/27	88.5	203
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt	Impreg.	600 (3h)	500 (1h)	PDH	0.15	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 26/48/26	10	50	47.5/25.9	89.5	204
PtSn/SiO <sub>2</sub>	0.5 Pt 0.1 Sn	Impreg.	500 (3h)	800 (1h)	PDH	0.05	500	N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =4	47.3	100	23.4	-	205
Pt/CeO <sub>2</sub>	1 Pt	Impreg.	-	-	PDH	-	680	He/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =5	2.2	-	39.5	84.5	208
PtSnIn/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.6 Sn 1.5 In	Imp. secuencial (SnIn-Pt)	550 (4h)	580 (2.5h)	PDH	0.3	600	H <sub>2</sub> /Ar/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =8/35/7	3.3	-	47.4/36.4	98	196

### 3.2.2. Catalizadores de PtSn derivados de MOFs para la PDH

Los materiales metal-orgánicos (*Metal-Organic Framework*, MOFs) son sólidos cristalinos porosos que presentan una estructura tridimensional ordenada formados por la conexión de cationes o clústeres metálicos con carga neta positiva, y ligandos orgánicos con carga neta negativa. La reacción en condiciones controladas de estos dos componentes genera la coordinación directa de los metales a los grupos funcionales de carga negativa (carboxilo, azolato, tetrazolato, imidazol...) del ligando orgánico. La extensión en el espacio de esta conectividad entre unidades genera estructuras tridimensionales que poseen una porosidad permanente<sup>218</sup>. En conjunto, el control sobre la geometría y conectividad de estos dos bloques de construcción permite el diseño de materiales con estructuras, topología, porosidad y química superficial controlada, tal y como se representa en la Figura 26<sup>219,220</sup>.

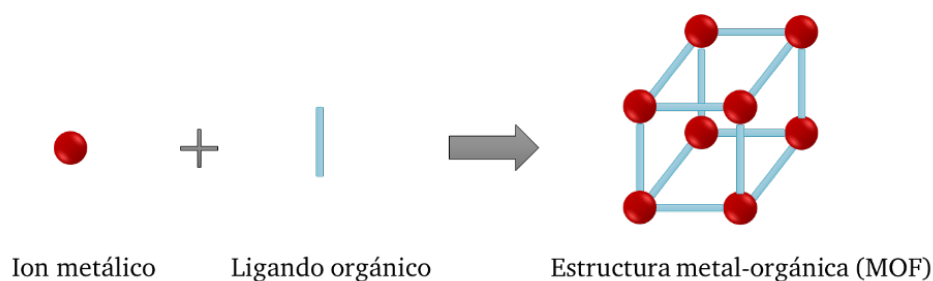


Figura 26. Esquema de la estructura de un MOF.

Como se ha mencionado anteriormente, el diseño del MOF es muy importante, ya que permite preestablecer las características finales del material (porosidad, área superficial, estabilidad química o afinidad hacia la captura de metales) para la aplicación en la cual se va a determinar su eficiencia. Una forma simplificada de visualizar la estructura cristalina de los MOFs se basa en la representación de los centros metálicos como nodos de la red, y las moléculas o ligandos orgánicos como los conectores entre los nodos. La conectividad y geometría de estos dos elementos determina en gran medida la topología y la estructura cristalina del material final, si bien hay otros factores a tener en cuenta (condiciones de síntesis, uso de moduladores...) <sup>221</sup>.

Para hacerse una idea del potencial de estos materiales, es de gran importancia mencionar que se han obtenido estructuras de tipo MOF con la gran mayoría de los metales de la primera serie de transición, con metales alcalinos y alcalinotérreos, metales de la serie de las tierras raras, algunos actínidos como el uranio o el torio, y con elementos como el zirconio, hafnio, cerio o indio. Entre los iones metálicos más explorados<sup>222</sup> para la cristalización de estos materiales encontramos el Zn(II), el Fe(II) y Fe(III)<sup>223</sup>, Cr(III)<sup>224</sup> y Al(III)<sup>225</sup>, y en la última década con el Zr(IV)<sup>226</sup> y el Ti(IV)<sup>227</sup>. Por otro lado, los ligandos que se suelen usar para la formación de materiales de tipo MOF se clasifican en función del grupo que coordina el centro metálico. De entre los diversos ligandos explorados, destacan la familia de MOFs construidos

a partir de ligandos carboxílicos en los que se incluyen subestructuras bencénicas o cadenas de ácidos dicarboxílicos. La topología del MOF final viene dada tanto por la conectividad, es decir, el número de centros metálicos a los que se pueden unir, como por su geometría, es decir, el modo en el que se extiende esa conexión en el espacio tridimensional que va a conformar la estructura final. Una de las características a tener en cuenta en la química reticular, es que, si la conectividad y naturaleza de las subunidades inorgánicas y orgánicas se mantiene constante, al incrementar la longitud del ligando, se pueden diseñar MOFs con la misma topología, pero con una ventana y volumen de poros mayores, y por lo tanto, un área superficial más elevada. De hecho, se pueden encontrar MOFs ensamblados a partir de ligandos de longitud mínima como el ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), y a partir de este punto ir incrementado la longitud de la estructura del ligando hacia el ácido fumárico ( $C_4H_4O_4$ ), ácido tereftálico ( $C_8H_6O_4$ )..., llegando incluso a ligandos de una gran longitud como el  $H_6BTETCA$ ,  $H_4DH_9PhDC$  tal y como se muestra en la Figura 27.

Actualmente destaca el uso del ácido tereftálico ( $C_8H_6O_4$ , con las siglas BDC- $H_2$ ), debido a su

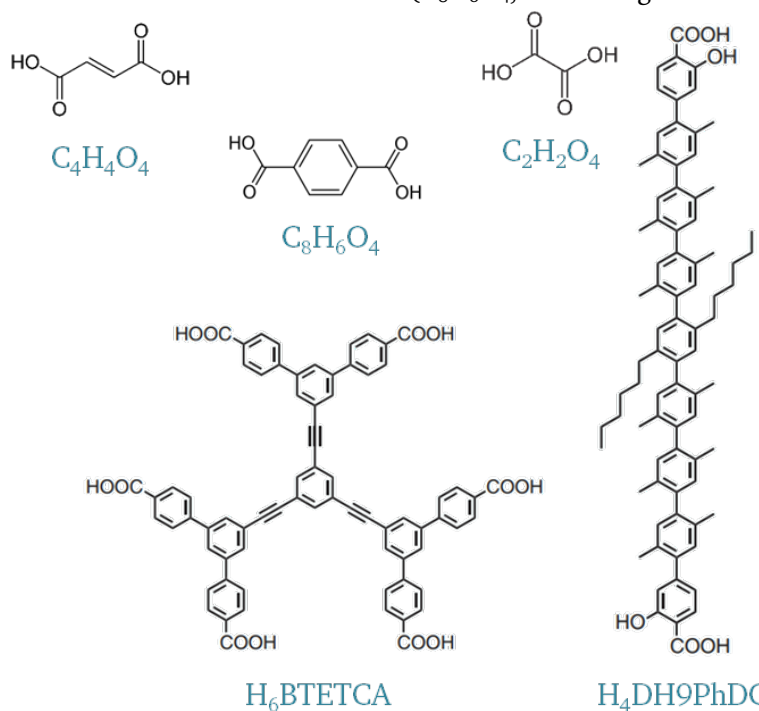


Figura 27. Diferentes ligandos orgánicos empleados en la síntesis de materiales MOFs.

simplicidad, robustez y versatilidad química. Este ligando está compuesto por un anillo bencénico y dos grupos carboxílicos, donde los átomos de oxígeno son los que participan en la coordinación con el metal en su forma aniónica (tereftalato)<sup>228</sup>. De hecho, se han ensamblado un gran número de materiales MOF basados en ácido tereftálico y diferentes centros metálicos. Una de las particularidades de los MOFs es su alto grado de funcionalizabilidad. Un ejemplo de ello son los MOFs obtenidos a partir de ligandos homólogos al ácido tereftálico, es decir, ligandos orgánicos con una estructura y conectividad

similar, pero que incorporan grupos funcionales amino, tiol, nitro, imidazol o hidroxilo al anillo bencénico de esta molécula orgánica. De este modo, se puede diseñar materiales que mantienen su estructura cristalina y topología, pero que incorporan funciones que alteran sensiblemente propiedades como su hidrofobicidad, adsorción de gases, o afinidad para inmovilizar iones metálicos en el interior de su estructura, como es el caso del estudio del *Capítulo V. Estudio de catalizadores PtSn para la deshidrogenación de propano* de esta tesis doctoral<sup>229</sup>. Además, la modificación de las condiciones de síntesis permite a su vez controlar la cristalización de diferentes MOFs basados en las mismas unidades estructurales. De hecho, fenómenos como el polimorfismo no son ajenos a la química reticular que en este capítulo se explora de forma sucinta<sup>230</sup>.

### 3.2.2.1. Síntesis general de los MOFs

Los MOFs pueden prepararse mediante diferentes procedimientos, entre los que destacan los métodos solvotermales, por evaporación lenta, sonoquímica, mecanoquímica, por microondas y electroquímica<sup>231</sup>. La síntesis solvotermal es con diferencia el método más utilizado en la cristalización de MOFs. A partir del control de las condiciones de reacción, se puede llegar a modular el proceso de enlace entre el ligando orgánico y la sal metálica. La síntesis se suele llevar a cabo en un reactor hermético donde se regula la presión y la temperatura de reacción. Los tiempos de síntesis requeridos generalmente no superan las 24 horas<sup>219,232</sup>. Normalmente, tras la síntesis del MOF las moléculas de disolvente pueden permanecer en los poros de la estructura<sup>233</sup>. Por ello, se requiere de un proceso de activación posterior para liberar o intercambiar las moléculas alojadas en los poros por otras de mayor volatilidad. El proceso completo suele consistir de tres etapas. Primero se lava el MOF con un disolvente compatible para conseguir disolver y extraer las moléculas de los poros del material. En un segundo paso, el disolvente inicial es intercambiado por otro más volátil. Por último, el MOF se activa térmicamente y/o en vacío en unas condiciones que mantengan su integridad, pero que permitan evaporar el disolvente de los poros del material (Figura 28).

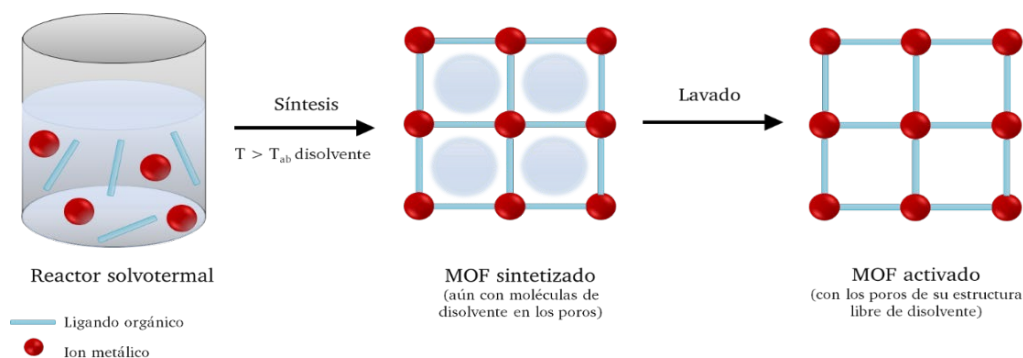


Figura 28. Síntesis solvotermal de los MOFs.

En los últimos años destacan las rutas de síntesis verde (*Green Synthesis*) que se han encontrado para obtener materiales de tipo MOFs<sup>234</sup>. Según la IUPAC la síntesis verde se puede describir como “La invención, diseño y aplicación de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso de sustancias peligrosas<sup>235</sup>. En el caso de los MOFs, las rutas de síntesis verde, además de representar vías en las cuales se ha aumentado sensiblemente el rendimiento de las reacciones, representa un campo de investigación de gran interés debido a la necesidad de lograr procesos más amigables con el medioambiente<sup>236</sup>. Generalmente, los reactivos iniciales no peligrosos, los solventes benignos, las condiciones suaves y la menor producción de desechos son los factores cruciales para hacer más sostenible la síntesis de los MOFs<sup>237,238</sup>. En el caso de este trabajo se ha seleccionado y escalado una de las rutas de síntesis en medio acuoso del MOF de aluminio MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>.

### **3.2.2.2. Identificación de las propiedades clave de los MOFs para su uso como soportes activos de centros catalíticos.**

Las propiedades físico-químicas de los MOFs determinan en gran medida su aplicabilidad en diferentes ámbitos. Sin duda, la porosidad permanente de estos compuestos es la principal característica de estos materiales, pero no la única que define sus propiedades. De hecho, las mismas son en gran medida determinadas por cuatro aspectos fundamentales, la naturaleza y propiedades de las dos unidades estructurales que los conforman (es decir, centros metálicos y ligando orgánicos), la naturaleza y fortaleza química de los enlaces entre ellas, los grupos funcionales con los que se puede decorar su estructura cristalina, y la propia estructura de los poros (ventana y volumen de poro, conectividad entre los poros...). Entre las propiedades o funciones que los MOFs pueden desarrollar destacan principalmente la adsorción y separación de gases<sup>239-242, 243,244</sup>, pero el abanico de las mismas se extiende a adsorción de vapores, separación de moléculas orgánicas, liberación de fármacos<sup>245,246</sup>, catálisis<sup>247-249</sup> y fotocatalisis, conductividad protónica, propiedades fotónicas, luminiscencia... entre muchas otras. De hecho, recientemente se han publicado diversos *reviews* en los que se han recopilado las aplicaciones que se le han dado a este tipo de materiales desde su surgimiento hace 25 años<sup>250-252</sup>.

Haciendo un poco de hincapié a las propiedades relacionadas con el trabajo que se ha llevado a cabo en esta tesis, se han de destacar dos de ellas: i) la estabilidad térmica y ii) su capacidad para adsorber o inmovilizar metales con actividad catalítica en su estructura cristalina. Si bien la estabilidad térmica de los MOFs es limitada con respecto a las zeolitas o los aluminosilicatos, la misma está relacionada con la fortaleza química de los enlaces químicos tanto en los ligandos orgánicos como en su conexión con los clústeres inorgánicos. Generalizando, la mayoría de estos materiales son estables térmicamente entre 250 °C y

500 °C<sup>253,254</sup>. Es cierto que existen contados ejemplos de MOFs que extienden su estabilidad hasta los 600 °C, pero no suele ser la tónica habitual. Independientemente de si el colapso estructural de los MOFs viene dado por la degradación del ligando orgánico, los grupos funcionales que se puedan haber incluido en la estructura, o por la ruptura del puente clúster-ligando, el uso de los MOFs como catalizadores a temperaturas más allá de los 400 °C es raro, cuando no poco viable si la reacción se lleva a cabo durante periodos largos de tiempo.

Por esta razón, el uso de los MOFs como catalizadores en reacciones a altas temperaturas es limitado, pero no así los productos de degradación de la calcinación obtenidos a partir del MOF. Es decir, la degradación térmica de materiales con tan alta porosidad como los MOFs genera materiales inorgánicos con propiedades texturales únicas, y significativamente alejadas de las obtenidas a partir de la síntesis directa de los sólidos inorgánicos mediante diferentes rutas<sup>255-257</sup>. La obtención y aplicación de óxidos derivados de la calcinación/degradación controlada de los MOFs como catalizadores para procesos petroquímicos de alta temperatura, ya se ha aplicado con éxito en otros campos, como en la síntesis de electro-catalizadores o en materiales activos para la generación y almacenamiento de energía como son las baterías o los supercondensadores.

En la presente tesis doctoral se ha incidido en esta última idea, más concretamente, en el uso de MOFs basados en aluminio, en los cuales se pueda inmovilizar de forma controlada centros catalíticos específicos. De esta manera, una vez calcinado el material a alta temperatura, se obtendría un catalizador soportado con propiedades texturales y química superficial alejados de los materiales convencionales normalmente usados para este fin. Es aquí donde entra en juego la segunda de las funcionalidades de los MOFs que tiene un rol importante en este trabajo: la capacidad de estos materiales para adsorber especies metálicas de soluciones acuosas. Usualmente, los catalizadores convencionales para la deshidrogenación de propano, se forman a partir de la deposición de metales nobles, o combinaciones de metales nobles con otros elementos, soportados en alúmina, ceria o zirconia, por mencionar algunos de los ejemplos más relevantes. En el caso de los MOFs, existe una limitación en cuando a materiales de este tipo contruidos a partir de metales nobles, y la combinación de estos elementos a nivel estructural en MOFs basados en metales di, tri o tetravalentes es difícil si se quiere evitar la formación de nanopartículas de los mismos en el proceso. Sin embargo, partiendo de MOFs con un centro metálico determinado, como por ejemplo aluminio, su estructura puede ser decorada con grupos funcionales que tengan afinidad por capturar o adsorber metales con ciertas características. Esta estrategia ha sido ampliamente estudiada en los MOFs para la eliminación de metales de aguas contaminadas, pero poco explorada en cuanto al dopaje de estos materiales con ciertos metales para generar tras su calcinación catalizadores soportados.

En paralelo, se han desarrollado métodos alternativos como el *Chemical Vapour Deposition*<sup>258</sup>, o la integración de complejos metal-orgánicos después de la síntesis del MOF<sup>259</sup>. Estas estrategias han permitido aumentar la funcionalidad química de los MOFs para aplicaciones en catálisis, pero siempre en un rango de temperatura moderado. (Figura 29).

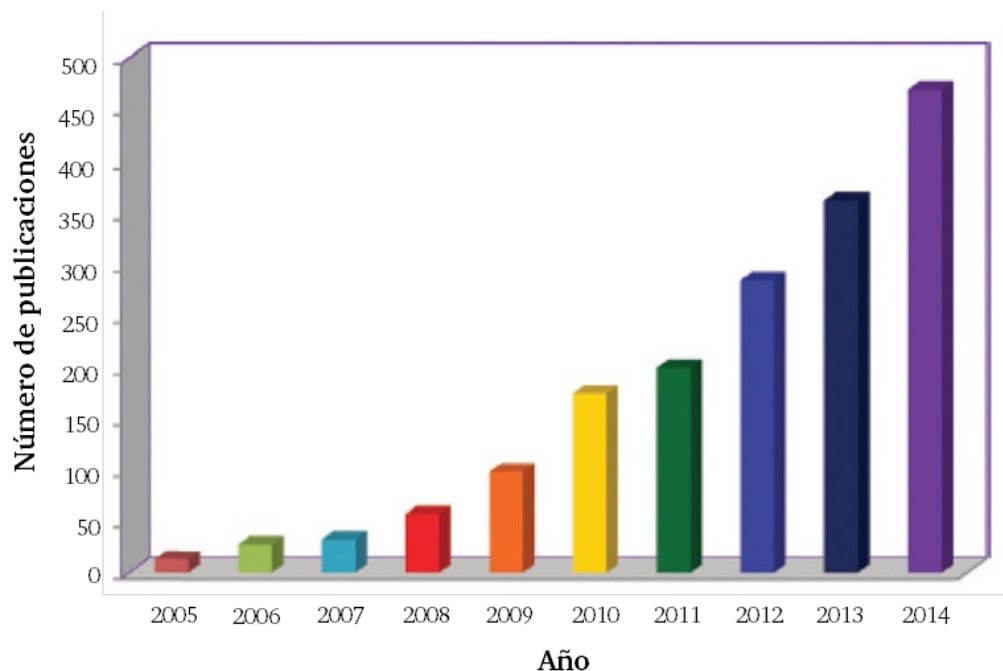


Figura 29. Aplicación de los MOFs en catálisis<sup>254</sup>.

Por ello, entre las principales ventajas de los MOFs en comparación con las zeolitas o las sílices mesoporosas modificadas, se encuentra la incorporación directa de los centros metálicos, así como la posibilidad de modificar de forma sencilla el entorno de coordinación de estos centros catalíticos mediante la funcionalización de los ligandos orgánicos. En paralelo, el control sobre el tamaño y ventana del poro permiten ajustar la selectividad del material hacia reactivos y/o productos de manera más eficaz.

Sin embargo, la principal limitación para la aplicación de los MOFs en este campo es su relativamente baja estabilidad térmica y química, especialmente en comparación con los sólidos porosos inorgánicos<sup>253</sup>. Asimismo, otro factor a tener en cuenta es la limpieza o purificación de la estructura metal-orgánica, ya que las impurezas de los subproductos de la síntesis pueden limitar la actividad catalítica y deteriorar considerablemente las posibilidades de adsorción<sup>219</sup>.

En la síntesis de los MOFs se utilizan tres enfoques diferentes para obtener sitios catalíticamente activos: 1) usar un precursor metálico para construir la estructura, 2) incorporar catalizadores homogéneos existentes en los conectores orgánicos y 3) cargar el MOF con especies activas<sup>254,260</sup>. Sin embargo, se ha de mencionar que la aplicación de los

óxidos derivados de los MOFs como soportes catalíticos es un campo poco explorado que ofrece ventajas en el control de la textura y química superficial de los mismos, así como un mayor control en la dispersión de los metales catalíticamente activos incorporados en el soporte. Siendo más específicos, el uso de MOF en el proceso de deshidrogenación de propano es un campo de aplicación en el que existen pocos trabajos de investigación (Tabla 14). Recientemente, se han estudiado catalizadores derivados de MOF de hierro (Fe) y cobre (Cu) para la PDH<sup>261,262</sup> en los que es el material derivado de la degradación del MOF el que presenta la actividad. Existe un ejemplo en el que el MOF, en concreto el NU-1000, se ha usado como soporte de catalizadores de Co para la deshidrogenación oxidativa de propano a bajas temperaturas (OPDH)<sup>263,264</sup>. Esto ha permitido mantener la estabilidad del sistema poroso en el transcurso de la reacción. De hecho, el mismo material ha sido decorado con metales con diferentes grados de acidez para investigar su impacto en procesos de deshidrogenación oxidativa de propano.

Tabla 14. Resumen de los catalizadores derivados de MOFs utilizados para la PDH y OPDH.

Catalizador	MOF	Metal	Reacción	Ref.
FeC	BTC	Fe	PDH	261
CoO <sub>x</sub> @NC	NC	Co	PDH	262
Co-NU-1000	NU-1000(Zr)	Co	OPDH	263
Co- NU-1000	NU-1000(Zr)	Co	OPDH	264

### 3.2.2.3. MOFs de aluminio (MIL-53(Al)) como precursores de soportes de alúmina para catálisis.

En los últimos años los MOFs constituidos por metales ligeros y medioambientalmente benignos han atraído gran interés debido a su aplicación en diversos campos. Entre estos, son de particular interés, los cationes de alta valencia como el Fe(III), Al(III) y el Zr(IV), debido a su alta estabilidad térmica y química. Destacan los MOFs de Al(III) debido a sus propiedades estructurales<sup>265-269</sup>. Además, el aluminio es un metal relativamente abundante en la corteza terrestre, económico y liviano, lo que lo hace atractivo para la producción y aplicación de MOFs a gran escala<sup>270</sup>.

A lo largo de los últimos años, se han sintetizado y estudiado una amplia gama de MOFs de Al(III) tales como los MIL (*Materials Institute Lavoisier*), CAU (*Christian-Albrechts-University*), DUT (*Dresden University of Technology*) y PCN (*Porous Coordination Networks*). Entre estos, las dos familias de MOFs de Al(III) más estudiadas son la MIL y la CAU, siendo generalmente la familia MIL la que exhibe una mayor resistencia térmica<sup>270</sup>. De hecho, los MOFs de aluminio que se pueden obtener a partir de la combinación de este metal con el ácido tereftálico,



encontramos tres materiales con estructuras relativamente diferentes, el MIL-88, el MIL-53 y el MIL-101. Las condiciones de síntesis solvotermales son un factor clave para dirigir la cristalización hacia uno de los materiales que pueden obtenerse dentro de este sistema. De hecho, los átomos de aluminio en las tres estructuras poseen una coordinación octaédrica, en la que uno de los grupos de la esfera es un anión que puede ser fácilmente reemplazable. Es por ello, que se han sintetizado materiales homólogos con sustituciones de hidroxilo, cloruro, fluoruro o bromuro, en esta posición. Del mismo modo, la funcionalización de los ligandos orgánicos permite obtener materiales isoestructurales modificados con una amplia variedad de grupos funcionales, como -F, -CH<sub>3</sub>, -OH, -NH<sub>3</sub>, -SH, -SO<sub>3</sub>... A continuación, en la Tabla 15 se presenta una lista de MOFs de la familia MIL(Al).

*Tabla 15. Resumen de los MOFs más representativos de la familia MIL.*

MOF	Fórmula química del MOF	Ligando
MIL-100	[Al <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH)(BTC) <sub>2</sub> ]	H <sub>3</sub> BTC
MIL-53	[Al(OH)(BDC-X/Y)] X/Y: H, CH <sub>3</sub> , F, Cl, Br, NH <sub>2</sub>	BDC-X/Y
MIL-88	Al <sub>3</sub> O(OH)(BDC) <sub>3</sub>	BDC
MIL-101	Al <sub>3</sub> O(OH)(BDC) <sub>3</sub>	BDC
MIL-96	[Al <sub>12</sub> O(OH) <sub>18</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (BTC) <sub>6</sub> ]	BTC
MIL-110	[Al <sub>8</sub> (OH) <sub>12</sub> (BTC) <sub>3</sub> ]	H <sub>3</sub> BTC

A continuación, se lleva a cabo una revisión bibliográfica más exhaustiva del MOF MIL-53(Al), material de estudio de la presente tesis doctoral. El material híbrido MIL-53(Al) es un sólido química y térmicamente estable que atiende a la fórmula [Al(OH)(BDC)]. Además, es uno de los MOFs de Al más empleados y mejor estudiados dado que se puede sintetizar en medio acuoso y se puede modificar con diferentes grupos funcionales<sup>271</sup>.

La estructura cristalina del MOF MIL-53(Al) está construida a partir de cadenas de aluminio con coordinación octaédrica (AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>), que comparten tanto vértices como aristas (átomos de oxígeno), dando lugar a unidades inorgánicas infinitas que se extienden a lo largo del eje cristalográfico “c” de la estructura cristalina. Las cadenas inorgánicas están conectadas a través de los ligandos orgánicos (ácido tereftálico, BDC-H<sub>2</sub>) en cuatro direcciones. Debido a la conectividad entre los bloques inorgánicos y los orgánicos, se generan poros con geometría rectangular en la estructura cristalina<sup>272</sup>, tal como se puede observar en la Figura 30.

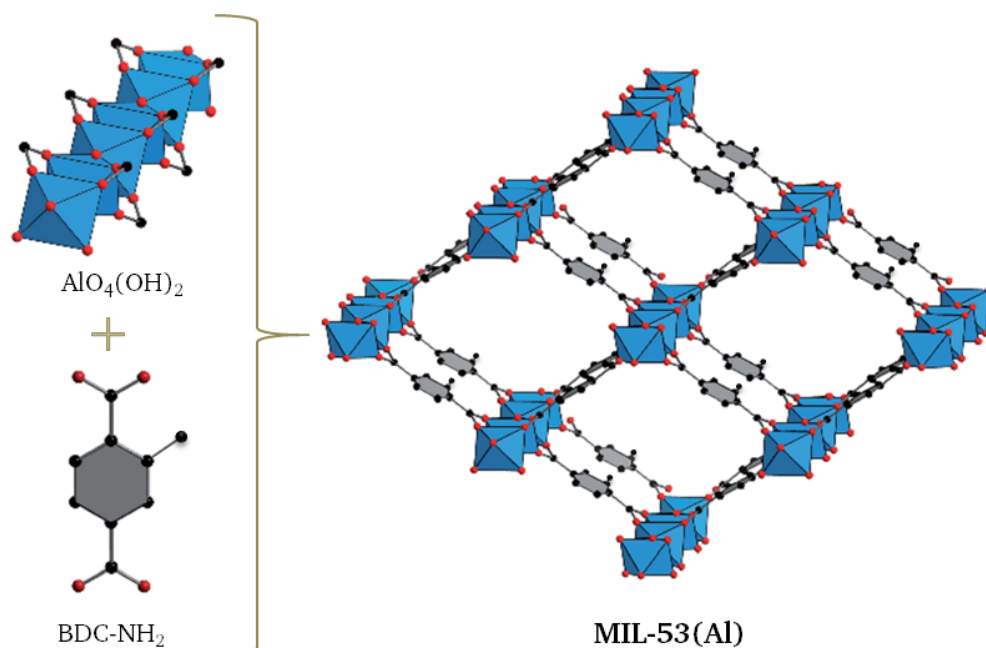


Figura 30. Esquema del MOF MIL-53(Al) (adaptado de Nguyen, 2019<sup>272</sup>).

El MIL-53(Al) tiene una dimensión de poro de 8,5 Å con buena estabilidad térmica y un área de superficie BET de 1140 m<sup>2</sup>/g en su forma deshidratada y de poro grande<sup>260</sup>. Originalmente el MIL-53(Al) se obtenía en condiciones de reacción muy duras empleando nitrato de aluminio, ácido tereftálico y agua. El proceso de síntesis se realizaba a 220 °C durante 3 días y posteriormente el MOF se activaba a 330 °C durante otros tres días para eliminar la parte orgánica (ligandos) ocluidos en los poros del material que quedan sin reaccionar<sup>235</sup>. Sin embargo, si se utiliza el tereftalato de sodio soluble en agua (BDC-Na<sub>2</sub>), la temperatura de reacción se puede reducir hasta temperatura ambiente, aunque en este caso el tiempo de síntesis es de siete días<sup>273</sup> (Figura 31). Este método de síntesis también permite la síntesis de los análogos MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> y MIL-53(Al)-NO<sub>2</sub> funcionalizados después de tiempos de reacción de 24 horas<sup>273</sup>.

En el caso del MOF funcionalizado con el tereftalato de amino (BDC-NH<sub>2</sub>) el material necesita ser lavado con dimetilformamida (DMF) y exhibe un área de superficie sustancialmente más baja que un material obtenido bajo condiciones hidrotermales. Por el contrario, el MOF sintetizado con el ligando BDC-NO<sub>2</sub> muestra una porosidad similar al producto obtenido por síntesis hidrotermal convencional<sup>231</sup>. Un inconveniente general de esta síntesis a temperatura ambiente es el tamaño de partícula que está en el régimen nanométrico, por lo que la recuperación del producto es laboriosa ya que las suspensiones obtenidas deben centrifugarse y no pueden filtrarse<sup>273</sup>. Sin embargo, esto puede ser una ventaja a la hora de generar un óxido de aluminio con un tamaño de grano nanométrico tras la calcinación del material.

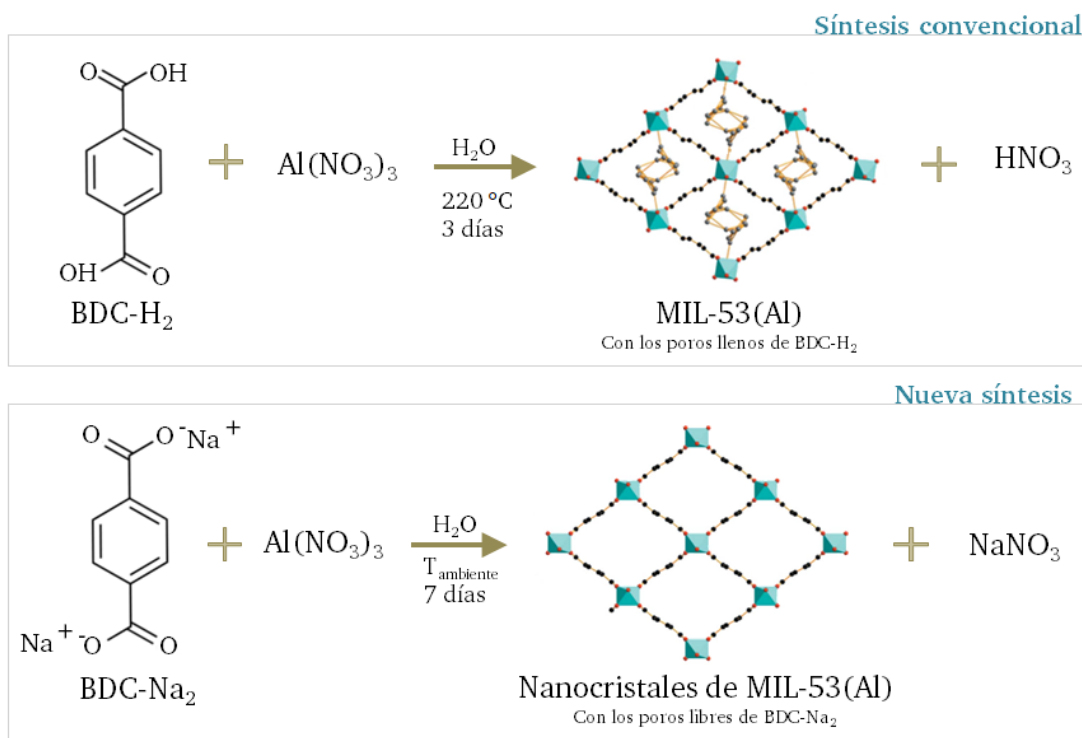


Figura 31. Reacción general para obtener MIL-53(Al) mediante síntesis convencional y la nueva propuesta de síntesis<sup>273</sup>.

Tras la síntesis del material se observa como los poros del material quedan ocluidos por ligandos orgánicos derivados de la reacción de cristalización (Figura 32a). Con el objetivo de desbloquear los poros, el material se lava primero con DMF a alta temperatura y luego con agua, y posteriormente se activa a 230 °C. Como se muestra en la Figura 32b, una vez liberados los poros, el material capta moléculas de agua del entorno y las incorpora a los mismos. Esto hace que la estructura se cierre, y los poros se estrechen. Este fenómeno de flexibilidad se denomina “breathing” estructural. Una vez el material está en esta situación, un calentamiento leve del mismo produce la salida de las moléculas de agua de los poros, y la apertura de la misma. Esta estructura cristalina se denomina de alta temperatura, o estructura abierta (Figura 32c). De hecho, una vez en su estado abierto, lleva cierto tiempo y condiciones de humedad para que la estructura vuelva a cerrarse de nuevo hasta el punto mostrado en la Figura 32b<sup>274</sup>.

En el caso de la presente investigación, se debe tener en cuenta que los parámetros de celda y el grupo espacial de cada uno de las estructuras cristalinas son diferentes, lo que hace que sus patrones de difracción también lo sean. De hecho, en las Figura 32 (a, b y c) se pueden observar las diferencias entre los patrones de difracción de las estructuras ocluidas, cerrada y abiertas.

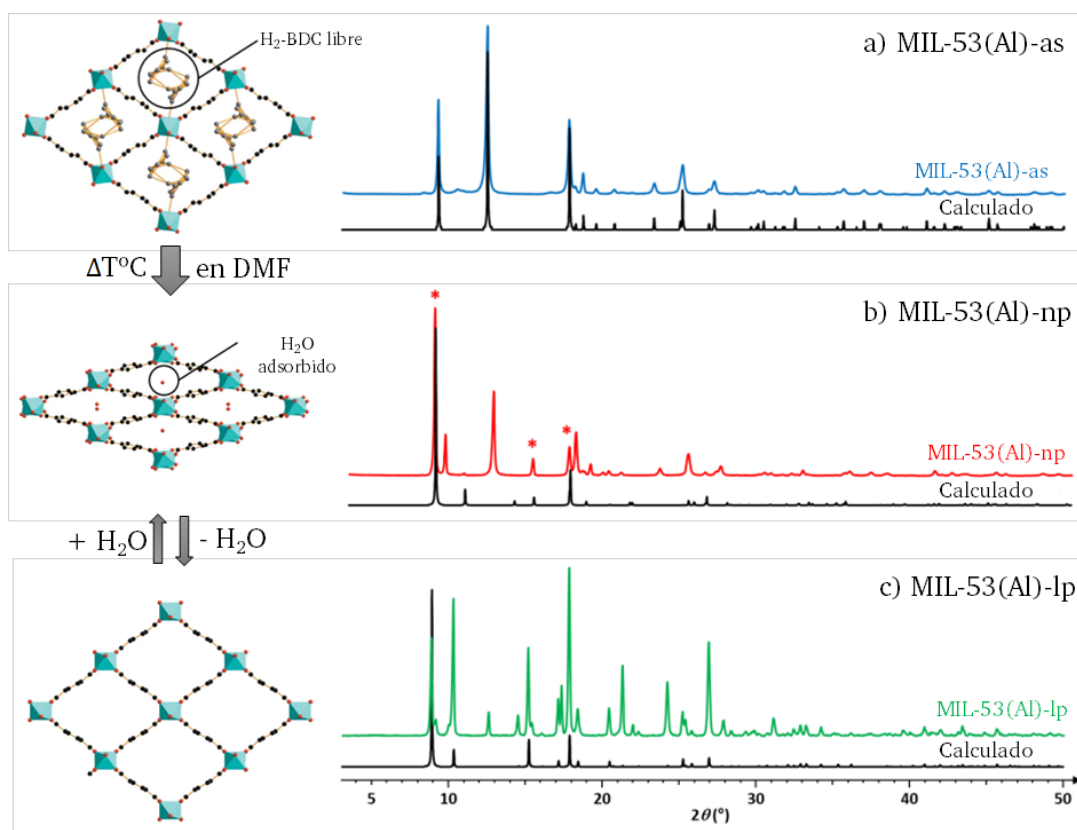


Figura 32. Estructura cristalina y patrones de difracción experimentales y calculados del MIL-53(Al). a) después de su síntesis, b) después del proceso de lavado y activación, con moléculas de agua adsorbidas en los poros, y c) material activado con temperatura (adaptado de Giovine, 2016<sup>274</sup>).

### 3.2.2.4. Síntesis para la incorporación de metales en el MOF de aluminio (MIL-53(Al)).

En cuanto a la incorporación de metales que puedan poseer actividad catalítica al MIL-53, los estudios realizados hasta el día de hoy son limitados. Si bien, en el caso de MOFs homólogos de circonio basados en el ligando amino-tereftálico, favorece la captura de cationes con acidez débil como el Pt(II)<sup>275</sup>. Este hecho experimental da pie a pensar que la incorporación de grupos amino en la estructura del MIL-53 puede favorecer la adsorción de Pt(II) en este material. Dada la carencia de estudios para adsorción de Sn(II) con materiales de tipo MOF, es difícil evaluar de inicio si esta misma funcionalización favorecerá su captura. Este punto ha sido evaluado en este estudio.

El control del grado de dopaje del metal objetivo en la estructura del MOF depende de la densidad de sitios de adsorción en la estructura cristalina, y de la afinidad de los mismos por capturar el ion. Es decir, al sumergir el MOF en una disolución de concentración controlada del metal objetivo se establecerá un equilibrio entre la cantidad de metal en la disolución, y del mismo inmovilizado en la estructura del MOF. A mayor concentración del metal en la disolución, mayor grado de adsorción del mismo en el MOF. Esta tendencia se mantendrá

hasta que los sitios de adsorción de la estructura del MOF estén completamente saturados. Llegados a este punto de máxima capacidad de adsorción, un incremento de la concentración del metal en la disolución no dará lugar a un aumento significativo en el grado de dopaje del material. En paralelo, cuanto mayor afinidad tenga el material por adsorber el metal objetivo, más se desplazará el equilibrio hacia las especies inmovilizadas en el MOF. Es decir, no será necesario incrementar mucho la concentración del metal en la disolución para forzar la adsorción del metal en el MOF. El dopaje de un material con dos especies que pueden ser inmovilizadas en las mismas posiciones de adsorción involucra una competición de las mismas para acceder al mismo sitio dentro de la estructura del MOF. Es decir, aquella especie que interactúe con mayor afinidad con los grupos funcionales del MOF será la que quedará adsorbida de forma preferente. En este caso, la concentración de las dos especies en la disolución ha de ser modificada para favorecer la adsorción de la especie menos afín, por lo tanto, llegar al grado de dopaje final deseado de los dos metales en el material.

## 4. Referencias

1. BP. Statistical Review of World Energy. *Stat Rev World Energy*. 2020;69:1-56. [bp.com/statisticalreview](https://www.bp.com/statisticalreview)
2. Minx JC, Lamb WF, Andrew RM, et al. A comprehensive and synthetic dataset for global, regional, and national greenhouse gas emissions by sector 1970-2018 with an extension to 2019. *Earth Syst Sci Data*. 2021;13(11):5213-5252. doi:10.5194/essd-13-5213-2021
3. IPCC. *Technical Summary. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report (AR6) of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*; 2021.
4. International Energy Agency. Global Energy Review 2021. *Glob Energy Rev 2020*. Published online 2021:1-36. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/d0031107-401d-4a2f-a48b-9eed19457335/GlobalEnergyReview2021.pdf>
5. IEA. Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells. Published online 2015. <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells>
6. da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(4):2018-2033. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.219
7. Morante JR, Andreu T, García G, Guilera J, Tarancón A, Torrell M. *Hidrógeno, Vector Energético de Una Economía Descarbonizada.*; 2020.
8. Syah R, Davarpanah A, Elveny M, Ghasemi A, Ramdan D. The economic evaluation of methanol and propylene production from natural gas at petrochemical industries in Iran. *Sustain*. 2021;13(17):1-23. doi:10.3390/su13179990
9. Boretti A. White is the color of hydrogen from concentrated solar energy and thermochemical water splitting cycles. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(39):20790-20791. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.03.178
10. Corbetti C, Gallottini R, Bombardi A, Lucci A. The colours of hydrogen routes ( The many shades of hydrogen ). Published online 2021:1-16.
11. IRENA. *Hydrogen: A Renewable Energy Perspective September.*; 2019. <https://irena.org/publications/2019/Sep/Hydrogen-A-renewable-energy-perspective>
12. Marchant N. Hidrógeno gris, azul y verde: ¿Por qué hay tantos colores? EnerNews. Published 2021. Accessed April 4, 2022. <http://enernews.com/nota/342064/hidrogeno-gris-azul-y-verde-por-que-hay-tantos-colores>
13. Otroshchenko TP, Rodemerck U, Linke D, Kondratenko E V. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrOx or supported CrOx/LaZrOx: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation. *J Catal*. 2017;356:197-205. doi:10.1016/j.jcat.2017.10.012
14. Goda Naujokaitytė. Hydrogen could be taken straight from the ground. *Sci Bus*. Published online 2022. <https://sciencebusiness.net/climate-news/news/hydrogen-could-be-taken-straight-ground>
15. El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. Hydrogen Production Technologies Overview. *J Power Energy Eng*. 2019;07(01):107-154. doi:10.4236/jpee.2019.71007
16. Kayfeci M, Keçebaş A, Bayat M. *Hydrogen Production.*; 2019. doi:10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5
17. IEA. The Future of Hydrogen. *Futur Hydrog*. 2019;(June). doi:10.1787/1e0514c4-en
18. Wang G, Zhu X, Li C. Recent Progress in Commercial and Novel Catalysts for Catalytic

- Dehydrogenation of Light Alkanes. *Chem Rec.* 2020;20(6):604-616. doi:10.1002/tcr.201900090
19. Zhu J, Yang ML, Yu Y, et al. Size-Dependent Reaction Mechanism and Kinetics for Propane Dehydrogenation over Pt Catalysts. *ACS Catal.* 2015;5(11):6310-6319. doi:10.1021/acscatal.5b01423
  20. Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev Chem Eng.* 2015;31(5):413-436. doi:10.1515/revce-2015-0012
  21. Hu ZP, Yang D, Wang Z, Yuan ZY. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese J Catal.* 2019;40(9):1233-1254. doi:10.1016/S1872-2067(19)63360-7
  22. Otroshchenko T, Jiang G, Kondratenko VA, Rodemerck U, Kondratenko E V. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO<sub>2</sub>-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts. *Chem Soc Rev.* Published online 2020. doi:10.1039/d0cs01140a
  23. Martino M, Meloni E, Festa G, Palma V. Propylene synthesis: Recent advances in the use of pt-based catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Catalysts.* 2021;11(9). doi:10.3390/catal11091070
  24. Akah A, Williams J, Ghrami M. An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking. *Catal Surv from Asia.* 2019;23(4):265-276. doi:10.1007/s10563-019-09280-6
  25. Monai M, Gambino M, Wannakao S, Weckhuysen BM. Propane to olefins tandem catalysis: A selective route towards light olefins production. *Chem Soc Rev.* 2021;50(20):11503-11529. doi:10.1039/d1cs00357g
  26. Kalamaras CM, Efstathiou AM. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conf Pap Energy.* 2013;2013:1-9. doi:10.1155/2013/690627
  27. Angeli SD, Monteleone G, Giaconia A, Lemonidou AA. State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(5):1979-1997. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.001
  28. Meloni E, Martino M, Palma V. A short review on ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming. *Catalysts.* 2020;10(3). doi:10.3390/catal10030352
  29. Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy.* 2008;33(4):554-570. doi:10.1016/J.ENERGY.2007.10.018
  30. Gallucci F, Fernandez E, Corengia P, van Sint Annaland M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chem Eng Sci.* 2013;92:40-66. doi:10.1016/j.ces.2013.01.008
  31. Iulianelli A, Liguori S, Wilcox J, Basile A. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. *Catal Rev - Sci Eng.* 2016;58(1):1-35. doi:10.1080/01614940.2015.1099882
  32. Liu CJ, Ye J, Jiang J, Pan Y. Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane. *ChemCatChem.* 2011;3(3):529-541. doi:10.1002/cctc.201000358
  33. Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy.* 2008;33(4):554-570. doi:10.1016/j.energy.2007.10.018
  34. Chen L, Qi Z, Zhang S, Su J, Somorjai GA. Catalytic hydrogen production from methane: A

- review on recent progress and prospect. *Catalysts*. 2020;10(8):1-18. doi:10.3390/catal10080858
35. Guo J, Lou H, Zhao H, Chai D, Zheng X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Appl Catal A Gen*. 2004;273(1-2):75-82. doi:10.1016/j.apcata.2004.06.014
  36. Dan M, Mihet M, Biris AR, et al. Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification. *React Kinet Mech Catal*. 2012;105(1):173-193. doi:10.1007/s11144-011-0406-0
  37. Kusakabe K, Sotowa KI, Eda T, Iwamoto Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts at low temperature. *Fuel Process Technol*. 2004;86(3):319-326. doi:10.1016/j.fuproc.2004.05.003
  38. Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influences of Ce-ZrO<sub>2</sub> support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Appl Catal A Gen*. 2005;290(1-2):200-211. doi:10.1016/j.apcata.2005.05.026
  39. Matsumura Y, Nakamori T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. *Appl Catal A Gen*. 2004;258(1):107-114. doi:10.1016/j.apcata.2003.08.009
  40. Zhang S, Muratsugu S, Ishiguro N, Tada M. Ceria-doped Ni/SBA-16 catalysts for dry reforming of methane. *ACS Catal*. 2013;3(8):1855-1864. doi:10.1021/cs400159w
  41. Palmer C, Upham DC, Smart S, Gordon MJ, Metiu H, McFarland EW. Dry reforming of methane catalysed by molten metal alloys. *Nat Catal*. 2020;3(1):83-89. doi:10.1038/s41929-019-0416-2
  42. Nieva MA, Villaverde MM, Monzón A, Garetto TF, Marchi AJ. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. *Chem Eng J*. 2014;235:158-166. doi:10.1016/j.cej.2013.09.030
  43. Katheria S, Gupta A, Deo G, Kunzru D. Effect of calcination temperature on stability and activity of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for steam reforming of methane at high pressure condition. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(32):14123-14132. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.109
  44. Fang X, Xu L, Zhang X, et al. Effect of rare earth element (Ln = La, Pr, Sm, and Y) on physicochemical properties of the Ni/Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalysts for the steam reforming of methane. *Mol Catal*. 2019;468(December 2018):130-138. doi:10.1016/j.mcat.2019.02.022
  45. Fang X, Zhang X, Guo Y, et al. Highly active and stable Ni/Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalysts for methane steam reforming: On the nature and effective preparation method of the pyrochlore support. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(26):11141-11153. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.038
  46. Hu YH, Ruckenstein E. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO<sub>2</sub> Reforming. *Adv Catal*. 2004;48:297-345. doi:10.1016/S0360-0564(04)48004-3
  47. Rostrup-Nielsen JR. New aspects of syngas production and use. *Catal Today*. 2000;63(2-4):159-164. doi:10.1016/S0920-5861(00)00455-7
  48. Lighthart DAJM, Pieterse JAZ, Hensen EJM. The role of promoters for Ni catalysts in low temperature (membrane) steam methane reforming. *Appl Catal A Gen*. 2011;405(1-2):108-119. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.035
  49. Boudjeloud M, Boulahouache A, Rabia C, Salhi N. La-doped supported Ni catalysts for steam reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(20):9906-9913.



doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.140

50. Borowiecki T, Giecko G, Panczyk M. Effects of small MoO<sub>3</sub> additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: II. Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in reforming, hydrogenolysis and cracking of n-butane. *Appl Catal A Gen.* 2002;230(1-2):85-97. doi:10.1016/S0926-860X(01)00997-8
51. Borowiecki T, Gac W, Denis A. Effects of small MoO<sub>3</sub> additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: III. Reduction of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2004;270(1-2):27-36. doi:10.1016/j.apcata.2004.03.044
52. Maluf SS, Assaf EM. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. *Fuel.* 2009;88(9):1547-1553. doi:10.1016/j.fuel.2009.03.025
53. Nazari M, Alavi SM. An investigation of the simultaneous presence of Cu and Zn in different Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst loads using Taguchi design of experiment in steam reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(1):691-702. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.224
54. Yoshida K, Begum N, Ito S ichi, Tomishige K. Oxidative steam reforming of methane over Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with trace noble metals. *Appl Catal A Gen.* 2009;358(2):186-192. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.025
55. Morales-Cano F, Lundegaard LF, Tiruvalam RR, Falsig H, Skjøth-Rasmussen MS. Improving the sintering resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steam-reforming catalysts by promotion with noble metals. *Appl Catal A Gen.* 2015;498:117-125. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.016
56. Damyanova S, Pawelec B, Arishtirova K, Fierro JLG, Sener C, Dogu T. MCM-41 supported PdNi catalysts for dry reforming of methane. *Appl Catal B Environ.* 2009;92(3-4):250-261. doi:10.1016/j.apcatb.2009.07.032
57. Batebi D, Abedini R, Mosayebi A. Combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane (CSCRM) over Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for syngas formation. *Int J Hydrogen Energy.* 2020;45(28):14293-14310. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.03.137
58. Jaiswar VK, Katheria S, Deo G, Kunzru D. Effect of Pt doping on activity and stability of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for steam reforming of methane at ambient and high pressure condition. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(30):18968-18976. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.096
59. Foletto EL, Alves RW, Jahn SL. Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) for methane reforming. *J Power Sources.* 2006;161(1):531-534. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.121
60. Mukainakano Y, Yoshida K, Okumura K, Kunimori K, Tomishige K. Catalytic performance and QXAFS analysis of Ni catalysts modified with Pd for oxidative steam reforming of methane. *Catal Today.* 2008;132(1-4):101-108. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.031
61. Dias JAC, Assaf JM. Autothermal reforming of methane over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted with Pd. The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition. *Appl Catal A Gen.* 2008;334(1-2):243-250. doi:10.1016/j.apcata.2007.10.012
62. Sekine Y, Haraguchi M, Matsukata M, Kikuchi E. Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on CexZr1-xO<sub>2</sub> in an electric field. *Catal Today.* 2011;171(1):116-125. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.076
63. Wei J, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J Catal.* 2004;224(2):370-383. doi:10.1016/j.jcat.2004.02.032
64. Mei D, Glezakou VA, Lebarbier V, et al. Highly active and stable MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-supported Rh and Ir catalysts for methane steam reforming: A combined experimental and theoretical

- study. *J Catal.* 2014;316:11-23. doi:10.1016/j.jcat.2014.04.021
65. Zhou L, Martirez JMP, Finzel J, et al. Light-driven methane dry reforming with single atomic site antenna-reactor plasmonic photocatalysts. *Nat Energy.* 2020;5(1):61-70. doi:10.1038/s41560-019-0517-9
  66. Tang Y, Wei Y, Wang Z, et al. Synergy of single-atom Ni1 and Ru1 sites on CeO2 for dry reforming of CH4. *J Am Chem Soc.* 2019;141(18):7283-7293. doi:10.1021/jacs.8b10910
  67. Halabi MH, De Croon MHJM, Van Der Schaaf J, Cobden PD, Schouten JC. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium. *Appl Catal A Gen.* 2010;389(1-2):68-79. doi:10.1016/j.apcata.2010.09.004
  68. Nurunnabi M, Mukainakano Y, Kado S, et al. Additive effect of noble metals on NiO-MgO solid solution in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions. *Appl Catal A Gen.* 2006;299(1-2):145-156. doi:10.1016/j.apcata.2005.10.020
  69. Nurunnabi M, Mukainakano Y, Kado S, et al. Oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions over Pd/NiO-MgO solid solution catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2006;308:1-12. doi:10.1016/j.apcata.2006.03.054
  70. Nurunnabi M, Mukainakano Y, Kado S, et al. Catalytic performance and characterization of Pd/Ni0.2Mg0.8Al2O4 in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions. *Appl Catal A Gen.* 2007;325(1):154-162. doi:10.1016/j.apcata.2007.03.023
  71. Cassinelli WH, Damyanova S, Parizotto N V., Zanchet D, Bueno JMC, Marques CMP. Study of the properties of supported Pd catalysts for steam and autothermal reforming of methane. *Appl Catal A Gen.* 2014;475:256-269. doi:10.1016/j.apcata.2014.01.006
  72. Feio LSF, Hori CE, Damyanova S, et al. The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO2/Al2O3 catalysts for steam reforming of methane. *Appl Catal A Gen.* 2007;316(1):107-116. doi:10.1016/j.apcata.2006.09.032
  73. Souza MMVM, Schmal M. Production of synthesis gas from natural gas using ZrO2-supported platinum. *Stud Surf Sci Catal.* 2004;147(about 2):133-138. doi:10.1016/s0167-2991(04)80040-5
  74. de Castro TP, Silveira EB, Rabelo-Neto RC, Borges LEP, Noronha FB. Study of the performance of Pt/Al2O3 and Pt/CeO2/Al2O3 catalysts for steam reforming of toluene, methane and mixtures. *Catal Today.* 2018;299(June 2017):251-262. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.067
  75. Lu GQ, Diniz da Costa JC, Duke M, et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *J Colloid Interface Sci.* 2007;314(2):589-603. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.067
  76. Brunetti A, Zito PF, Giorno L, Drioli E, Barbieri G. Membrane reactors for low temperature applications: An overview. *Chem Eng Process Process Intensif.* 2018;124(March 2017):282-307. doi:10.1016/j.cep.2017.05.002
  77. Zornoza B, Casado C, Navajas A. Advances in Hydrogen Separation and Purification with Membrane Technology. *Renew Hydrog Technol Prod Purification, Storage, Appl Saf.* 2013;(March):245-268. doi:10.1016/B978-0-444-56352-1.00011-8
  78. Fernandez, E. Coenen, K. Helmi A. Preparation and characterization of thin-film Pd-Ag supported membranes for high-temperature applications. 2015;40:13463-13478. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.08.050
  79. Gallucci F, Basile A. Pd – Ag membrane reactor for steam reforming reactions: A comparison between different fuels. 2008;33:1671-1687. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.01.010

80. Medrano JA, Fernandez E, Melendez J, et al. Pd-based metallic supported membranes : High- temperature stability and fluidized bed reactor testing. *Int J Hydrogen Energy*. Published online 2015:1-13. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.094
81. Chen Y, Wang Y, Xu H, Xiong G. Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor. *Appl Catal B Environ*. 2008;81(3-4):283-294. doi:10.1016/j.apcatb.2007.10.024
82. Castro-Dominguez B, Mardilovich I, Ma L-C, et al. Integration of Methane Steam Reforming and Water Gas Shift Reaction in a Pd/Au/Pd-Based Catalytic Membrane Reactor for Process Intensification. *Membranes (Basel)*. 2016;6(3):44. doi:10.3390/membranes6030044
83. Abu El Hawa HW, Paglieri SN, Morris CC, Harale A, Douglas Way J. Application of a Pd-Ru composite membrane to hydrogen production in a high temperature membrane reactor. *Sep Purif Technol*. 2015;147:388-397. doi:10.1016/j.seppur.2015.02.005
84. Fernandez E, Helmi A, Coenen K, et al. Development of thin Pd-Ag supported membranes for fluidized bed membrane reactors including WGS related gases. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(8):3506-3519. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.074
85. Caravella A, Barbieri G, Drioli E. Concentration polarization analysis in self-supported Pd-based membranes. *Sep Purif Technol*. 2009;66(3):613-624. doi:10.1016/j.seppur.2009.01.008
86. Peters TA, Stange M, Veenstra P, Nijmeijer A, Bredesen R. The performance of Pd-Ag alloy membrane films under exposure to trace amounts of H<sub>2</sub>S. *J Memb Sci*. 2016;499:105-115. doi:10.1016/j.memsci.2015.10.031
87. Basile A, Liguori S, Iulianelli A. *Membrane Reactors for Methane Steam Reforming (MSR)*. Elsevier Ltd; 2015. doi:10.1016/B978-1-78242-223-5.00002-9
88. Paglieri SN, Way JD. Innovations in palladium membrane research. *Sep Purif Methods*. 2002;31(1):1-169. doi:10.1081/SPM-120006115
89. Yun S, Ted Oyama S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J Memb Sci*. 2011;375(1-2):28-45. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.057
90. Al-Mufachi NA, Rees N V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;47:540-551. doi:10.1016/j.rser.2015.03.026
91. De Falco M, Marrelli L, Iaquaniello G. *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*.; 2011.
92. Rahimpour MR, Samimi F, Babapoor A, Tohidian T, Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chem Eng Process Process Intensif*. 2017;121(February):24-49. doi:10.1016/j.cep.2017.07.021
93. Conde JJ, Maroño M, Sánchez-Hervás JM. Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties. *Sep Purif Rev*. 2017;46(2):152-177. doi:10.1080/15422119.2016.1212379
94. Atsonios K, Panopoulos KD, Doukelis A, et al. *Introduction to Palladium Membrane Technology*. Woodhead Publishing Limited; 2015. doi:10.1533/9781782422419.1
95. Okazaki J, Ikeda T, Tanaka DAP, et al. Strong interaction at the palladium/alumina interface of membrane during hydrogen permeation at elevated temperature. *Chem Lett*. 2008;37(9):1004-1005. doi:10.1246/cl.2008.1004
96. Okazaki J, Ikeda T, Pacheco Tanaka DA, et al. Importance of the support material in thin palladium composite membranes for steady hydrogen permeation at elevated temperatures. *Phys Chem Chem Phys*. 2009;11(38):8632-8638. doi:10.1039/b909401f

97. Okazaki J, Ikeda T, Tanaka DAP, Sato K, Suzuki TM, Mizukami F. An investigation of thermal stability of thin palladium-silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation. *J Memb Sci.* 2011;366(1-2):212-219. doi:10.1016/j.memsci.2010.10.011
98. Tarditi A, Gerboni C, Cornaglia L. PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO<sub>2</sub>-modified porous stainless steel substrates. *J Memb Sci.* 2013;428:1-10. doi:10.1016/j.memsci.2012.10.029
99. Li H, Goldbach A, Li W, Xu H. On CH<sub>4</sub> decomposition during separation from H<sub>2</sub> mixtures with thin Pd membranes. *J Memb Sci.* 2008;324(1-2):95-101. doi:10.1016/j.memsci.2008.06.056
100. Sanz R, Calles JA, Alique D, et al. Preparation, testing and modelling of a hydrogen selective Pd/YSZ/SS composite membrane. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36(24):15783-15793. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.102
101. Allieux FM, David O, Benavides ME, Kong L, Tanaka DAP, Dumée LF. Preparation of porous stainless steel hollow-fibers through multi-modal particle size sintering towards pore engineering. *Membranes (Basel).* 2017;7(3). doi:10.3390/membranes7030040
102. Luiten-Olieman MWJ, Winnubst L, Nijmeijer A, Wessling M, Benes NE. Porous stainless steel hollow fiber membranes via dry-wet spinning. *J Memb Sci.* 2011;370(1-2):124-130. doi:10.1016/j.memsci.2011.01.004
103. Schmeda-Lopez DR, Smart S, Nunes EHM, et al. Stainless steel hollow fibres - Sintering, morphology and mechanical properties. *Sep Purif Technol.* 2015;147:379-387. doi:10.1016/j.seppur.2015.02.026
104. Luiten-Olieman MWJ, Winnubst L, Bor T, Wessling M, Nijmeijer A, Benes NE. A generic method for inorganic porous hollow fibers preparation with shrinkage-controlled small radial dimensions. *Procedia Eng.* 2012;44:644-645. doi:10.1016/j.proeng.2012.08.516
105. Cacho-Bailo F, Etxeberría-Benavides M, David O, Téllez C, Coronas J. Structural Contraction of Zeolitic Imidazolate Frameworks: Membrane Application on Porous Metallic Hollow Fibers for Gas Separation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(24):20787-20796. doi:10.1021/acsami.7b05497
106. Wang M, Song J, Wu X, Tan X, Meng B, Liu S. Metallic nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation at high temperatures. *J Memb Sci.* 2016;509:156-163. doi:10.1016/j.memsci.2016.02.025
107. Kas R, Hummadi KK, Kortlever R, et al. Three-dimensional porous hollow fibre copper electrodes for efficient and high-rate electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat Commun.* 2016;7. doi:10.1038/ncomms10748
108. David O, Gendel Y, Wessling M. Tubular macro-porous titanium membranes. *J Memb Sci.* 2014;461:139-145. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.010
109. Song J, Kang J, Tan X, Meng B, Liu S. Proton conducting perovskite hollow fibre membranes with surface catalytic modification for enhanced hydrogen separation. *J Eur Ceram Soc.* 2016;36(7):1669-1677. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.006
110. Luiten-Olieman MWJ, Raaijmakers MJT, Winnubst L, et al. Towards a generic method for inorganic porous hollow fibers preparation with shrinkage-controlled small radial dimensions, applied to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, SiC, stainless steel, and YSZ. *J Memb Sci.* 2012;407-408:155-163. doi:10.1016/j.memsci.2012.03.030
111. Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Niwa SI, et al. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous  $\alpha$ -alumina tube via simultaneous electroless plating. *J Memb Sci.* 2005;247(1-2):21-27. doi:10.1016/j.memsci.2004.06.002
112. Brunetti A, Caravella A, Fernandez E, et al. Syngas upgrading in a membrane reactor with

- thin Pd-alloy supported membrane. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(34):10883-10893. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.002
113. Medrano JA, Fernandez E, Melendez J, et al. Pd-based metallic supported membranes: High-temperature stability and fluidized bed reactor testing. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(20):8706-8718. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.094
114. Zeng G, Jia H, Goldbach A, et al. Hydrogen-induced high-temperature segregation in palladium silver membranes. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(46):25330-25336. doi:10.1039/c4cp03245d
115. Arratibel A, Pacheco Tanaka A, van Sint Annaland M, Gallucci F. On the use of double-skinned membranes to prevent chemical interaction between membranes and catalysts. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(38):20240-20244. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.203
116. Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Nagase T, et al. Fabrication of hydrogen-permeable composite membranes packed with palladium nanoparticles. *Adv Mater*. 2006;18(5):630-632. doi:10.1002/adma.200501900
117. Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Okazaki J, Wakui Y, Mizukami F, Suzuki TM. Preparation of "pore-fill" type Pd-YSZ- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube for hydrogen separation. *J Memb Sci*. 2008;320(1-2):436-441. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.044
118. Arratibel Plazaola A, Pacheco Tanaka DA, Van Sint Annaland M, Gallucci F. Recent Advances in Pd-Based Membranes for Membrane Reactors. *Molecules*. 2017;22(1):1-53. doi:10.3390/molecules22010051
119. Murmura MA, Cerbelli S, Annesini MC. Modeling fixed bed membrane reactors for hydrogen production through steam reforming reactions: A critical analysis. *Membranes (Basel)*. 2018;8(2). doi:10.3390/membranes8020034
120. Gallucci F, Van Sintannaland M, Kuipers JAM. Theoretical comparison of packed bed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(13):7142-7150. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.050
121. Peters TA, Stange M, Klette H, Bredesen R. High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *J Memb Sci*. 2008;316(1-2):119-127. doi:10.1016/j.memsci.2007.08.056
122. Lin YM, Liu SL, Chuang CH, Chu YT. Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modeling. *Catal Today*. 2003;82(1-4):127-139. doi:10.1016/S0920-5861(03)00212-8
123. Tong J, Matsumura Y, Suda H, Haraya K. Experimental study of steam reforming of methane in a thin (6  $\mu$ M) Pd-based membrane reactor. *Ind Eng Chem Res*. 2005;44(5):1454-1465. doi:10.1021/ie049115s
124. Anzelmo B, Wilcox J, Liguori S. Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor. *J Memb Sci*. 2017;522(August 2016):343-350. doi:10.1016/j.memsci.2016.09.029
125. Kim CH, Han JY, Lim H, Lee KY, Ryi SK. Methane steam reforming using a membrane reactor equipped with a Pd-based composite membrane for effective hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. Published online 2017:1-10. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.054
126. Kim CH, Han JY, Lim H, Lee KY, Ryi SK. Hydrogen production by steam methane reforming in membrane reactor equipped with Pd membrane deposited on NiO/YSZ/NiO multilayer-treated porous stainless steel. *J Memb Sci*. 2018;563(May):75-82. doi:10.1016/j.memsci.2018.05.037

127. Kim CH, Han JY, Lim H, Kim DW, Ryi SK. Methane steam reforming in a membrane reactor using high-permeable and low-selective Pd-Ru membrane. *Korean J Chem Eng.* 2017;34(4):1260-1265. doi:10.1007/s11814-016-0359-0
128. Iulianelli A, Manzolini G, De Falco M, et al. H<sub>2</sub> production by low pressure methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor over a Ni-based catalyst: Experimental and modeling. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(20):11514-11524. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.049
129. Basile A, Campanari S, Manzolini G, et al. Methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reformer: An experimental study on reaction pressure influence at middle temperature. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36(2):1531-1539. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.101
130. Sarić M, Van Delft YC, Sumbharaju R, Meyer DF, De Groot A. Steam reforming of methane in a bench-scale membrane reactor at realistic working conditions. *Catal Today.* 2012;193(1):74-80. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.009
131. Patrascu M, Sheintuch M. On-site pure hydrogen production by methane steam reforming in high flux membrane reactor: Experimental validation, model predictions and membrane inhibition. *Chem Eng J.* 2015;262:862-874. doi:10.1016/j.cej.2014.10.042
132. Anzelmo B, Liguori S, Mardilovich I, et al. Fabrication & performance study of a palladium on alumina supported membrane reactor: Natural gas steam reforming, a case study. *Int J Hydrogen Energy.* Published online 2018:1-9. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.164
133. Dittmar B, Behrens A, Schödel N, et al. Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(21):8759-8771. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.030
134. Roses L, Gallucci F, Manzolini G, van Sint Annaland M. Experimental study of steam methane reforming in a Pd-based fluidized bed membrane reactor. *Chem Eng J.* 2013;222:307-320. doi:10.1016/j.cej.2013.02.069
135. Fernandez E, Coenen K, Helmi A, et al. Preparation and characterization of thin-film Pd-Ag supported membranes for high-temperature applications. *Int J Hydrogen Energy.* 2015;40(39):13463-13478. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.08.050
136. Shimamori T, Shigaki H, Hikosaka H, Nishii T, Kurokawa H, Shirasaki Y. Reforming Performance of Hydrogen Production Modules Based on Membrane On Catalyst. *Energy.* 2010;1:1-6.
137. Kume T, Ikeda Y, Nakagawa Y, et al. Development of compact and efficient hydrogen production module with membrane on catalyst. *J Nat Gas Sci Eng.* 2011;3(5):591-600. doi:10.1016/j.jngse.2011.07.010
138. Kume T, Ikeda Y, Iseki T, et al. Performance evaluation of membrane on catalyst module for hydrogen production from natural gas. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(14):6079-6084. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.103
139. Saerens S, Sabbe MK, Galvita V V., Redekop EA, Reyniers MF, Marin GB. The Positive Role of Hydrogen on the Dehydrogenation of Propane on Pt(111). *ACS Catal.* 2017;7(11):7495-7508. doi:10.1021/acscatal.7b01584
140. Srisakwattana T, Watmanee S, Wannakao S, Saiyasombat C, Praserttham P, Panpranot J. Comparative incorporation of Sn and In in Mg(Al)O for the enhanced stability of Pt/MgAl(X)O catalysts in propane dehydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 2021;615(October 2020):118053. doi:10.1016/j.apcata.2021.118053
141. Chen S, Chang X, Sun G, et al. Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chem Soc Rev.* 2021;50(5):3315-3354. doi:10.1039/d0cs00814a

142. I. Horiuti and M. Polanyi. EXCHANGE REACTIONS OF HYDROGEN ON METALLIC CATALYSTS. 1934;30:1164-1172.
143. Liu S, Zhang B, Liu G. Metal-based catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins. *React Chem Eng.* 2021;6(1):9-26. doi:10.1039/d0re00381f
144. Labinger JA, Bercaw JE. ChemInform Abstract: Understanding and Exploiting C-H Bond Activation. *ChemInform.* 2010;33(48):no-no. doi:10.1002/chin.200248273
145. Sattler JJHB, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, Weckhuysen BM. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem Rev.* 2014;114(20):10613-10653. doi:10.1021/cr5002436
146. C C, Otroshchenko DT. Design , active sites and performance of unconventional ZrO<sub>2</sub> - based catalysts for non-oxidative dehydrogenation of. Published online 2018.
147. Węgrzyniak A, Jarczewski S, Węgrzynowicz A, Michorczyk B, Kuśtrowski P, Michorczyk P. Catalytic behavior of chromium oxide supported on nanocasting-prepared mesoporous alumina in dehydrogenation of propane. *Nanomaterials.* 2017;7(9). doi:10.3390/nano7090249
148. Fridman VZ, Xing R, Severance M. Investigating the CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2016;523:39-53. doi:10.1016/j.apcata.2016.05.008
149. Fridman VZ, Xing R. Investigating the CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface. *Appl Catal A Gen.* 2017;530:154-165. doi:10.1016/j.apcata.2016.11.024
150. Rodemerck U, Stoyanova M, Kondratenko E V., Linke D. Influence of the kind of VO<sub>x</sub> structures in VO<sub>x</sub>/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane. *J Catal.* 2017;352:256-263. doi:10.1016/j.jcat.2017.05.022
151. Sokolov S, Stoyanova M, Rodemerck U, Linke D, Kondratenko E V. Effect of support on selectivity and on-stream stability of surface VO<sub>x</sub> species in non-oxidative propane dehydrogenation. *Catal Sci Technol.* 2014;4(5):1323-1332. doi:10.1039/c3cy01083j
152. Matveyeva AN, Zaitseva NA, Mäki-Arvela P, et al. Fluidized-Bed Isobutane Dehydrogenation over Alumina-Supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(3):927-938. doi:10.1021/acs.iecr.7b04571
153. Szeto KC, Jones ZR, Merle N, et al. A Strong Support Effect in Selective Propane Dehydrogenation Catalyzed by Ga(i-Bu)<sub>3</sub> Grafted onto  $\gamma$ -Alumina and Silica. *ACS Catal.* 2018;8(8):7566-7577. doi:10.1021/acscatal.8b00936
154. Cybulskis VJ, Pradhan SU, Lovón-Quintana JJ, et al. The Nature of the Isolated Gallium Active Center for Propane Dehydrogenation on Ga/SiO<sub>2</sub>. *Catal Letters.* 2017;147(5):1252-1262. doi:10.1007/s10562-017-2028-2
155. Hu Z, Yang D, Wang Z, Yuan Z. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese J Catal.* 2019;40(9):1233-1254. doi:10.1016/S1872-2067(19)63360-7
156. Sun C, Luo J, Cao M, et al. A comparative study on different regeneration processes of Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for propane dehydrogenation. *J Energy Chem.* 2018;27(1):311-318. doi:10.1016/j.jechem.2017.09.035
157. Shan YL, Zhu YA, Sui ZJ, Chen D, Zhou XG. Insights into the effects of steam on propane dehydrogenation over a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catal Sci Technol.* 2015;5(8):3991-4000. doi:10.1039/c5cy00230c

158. Dewangan N, Ashok J, Sethia M, et al. Cobalt-Based Catalyst Supported on Different Morphologies of Alumina for Non-oxidative Propane Dehydrogenation: Effect of Metal Support Interaction and Lewis Acidic Sites. *ChemCatChem*. 2019;11(19):4923-4934. doi:10.1002/cctc.201900924
159. Fan X, Li J, Zhao Z, et al. Dehydrogenation of propane over PtSnAl/SBA-15 catalysts: Al addition effect and coke formation analysis. *Catal Sci Technol*. 2015;5(1):339-350. doi:10.1039/c4cy00951g
160. Ji Z, Miao D, Gao L, Pan X, Bao X. Effect of pH on the catalytic performance of PtSn/B-ZrO<sub>2</sub> in propane dehydrogenation. *Chinese J Catal*. 2020;41(4):719-729. doi:10.1016/S1872-2067(19)63395-4
161. Galvita V, Siddiqi G, Sun P, Bell AT. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts. *J Catal*. 2010;271(2):209-219. doi:10.1016/j.jcat.2010.01.016
162. Siddiqi G, Sun P, Galvita V, Bell AT. Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation. *J Catal*. 2010;274(2):200-206. doi:10.1016/j.jcat.2010.06.016
163. Dai Y, Gao X, Wang Q, Wan X, Zhou C, Yang Y. Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chem Soc Rev*. 2021;50(9):5590-5630. doi:10.1039/d0cs01260b
164. Choi YS, Oh K, Jung KD, Kim W Il, Koh HL. Regeneration of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogen production through propane dehydrogenation using hydrochloric acid. *Catalysts*. 2020;10(8):1-16. doi:10.3390/catal10080898
165. Jung JW, Kim W Il, Kim JR, Oh K, Koh HL. Effect of direct reduction treatment on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for propane dehydrogenation. *Catalysts*. 2019;9(5):1-13. doi:10.3390/catal9050446
166. Jang EJ, Lee J, Jeong HY, Kwak JH. Controlling the acid-base properties of alumina for stable PtSn-based propane dehydrogenation catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2019;572(November 2018):1-8. doi:10.1016/j.apcata.2018.12.024
167. Iglesias-Juez A, Beale AM, Maaijen K, Weng TC, Glatzel P, Weckhuysen BM. A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions. *J Catal*. 2010;276(2):268-279. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.018
168. Tasbihi M, Feyzi F, Amlashi MA, Abdullah AZ, Mohamed AR. Effect of the addition of potassium and lithium in Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dehydrogenation of isobutane. *Fuel Process Technol*. 2007;88(9):883-889. doi:10.1016/j.fuproc.2007.04.007
169. Siri GJ, Bertolini GR, Casella ML, Ferretti OA. PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isobutane dehydrogenation catalysts: The effect of alkaline metals addition. *Mater Lett*. 2005;59(18):2319-2324. doi:10.1016/j.matlet.2005.03.013
170. Duan Y, Zhou Y, Zhang Y, Sheng X, Xue M. Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation. *Catal Letters*. 2011;141(1):120-127. doi:10.1007/s10562-010-0445-6
171. Nagaraja BM, Jung H, Yang DR, Jung KD. Effect of potassium addition on bimetallic PtSn supported  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for n-butane dehydrogenation to olefins. *Catal Today*. 2014;232:40-52. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.070
172. Lee MH, Nagaraja BM, Natarajan P, et al. Effect of potassium addition on bimetallic PtSn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dehydrogenation of propane to propylene. *Res Chem Intermed*. 2016;42(1):123-140. doi:10.1007/s11164-015-2370-1



173. Wang HZ, Sun LL, Sui ZJ, et al. Coke Formation on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Propane Dehydrogenation. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(26):8647-8654. doi:10.1021/acs.iecr.8b01313
174. Duan Y, Zhou Y, Zhang Y, Sheng X, Zhou S, Zhang Z. Effect of aluminum modification on catalytic properties of PtSn-based catalysts supported on SBA-15 for propane dehydrogenation. *J Nat Gas Chem.* 2012;21(2):207-214. doi:10.1016/S1003-9953(11)60356-3
175. Cybulskis VJ, Bukowski BC, Tseng HT, et al. Zinc Promotion of Platinum for Catalytic Light Alkane Dehydrogenation: Insights into Geometric and Electronic Effects. *ACS Catal.* 2017;7(6):4173-4181. doi:10.1021/acscatal.6b03603
176. Chen C, Hu ZP, Ren JT, Zhang S, Wang Z, Yuan ZY. ZnO supported on high-silica HZSM-5 as efficient catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Mol Catal.* 2019;476(July):110508. doi:10.1016/j.mcat.2019.110508
177. Silvestre-Albero J, Serrano-Ruiz JC, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F. Modification of the catalytic behaviour of platinum by zinc in crotonaldehyde hydrogenation and iso-butane dehydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 2005;292(1-2):244-251. doi:10.1016/j.apcata.2005.06.005
178. Yu C, Xu H, Ge Q, Li W. Properties of the metallic phase of zinc-doped platinum catalysts for propane dehydrogenation. *J Mol Catal A Chem.* 2007;266(1-2):80-87. doi:10.1016/j.molcata.2006.10.025
179. Zhang Y, Zhou Y, Shi J, et al. Effect of zinc addition on catalytic properties of PtSnK/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for isobutane dehydrogenation. *Fuel Process Technol.* 2012;96:220-227. doi:10.1016/j.fuproc.2011.12.040
180. Naseri M, Tahriri Zangeneh F, Taeb A. The effect of Ce, Zn and Co on Pt-based catalysts in propane dehydrogenation. *React Kinet Mech Catal.* 2019;126(1):477-495. doi:10.1007/s11144-018-1470-5
181. Seo H, Lee JK, Hong UG, et al. Direct dehydrogenation of n-butane over Pt/Sn/M/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of third metal (M) addition. *Catal Commun.* 2014;47:22-27. doi:10.1016/j.catcom.2014.01.007
182. Lee H, Kim W Il, Jung KD, Koh HL. Effect of Cu promoter and alumina phases on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for propane dehydrogenation. *Korean J Chem Eng.* 2017;34(5):1337-1345. doi:10.1007/s11814-017-0020-6
183. Ren GQ, Pei GX, Ren YJ, et al. Effect of group IB metals on the dehydrogenation of propane to propylene over anti-sintering Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J Catal.* 2018;366:115-126. doi:10.1016/j.jcat.2018.08.001
184. Han Z, Li S, Jiang F, Wang T, Ma X, Gong J. Propane dehydrogenation over Pt-Cu bimetallic catalysts: The nature of coke deposition and the role of copper. *Nanoscale.* 2014;6(17):10000-10008. doi:10.1039/c4nr02143f
185. Cai W, Mu R, Zha S, et al. Subsurface catalysis-mediated selectivity of dehydrogenation reaction. *Sci Adv.* 2018;4(8):1-9. doi:10.1126/sciadv.aar5418
186. Vu BK, Song MB, Ahn IY, et al. Propane dehydrogenation over Pt-Sn/Rare-earth-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of La, Ce, or γ on the formation and stability of Pt-Sn alloys. *Catal Today.* 2011;164(1):214-220. doi:10.1016/j.cattod.2010.10.007
187. Zhang Y, Zhou Y, Shi J, et al. Propane dehydrogenation over PtSnNa/La-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of la content. *Fuel Process Technol.* 2013;111:94-104. doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.001
188. Dong A hua, Wang K, Zhu S zhen, Yang G bing, Wang X tao. Facile preparation of PtSn-

- La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with large pore size and its improved catalytic performance for isobutane dehydrogenation. *Fuel Process Technol.* 2017;158:218-225. doi:10.1016/j.fuproc.2017.01.004
189. Wang G, Lu K, Yin C, et al. One-step fabrication of PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with La post-modification for propane dehydrogenation. *Catalysts*. 2020;10(9):1-11. doi:10.3390/catal10091042
190. Yu C, Ge Q, Xu H, Li W. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for propane dehydrogenation to propylene. *Appl Catal A Gen.* 2006;315:58-67. doi:10.1016/j.apcata.2006.08.038
191. Naseri M, Tahriri Zangeneh F, Taeb A. The effect of Ce, Zn and Co on Pt-based catalysts in propane dehydrogenation. *React Kinet Mech Catal.* 2019;126(1):477-495. doi:10.1007/s11144-018-1470-5
192. Sun P, Siddiqi G, Vining WC, Chi M, Bell AT. Novel Pt/Mg(In)(Al)O catalysts for ethane and propane dehydrogenation. *J Catal.* 2011;282(1):165-174. doi:10.1016/j.jcat.2011.06.008
193. Román-Martínez MC, Maciá-Agulló JA, Vilella IMJ, Cazorla-Amorós D, Yamashita H. State of Pt in dried and reduced PtIn and PtSn catalysts supported on carbon. *J Phys Chem C*. 2007;111(12):4710-4716. doi:10.1021/jp064422s
194. Wegener EC, Wu Z, Tseng HT, et al. Structure and reactivity of Pt-In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective catalysts for ethane dehydrogenation. *Catal Today*. 2018;299(October 2016):146-153. doi:10.1016/j.cattod.2017.03.054
195. Liu X, Lang WZ, Long LL, Hu CL, Chu LF, Guo YJ. Improved catalytic performance in propane dehydrogenation of PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by doping indium. *Chem Eng J*. 2014;247:183-192. doi:10.1016/j.cej.2014.02.084
196. Long LL, Xia K, Lang WZ, et al. The comparison and optimization of zirconia, alumina, and zirconia-alumina supported PtSnIn trimetallic catalysts for propane dehydrogenation reaction. *J Ind Eng Chem*. 2017;51:271-280. doi:10.1016/j.jiec.2017.03.012
197. Jablonski EL, Castro AA, Scelza OA, De Miguel SR. Effect of Ga addition to Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the activity, selectivity and deactivation in the propane dehydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 1999;183(1):189-198. doi:10.1016/S0926-860X(99)00058-7
198. Wang T, Jiang F, Liu G, Zeng L, Zhi-jian Zhao and JG, Zhi-jian Zhao and JG. Effects of Ga Doping on Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Propane Dehydrogenation. *AIChE J*. 2016;62:4365-4376. doi:10.1002/aic
199. Shi Y, Li X, Rong X, Gu B, Wei H, Sun C. Influence of support on the catalytic properties of Pt-Sn-K/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for propane dehydrogenation. *RSC Adv*. 2017;7(32):19841-19848. doi:10.1039/c7ra02141k
200. Shi L, Deng GM, Li WC, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheets Rich in Pentacoordinate Al<sup>3+</sup> Ions Stabilize Pt-Sn Clusters for Propane Dehydrogenation. *Angew Chemie - Int Ed*. 2015;54(47):13994-13998. doi:10.1002/anie.201507119
201. Chen M, Han Y, Goh TW, et al. Kinetics, energetics, and size dependence of the transformation from Pt to ordered PtSn intermetallic nanoparticles. *Nanoscale*. 2019;11(12):5336-5345. doi:10.1039/c8nr10067e
202. Liu J, Liu C, Ma A, et al. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase and Cl component on dehydrogenation of propane. *Appl Surf Sci*. 2016;368:233-240. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.282
203. Wang G, Song N, Lu K, et al. The tuning of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support for the fabrication of PtSn-based catalysts with superior catalytic performance in the propane dehydrogenation. *Mater Today Commun*. 2020;(September):101753.

- doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101753
204. Jiang F, Zeng L, Li S, Liu G, Wang S, Gong J. Propane Dehydrogenation over Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *ACS Catal.* 2015;5(1):438-447. doi:10.1021/cs501279v
  205. Deng L, Zhou Z, Shishido T. Behavior of active species on Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> catalyst during the dehydrogenation of propane and regeneration. *Appl Catal A Gen.* 2020;606(September):117826. doi:10.1016/j.apcata.2020.117826
  206. Kaylor N, Davis RJ. Propane dehydrogenation over supported Pt-Sn nanoparticles. *J Catal.* 2018;367:181-193. doi:10.1016/j.jcat.2018.09.006
  207. Zhu Chen J, Talpade A, Canning GA, et al. Strong metal-support interaction (SMSI) of Pt/CeO<sub>2</sub> and its effect on propane dehydrogenation. *Catal Today.* 2020;(June):1-6. doi:10.1016/j.cattod.2020.06.075
  208. Xiong H, Lin S, Goetze J, et al. Thermally Stable and Regenerable Platinum–Tin Clusters for Propane Dehydrogenation Prepared by Atom Trapping on Ceria. *Angew Chemie - Int Ed.* 2017;56(31):8986-8991. doi:10.1002/anie.201701115
  209. Otroshchenko T, Sokolov S, Stoyanova M, et al. ZrO<sub>2</sub>-Based Alternatives to Conventional Propane Dehydrogenation Catalysts: Active Sites, Design, and Performance. *Angew Chemie - Int Ed.* 2015;54(52):15880-15883. doi:10.1002/anie.201508731
  210. Otroshchenko TP, Kondratenko VA, Rodemerck U, Linke D, Kondratenko E V. Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and isobutane over bulk ZrO<sub>2</sub>-based catalysts: Effect of dopant on the active site and pathways of product formation. *Catal Sci Technol.* 2017;7(19):4499-4510. doi:10.1039/c7cy01583f
  211. Zhang Y, Zhao Y, Otroshchenko T, et al. Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO<sub>2</sub> for efficient C–H bond activation. *Nat Commun.* 2018;9(1):1-10. doi:10.1038/s41467-018-06174-5
  212. Xu Z, Yue Y, Bao X, Xie Z, Zhu H. Propane Dehydrogenation over Pt Clusters Localized at the Sn Single-Site in Zeolite Framework. *ACS Catal.* 2020;10(1):818-828. doi:10.1021/acscatal.9b03527
  213. Santhosh Kumar M, Chen D, Walmsley JC, Holmen A. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catal Commun.* 2008;9(5):747-750. doi:10.1016/j.catcom.2007.08.015
  214. Shen LL, Xia K, Lang WZ, Chu LF, Yan X, Guo YJ. The effects of calcination temperature of support on PtIn/Mg(Al)O catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Chem Eng J.* 2017;324:336-346. doi:10.1016/j.cej.2017.05.058
  215. Wu J, Mallikarjun Sharada S, Ho C, Hauser AW, Head-Gordon M, Bell AT. Ethane and propane dehydrogenation over PtIr/Mg(Al)O. *Appl Catal A Gen.* 2015;506:25-32. doi:10.1016/j.apcata.2015.08.029
  216. Sun P, Siddiqi G, Chi M, Bell AT. Synthesis and characterization of a new catalyst Pt/Mg(Ga)(Al)O for alkane dehydrogenation. *J Catal.* 2010;274(2):192-199. doi:10.1016/j.jcat.2010.06.017
  217. Guntida A, Wannakao S, Praserttham P, Panpranot J. Acidic nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are coke storage components that reduce the deactivation of the Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in propane dehydrogenation. *Catal Sci Technol.* 2020;10(15):5100-5112. doi:10.1039/d0cy00735h
  218. Stefan Kaskel, ed. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications.*; 2016. doi:10.1002/9783527693078

219. Butova V V, Soldatov MA, Guda AA, Lomachenko KA, Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ Chem Rev.* 2016;85(3):280-307. doi:10.1070/rcr4554
220. Jiang H, Alezi D, Eddaoudi M. A reticular chemistry guide for the design of periodic solids. *Nat Rev Mater.* 2021;6(6):466-487. doi:10.1038/s41578-021-00287-y
221. Chen Z, Hanna SL, Redfern LR, Alezi D, Islamoglu T, Farha OK. Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs. *Coord Chem Rev.* 2019;386:32-49. doi:10.1016/j.ccr.2019.01.017
222. Bhatt PM, Guillerm V, Datta SJ, Shkurenko A, Eddaoudi M. Topology Meets Reticular Chemistry for Chemical Separations: MOFs as a Case Study. *Chem.* 2020;6(7):1613-1633. doi:10.1016/j.chempr.2020.06.018
223. Ma X, Lepoitevin M, Serre C. Metal-organic frameworks towards bio-medical applications. *Mater Chem Front.* 2021;5(15):5573-5594. doi:10.1039/d1qm00784j
224. Yang H, Peng F, Hong AN, Wang Y, Bu X, Feng P. Ultrastable High-Connected Chromium Metal-Organic Frameworks. *J Am Chem Soc.* 2021;143(36):14470-14474. doi:10.1021/jacs.1c07277
225. Serre C, Devic T. Iron and Groups V- and VI-based MOFs. *Chem Met Fram Synth Charact Appl.* Published online 2016:171-202. doi:10.1002/9783527693078.ch7
226. Bai Y, Dou Y, Xie LH, Rutledge W, Li JR, Zhou HC. Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications. *Chem Soc Rev.* 2016;45(8):2327-2367. doi:10.1039/c5cs00837a
227. Del Angel R, Mouchaham G, Nouar F, Tissot A, Serre C. *Robust and Environmentally Friendly MOFs.*; 2021. doi:10.1007/978-3-030-63380-6\_1
228. Dhakshinamoorthy A, Asiri AM, García H. Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Solid Catalysts. *Trends Chem.* 2020;2(5):454-466. doi:10.1016/j.trechm.2020.02.004
229. Canossa S, Wuttke S. Functionalization Chemistry of Porous Materials. *Adv Funct Mater.* 2020;30(41). doi:10.1002/adfm.202003875
230. Zhu N, Lennox MJ, Düren T, Schmitt W. Polymorphism of metal-organic frameworks: Direct comparison of structures and theoretical N<sub>2</sub>-uptake of topological pto- and tbo-isomers. *Chem Commun.* 2014;50(32):4207-4210. doi:10.1039/c3cc49829h
231. Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev.* 2012;112(2):933-969. doi:10.1021/cr200304e
232. Lee YR, Kim J, Ahn WS. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J Chem Eng.* 2013;30(9):1667-1680. doi:10.1007/s11814-013-0140-6
233. Mondloch JE, Karagiari O, Farha OK, Hupp JT. Activation of metal-organic framework materials. *CrystEngComm.* 2013;15(45):9258-9264. doi:10.1039/c3ce41232f
234. Dai S, Tissot A, Serre C. Metal-Organic Frameworks: From Ambient Green Synthesis to Applications. *Bull Chem Soc Jpn.* 2021;94(11):2623-2636. doi:10.1246/bcsj.20210276
235. Reinsch H. “Green” Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *Eur J Inorg Chem.* 2016;2016(27):4290-4299. doi:10.1002/ejic.201600286
236. Julien PA, Mottillo C, Friščić T. Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chem.* 2017;19(12):2729-2747. doi:10.1039/c7gc01078h
237. Chen J, Shen K, Li Y. Greening the Processes of Metal–Organic Framework Synthesis and their Use in Sustainable Catalysis. *ChemSusChem.* 2017;10(16):3165-3187.

- doi:10.1002/cssc.201700748
238. Dai S, Simms C, Dovgaliuk I, et al. Monodispersed MOF-808 Nanocrystals Synthesized via a Scalable Room-Temperature Approach for Efficient Heterogeneous Peptide Bond Hydrolysis. *Chem Mater.* 2021;33(17):7057-7066. doi:10.1021/acs.chemmater.1c02174
  239. Pang J, Jiang F, Wu M, et al. A porous metal-organic framework with ultrahigh acetylene uptake capacity under ambient conditions. *Nat Commun.* 2015;6(May). doi:10.1038/ncomms8575
  240. Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science (80- )*. 2003;300(5622):1127-1129. doi:10.1126/science.1083440
  241. Li JR, Kuppler RJ, Zhou HC. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1477-1504. doi:10.1039/b802426j
  242. Van De Voorde B, Bueken B, Denayer J, De Vos D. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. *Chem Soc Rev.* 2014;43(16):5766-5788. doi:10.1039/c4cs00006d
  243. Nandi S, De Luna P, Daff TD, et al. A single-ligand ultra-microporous MOF for precombustion CO<sub>2</sub> capture and hydrogen purification. *Sci Adv.* 2015;1(11):1-10. doi:10.1126/sciadv.1500421
  244. Ding M, Flaig RW, Jiang HL, Yaghi OM. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. *Chem Soc Rev.* 2019;48(10):2783-2828. doi:10.1039/c8cs00829a
  245. Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat Mater.* 2010;9(2):172-178. doi:10.1038/nmat2608
  246. Huxford RC, Della Rocca J, Lin W. Metal-organic frameworks as potential drug carriers. *Curr Opin Chem Biol.* 2010;14(2):262-268. doi:10.1016/j.cbpa.2009.12.012
  247. Kim J, Kim SN, Jang HG, Seo G, Ahn WS. CO<sub>2</sub> cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2013;453:175-180. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.018
  248. Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1450-1459. doi:10.1039/b807080f
  249. Valvekens P, Vermoortele F, De Vos D. Metal-organic frameworks as catalysts: The role of metal active sites. *Catal Sci Technol.* 2013;3(6):1435-1445. doi:10.1039/c3cy20813c
  250. Freund R, Canossa S, Cohen SM, et al. 25 Years of Reticular Chemistry. *Angew Chemie - Int Ed.* 2021;60(45):23946-23974. doi:10.1002/anie.202101644
  251. Freund R, Zaremba O, Arnauts G, et al. The Current Status of MOF and COF Applications. *Angew Chemie - Int Ed.* 2021;60(45):23975-24001. doi:10.1002/anie.202106259
  252. Ejsmont A, Andreato J, Lanza A, et al. Applications of reticular diversity in metal-organic frameworks: An ever-evolving state of the art. *Coord Chem Rev.* 2021;430(xxxx):213655. doi:10.1016/j.ccr.2020.213655
  253. Oar-Arteta L, Wezendonk T, Sun X, Kapteijn F, Gascon J. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Mater Chem Front.* 2017;1(9):1709-1745. doi:10.1039/c7qm00007c
  254. Alhumaimess MS. Metal-organic frameworks and their catalytic applications. *J Saudi Chem Soc.* 2020;24(6):461-473. doi:10.1016/j.jscs.2020.04.002
  255. Li D, Xu HQ, Jiao L, Jiang HL. Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *EnergyChem.* 2019;1(1):100005.

doi:10.1016/j.enchem.2019.100005

256. Bavykina A, Kolobov N, Khan IS, Bau JA, Ramirez A, Gascon J. Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem Rev.* 2020;120(16):8468-8535. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00685
257. Liang J, Liang Z, Zou R, Zhao Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Adv Mater.* 2017;29(30):1-21. doi:10.1002/adma.201701139
258. Mondloch JE, Bury W, Fairen-Jimenez D, et al. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework. *J Am Chem Soc.* 2013;135(28):10294-10297. doi:10.1021/ja4050828
259. Pullen S, Roy S, Ott S. [FeFe] Hydrogenase active site model chemistry in a UiO-66 metal-organic framework. *Chem Commun.* 2017;53(37):5227-5230. doi:10.1039/c7cc01620d
260. Liu J, Chen L, Cui H, Zhang J, Zhang L, Su CY. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem Soc Rev.* 2014;43(16):6011-6061. doi:10.1039/c4cs00094c
261. Sarazen ML, Jones CW. MOF-Derived Iron Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation. *J Phys Chem C.* 2018;122(50):28637-28644. doi:10.1021/acs.jpcc.8b08066
262. Wang Y, Suo Y, Ren J, Wang Z, Yuan Z. Spatially isolated cobalt oxide sites derived from MOFs for direct propane dehydrogenation. *J Colloid Interface Sci.* 2021;594(15):113-121. doi:10.1016/j.jcis.2021.03.023
263. Li Z, Peters AW, Platero-Prats AE, et al. Fine-Tuning the Activity of Metal-Organic Framework-Supported Cobalt Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J Am Chem Soc.* 2017;139(42):15251-15258. doi:10.1021/jacs.7b09365
264. Li Z, Peters AW, Bernales V, et al. Metal-Organic Framework Supported Cobalt Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane at Low Temperature. *ACS Cent Sci.* 2017;3(1):31-38. doi:10.1021/acscentsci.6b00290
265. Weiss A, Reimer N, Stock N, Tiemann M, Wagner T. Surface-modified CAU-10 MOF materials as humidity sensors: Impedance spectroscopic study on water uptake. *Phys Chem Chem Phys.* 2015;17(33):21634-21642. doi:10.1039/c5cp01988e
266. Reimer N, Reinsch H, Inge AK, Stock N. New Al-MOFs based on sulfonyldibenzoate ions: A rare example of intralayer porosity. *Inorg Chem.* 2015;54(2):492-501. doi:10.1021/ic502242j
267. Reimer N, Bueken B, Leubner S, et al. Three Series of Sulfo-Functionalized Mixed-Linker CAU-10 Analogues: Sorption Properties, Proton Conductivity, and Catalytic Activity. *Chem - A Eur J.* 2015;21(35):12517-12524. doi:10.1002/chem.201501502
268. Cadiau A, Lee JS, Damasceno Borges D, et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv Mater.* 2015;27(32):4775-4780. doi:10.1002/adma.201502418
269. Wharmby MT, Snoyek M, Rhauderwiek T, Ritter K, Stock N. Group 13 metal carboxylates: Using molecular clusters as hybrid building units in a MIL-53 type framework. *Cryst Growth Des.* 2014;14(10):5310-5317. doi:10.1021/cg501189n
270. Wu T, Prasetya N, Li K. Recent advances in aluminium-based metal-organic frameworks (MOF) and its membrane applications. *J Memb Sci.* 2020;615(July):118493. doi:10.1016/j.memsci.2020.118493
271. Férey G, Latroche M, Serre C, Millange F, Loiseau T, Percheron-Guégan A. Hydrogen

- adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate  $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$  ( $M = Al^{3+}, Cr^{3+}$ ), MIL-53. *Chem Commun.* 2003;3(24):2976-2977. doi:10.1039/b308903g
272. Nguyen HT, Thuy Nguyen LH, Le Hoang Doan T, Tran PH. A mild and efficient method for the synthesis of pyrroles using MIL-53(Al) as a catalyst under solvent-free sonication. *RSC Adv.* 2019;9(16):9093-9098. doi:10.1039/c9ra01071h
273. Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y, Díaz I. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources. *Green Chem.* 2015;17(3):1500-1509. doi:10.1039/c4gc01861c
274. Giovine R, Volkringer C, Trébosc J, et al. NMR crystallography to probe the breathing effect of the MIL-53(Al) metal-organic framework using solid-state NMR measurements of  $^{13}C-^{27}Al$  distances. *Acta Crystallogr Sect C Struct Chem.* 2017;73(3):176-183. doi:10.1107/S2053229616017915
275. Lin S, Kumar Reddy DH, Bediako JK, et al. Effective adsorption of Pd(II), Pt(IV) and Au(III) by Zr(IV)-based metal-organic frameworks from strongly acidic solutions. *J Mater Chem A.* 2017;5(26):13557-13564. doi:10.1039/c7ta02518a





## **Capítulo II**

### *Objetivos y alcance de la tesis*



La presente Tesis Doctoral aborda la necesidad de abogar por un sistema energético e industrial más sostenible y, por tanto, la mejora y optimización de procesos ya existentes. El hidrógeno se considera un vector de energía limpia y uno de los combustibles del futuro mientras que el propileno es una de las materias primas más importantes en la industria química. Por todo ello, una producción más sostenible y económica de estos compuestos es de vital importancia para el futuro inmediato.

En este contexto, la finalidad de este trabajo es el **desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para la producción** de productos de alto valor añadido como son el **hidrógeno y el propileno**. Con estos nuevos desarrollos se pretende optimizar la producción de estos dos compuestos para reducir los costos de producción, el impacto ambiental y aumentar la sostenibilidad de su producción.

En esta investigación, se estudia el reformado de metano con vapor de agua y la deshidrogenación de propano para producir hidrógeno y propileno, respectivamente. En cuanto al proceso de reformado, industrialmente se utilizan catalizadores de Ni debido su bajo coste y sus notables propiedades. Sin embargo, debido a la necesidad de una segunda y tercera etapa de purificación el proceso industrial requiere del estudio de nuevos sistemas catalíticos. Con este propósito, muchos estudios han centrado su atención en el uso de reactores de membrana, con los que se consigue desplazar el equilibrio y obtener mejores rendimientos. Además, con este sistema se consigue separar el hidrógeno con una gran pureza y reducir considerablemente el volumen del proceso. Por otra parte, en el caso del proceso de deshidrogenación de propano los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son unos de los más usados, incluso a nivel industrial debido a sus excelentes propiedades. Aun así, tienen un elevado precio y debido a la desactivación por deposición de coque una vida útil corta. Por tanto, las últimas investigaciones en este campo se han dirigido hacia la adición de diferentes promotores o la modificación o sustitución del soporte.

En este marco, el objetivo principal de cara al **proceso de reformado de metano es realizar un reactor más compacto**, donde se combine la etapa de reacción y de separación. En cuanto al proceso de deshidrogenación, el objetivo que se persigue es **mejorar el proceso utilizando estructuras metal-orgánicas como soporte** que mejoren la dispersión del metal activo **para la preparación de catalizadores de PtSn**.

Para lograr con éxito el objetivo principal de esta tesis, se establecieron los siguientes objetivos generales:

- Actualización continua de las nuevas investigaciones relevantes publicadas a lo largo del periodo de realización de la presente tesis doctoral.
- Diseño, montaje y puesta en marcha de una instalación a escala de laboratorio experimental para el desarrollo de los correspondientes estudios de actividad. Se requiere realizar un trabajo minucioso en el montaje de los reactores, y más en concreto en los reactores de membrana.

Además, para cada parte específica se han de cumplir los siguientes objetivos parciales.

En cuanto a la generación de hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor de agua se distinguen en dos los campos de estudio:

### **Reactor cerámico poroso, RCP**

El objetivo principal es el diseño de una configuración innovadora de reactor catalítico para la producción de hidrógeno, en la cual se emplee un soporte cerámico poroso y se deposite el metal activo dentro de los poros de la estructura. Siendo los objetivos parciales:

- Estudiar el efecto de la adición de diversas capas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  que optimicen la deposición de Pd en el sistema de reacción.
- Determinar el efecto de la capa nanoporosa implementada al reactor y el número de deposiciones de Pd.
- Estudio de la actividad y estabilidad de los sistemas de reacción desarrollados.
- Hallar la manera más eficaz de caracterizar los tubos porosos para poder explicar los resultados de actividad.

### **Diseño conceptual de reactores de membrana**

El objetivo principal es el estudio conceptual de diferentes configuraciones de reactores de membrana para la generación y separación de hidrógeno, donde los objetivos parciales son los siguientes:

- Estudio de la eficiencia de una membrana constituida por un soporte cerámico poroso sobre el cual se ha depositado una capa selectiva a  $\text{H}_2$  de Pd-Ag.
- Estudio de la membrana tipo COM (*catalyst on membrane*) compuesta por una membrana de Pd-Ag sobre la que se incorpora una capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  en la cual se deposita Pd que actúa como catalizador en la propia membrana.

- Diseño y estudio de un nuevo reactor de membrana en el que se incorpora un sistema catalítico basado en un soporte cerámico poroso con deposición de Pd y un capilar de membrana de Pd-Ag en una unidad módulo.

En relación a la producción de propileno mediante la deshidrogenación de propano se van a realizar los siguientes dos estudios:

#### **Catalizadores modificados de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En base al desarrollo de catalizadores PtSn soportados en alúmina, los objetivos parciales establecidos son:

- Estudio de la síntesis de los sistemas catalíticos basados en PtSn mediante el estudio de diversas estrategias de preparación.
- Optimización de los sistemas catalíticos basados en PtSn que permitan obtener una buena actividad en la deshidrogenación de propano y una elevada selectividad hacia propileno mediante la modificación del soporte con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con idea de disminuir la acidez del soporte sin perder actividad y minimizando la formación de subproductos.
- Estudio de la adición de un tercer metal activo como el Zn que presente actividad significativa y sinergia con los dos principales metales activos.

#### **Catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos**

En relación a los catalizadores de PtSn soportados en una estructura metal-orgánica, los objetivos parciales planteados son los siguientes:

- Síntesis y estudio de una estructura metal-orgánica de aluminio como soporte para catalizadores de PtSn para su empleo en la deshidrogenación de propano para mejorar la dispersión del metal y acidez total del catalizador.
- Análisis del dopaje de metales y su distribución en estructuras metal-orgánicas de aluminio activas para la reacción de deshidrogenación de propano.
- Estudio de la actividad catalítica de los sistemas preparados y basados en estructuras metal-orgánicas de aluminio.

El capítulo III está sujeto a  
confidencialidad por la autora

## Capítulo IV sujeto a confidencialidad por la autora





## **Capítulo V**

*Estudio de catalizadores PtSn para la  
deshidrogenación de propano*



## Índice de contenido

1. Catalizadores de PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificados para la deshidrogenación de propano .....	188
1.1. Introducción.....	188
1.2. Resultados y discusión .....	191
1.2.1. Efecto del método de impregnación.....	191
1.2.1.1. Resultados de actividad .....	191
1.2.1.2. Caracterización físico-química de los catalizadores .....	193
1.2.2. Efecto de la modificación del soporte con La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	200
1.2.2.1. Resultados de actividad .....	200
1.2.2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores .....	203
1.2.3. Efecto de la adición Zn como tercer metal.....	209
1.2.3.1. Resultados de actividad .....	209
1.2.3.2. Caracterización físico-química de los catalizadores .....	211
1.3. Conclusiones .....	217
2. Catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos.....	218
2.1. Introducción.....	218
2.2. Resultados y Discusión.....	220
2.2.1. Síntesis y dopaje del MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> .....	221
2.2.2. Comparativa entre el catalizador derivado del MOF y el catalizador convencional .	227
2.2.2.1. Resultados de actividad .....	227
2.2.2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores .....	229
2.3. Conclusiones .....	235
3. Referencias.....	237

## Índice de figuras

Figura 1. Resultados del estudio de la actividad a diferentes temperaturas de reacción cuando se estudia el efecto del método de impregnación de los metales. ....	192
Figura 2. Micrografías e histograma de las partículas de Pt para los catalizadores PtSn <sup>C</sup> y PtSn <sup>S</sup> . ....	193
Figura 3. Micrografías e histograma de las partículas de Pt de los catalizadores PtSnZn <sup>C</sup> y PtSnZn <sup>S</sup> . ....	194
Figura 4. Mapeos METB-EDX de los catalizadores PtSn <sup>C</sup> y PtSn <sup>S</sup> . ....	195
Figura 5. Mapeos METB-EDX de los catalizadores PtSnZn <sup>C</sup> y PtSnZn <sup>S</sup> . ....	196
Figura 6. Espectros XPS del Sn3d <sub>5/2</sub> de catalizadores PtSn <sup>C</sup> vs PtSn <sup>S</sup> y PtSnZn <sup>C</sup> vs PtSnZn <sup>S</sup> . ....	197
Figura 7. Perfiles de los análisis de DTP-NH <sub>3</sub> de los catalizadores PtSn <sup>C</sup> vs PtSn <sup>S</sup> y PtSnZn <sup>C</sup> vs PtSnZn <sup>S</sup> . ....	198
Figura 8. Rendimientos para los catalizadores PtSn <sup>C</sup> vs PtSn <sup>S</sup> y PtSnZn <sup>C</sup> vs PtSnZn <sup>S</sup> . ....	199
Figura 9. Resultados del estudio de la actividad catalítica a diferentes temperaturas de reacción cuando se modifica el soporte con La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	201
Figura 10. Resultados del estudio estabilidad cuando se modifica el soporte con La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ...	202
Figura 11. Mapeo METB-EDX de los catalizadores PtSn/La <sup>S</sup> y PtSnZn/La <sup>S</sup> . ....	204
Figura 12. Espectros XPS del Sn3d <sub>5/2</sub> de los catalizadores PtSn <sup>S</sup> vs PtSn/La <sup>S</sup> y PtSnZn <sup>S</sup> vs PtSnZn/La <sup>S</sup> . ....	205
Figura 13. Mapeo METB-EDX (Al y Sn) de los catalizadores PtSn <sup>S</sup> y PtSn/La <sup>S</sup> . ....	206
Figura 14. Perfiles de los análisis de DTP-NH <sub>3</sub> de los catalizadores PtSn <sup>S</sup> vs PtSn/La <sup>S</sup> y PtSnZn <sup>S</sup> vs PtSnZn/La <sup>S</sup> . ....	207
Figura 15. Curvas TGA para los catalizadores usados (Ensayos de estabilidad). ....	208
Figura 16. Mapeos METB de los catalizadores PtSnZn <sup>S</sup> y PtSnZn/La <sup>S</sup> después de los ensayos de estabilidad. ....	209
Figura 17. Resultados del estudio de temperatura y estabilidad cuando se adiciona Zn como tercer metal. ....	210
Figura 18. Micrografías MET e histograma de las partículas de Pt de los catalizadores PtSn <sup>S</sup> y PtSnZn <sup>S</sup> . ....	212
Figura 19. Micrografías TEM e histograma de las partículas de Pt de los catalizadores PtSn/La <sup>S</sup> y PtSnZn/La <sup>S</sup> . ....	213
Figura 20. Espectros XPS del Sn3d <sub>5/2</sub> de los catalizadores PtSn <sup>C</sup> vs PtSnZn <sup>C</sup> , PtSn <sup>S</sup> vs PtSnZn <sup>S</sup> y PtSn/La <sup>S</sup> vs PtSnZn/La <sup>S</sup> . ....	215
Figura 21. Perfiles de los análisis de DTP-NH <sub>3</sub> de los catalizadores PtSn <sup>C</sup> vs PtSnZn <sup>C</sup> , PtSn <sup>S</sup> vs PtSnZn <sup>S</sup> y PtSn/La <sup>S</sup> vs PtSnZn/La <sup>S</sup> . ....	216

Figura 22. Patrones de difracción del material sintetizado (as), lavado y activado (lt), dopado con PtSn (PtSn) y calcinado a 650 °C. ....	221
Figura 23. Ajuste del perfil completo de los patrones de difracción de (a) MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -as y (c) MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -LT. Ajustes puntuales del perfil de los dos primeros máximos de difracción para (b) MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -as y (d) MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -LT. ....	223
Figura 24. Ajustes puntuales del perfil de los dos primeros máximos de difracción para el MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -PtSn. ....	224
Figura 25. Perfil de adsorción obtenido para el Pt y Sn. ....	225
Figura 26. Micrografías MET del MOF MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> y del catalizador PtSn/MOF. ....	226
Figura 27. Mapeo METB-EDX del catalizador PtSn/MOF. ....	227
Figura 28. Resultados del estudio de temperatura. ....	228
Figura 29. Resultados del estudio de estabilidad. ....	229
Figura 30. Espectros XPS del Sn3d <sub>5/2</sub> de los catalizadores PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y PtSn/MOF. ....	230
Figura 31. Mapeo METB-EDX del catalizador PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y PtSn/MOF. ....	232
Figura 32. Perfiles de los análisis de DTP-NH <sub>3</sub> de los catalizadores PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y PtSn/MOF. ....	233
Figura 33. Curvas TGA de los catalizadores usados (Estudio de la temperatura y de estabilidad). ....	234
Figura 34. Micrografías METB antes y después de los ensayos de estabilidad. ....	235

## Índice de tablas

Tabla 1. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con La y Zn revisados en el estado del arte. .....	190
Tabla 2. Resultados de conversión y selectividad inicial y final y parámetro de desactivación ( $k_d$ ). .....	203
Tabla 3. Sistema cristalino, grupo espacial y parámetros de celda para las muestras MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -as y MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -lt .....	222
Tabla 4. Resultados de conversión (X) y selectividad (S) inicial y final y parámetro de desactivación ( $k_d$ ). .....	229
Tabla 5. Contenido de carbón (%) obtenido de los análisis TGA. ....	234

A día de hoy, los compuestos de alto valor añadido han cobrado gran importancia en el sector industrial, debido a la situación climática actual y a la necesidad de un cambio energético. Por ello, se ha incrementado la demanda de estos compuestos, así como la necesidad de mejorar su producción, siendo uno de ellos el propileno, objeto de estudio en esta tesis. Por lo que en el presente capítulo se recogen los resultados obtenidos en relación a las dos ramas de estudio desarrolladas entorno a la mejora de los catalizadores PtSn para la deshidrogenación de propileno, PDH.

El primero de los estudios realizados se centra en evaluar el efecto que tiene el método de impregnación de los metales, la modificación del soporte y la adición de un tercer metal en las propiedades del catalizador de PtSn soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por consiguiente en los resultados de actividad catalítica. Mientras que, en el segundo estudio, se centra en sintetizar una estructura metal-orgánica (MOF) y doparla con Pt y Sn para generar un catalizador a partir de una estructura MOF y, por último, probar su actividad catalítica para la producción de propileno.

## 1. Catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados para la deshidrogenación de propano

El presente apartado, se centra en el estudio de la mejora de los catalizadores de PtSn soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la obtención de propileno a partir de la reacción de PDH. Para ello, se estudió el efecto del método de impregnación, la modificación del soporte con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la adición del Zn como tercer metal.

Los resultados de actividad y caracterización muestran la gran influencia del método de preparación y la adición de un tercer metal sobre la actividad del catalizador. Además, la modificación del soporte con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta en una clara mejora de la selectividad hacia propileno.

### 1.1. Introducción

En la revisión del estado del arte correspondiente al *Capítulo I. Introducción y Estado del Arte* de la presente tesis doctoral se describen los principales sistemas catalíticos empleados para la reacción de deshidrogenación de propano, PDH. De este modo, se concluye que los catalizadores basados en PtSn son uno de los más utilizados debido a su elevada actividad y selectividad hacia las olefinas<sup>1,2</sup>. Asimismo, tienen gran interés dado que se utilizan industrialmente en el proceso denominado Catofin<sup>3,4</sup>. Sin embargo, su principal desventaja es la desactivación que sufren debido a la deposición de coque y la sinterización de las partículas de Pt<sup>5</sup>. Por ello, los últimos estudios sobre este tipo de catalizadores se centran en la mejora de la actividad catalítica y, en evitar la desactivación del catalizador por medio de diversas estrategias como son la co-alimentación, la modificación del soporte y el uso de diferentes promotores<sup>6</sup>.

En relación a la preparación de los catalizadores el método utilizado para su preparación influye en la interacción entre los metales y el soporte, que determina el comportamiento catalítico del catalizador. Asimismo, el método de deposición de los metales cobra gran importancia dado que puede afectar a la dispersión y el tamaño del metal activo<sup>7</sup>.

Por otra parte, según la literatura el principal rol del La es estabilizar la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a que con la adición de lantano se consigue obstaculizar la sinterización y la pérdida de área superficial del material. Algunos autores<sup>8</sup> han observado que la inserción de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz cristalina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabiliza térmicamente este material. Asimismo, el La no solo puede mejorar la dispersión del Pt sino que también puede reducir la temperatura de reducción de las especies de Pt<sup>9,10</sup>. Además de, incrementar la densidad electrónica de los átomos de Pt, lo cual es beneficioso para la reducción de las especies de Pt<sup>10,11</sup>, así como reducir la acidez del



catalizador lo que conlleva una menor deposición de coque en el soporte debido a que se disminuyen las reacciones secundarias<sup>12</sup>.

Por último, se estudia la adición de Zn como promotor en los catalizadores de PtSn. Este metal puede incrementar la densidad electrónica del Pt suprimiendo así la formación de coque<sup>13-15</sup>, mejorar la dispersión del Pt y la interacción metal-soporte haciéndola más fuerte, lo que puede retardar la aglomeración de las partículas de Pt <sup>16</sup>.

En la Tabla 1 se recogen dentro de los últimos estudios, los más relevantes para la presente tesis en la cual se estudia la modificación de los catalizadores basados en PtSn.

Con el objetivo de mejorar los catalizadores de PtSn se lleva a cabo el estudio simultáneo de los siguientes tres efectos: el método de impregnación, la modificación del soporte introduciendo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por último la adición de Zn como tercer metal.

Por tanto, para realizar el estudio de los efectos previamente descritos se preparan un total de seis catalizadores recogidos en el apartado 1.3. *Catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la PDH* del Capítulo III. *Metodología experimental*, donde el contenido metálico de los catalizadores es de 0.5%, 0.9% y 0.5% de Pt, Sn y Zn respectivamente.

Para llevar a cabo el estudio de la actividad en la reacción de PDH se realizan dos tipos de ensayos. Una primera batería de ensayos donde se estudia la evolución del catalizador con la temperatura de reacción. Para ello, se ensaya el catalizador a 550 °C, 600 °C, 625 °C y 650°C a presión atmosférica. Se alimenta una mezcla total de 150 mL<sub>N</sub>/min de propano e hidrógeno, con una ratio H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> de 1.25<sup>17,18</sup>, con el objetivo de minimizar la desactivación del catalizador por deposición de coque. Para cada temperatura se realiza una hora de ensayo y se analiza la corriente de gases de los productos formados cada 10 minutos.

En el segundo grupo de ensayos se realizan ensayos de estabilidad, de larga duración con el objetivo de ver la tendencia de la actividad, ya que estos catalizadores son propensos a la desactivación por deposición de coque. Para ello, se elige 600 °C como temperatura de ensayo y las mismas condiciones de alimentación que para los ensayos anteriores. Los ensayos de estabilidad tienen una duración de 18 horas y se analiza muestra cada 30 minutos. Debido a la duración del ensayo, éste se realiza en dos días.

Tabla 1. Tabla-resumen de los catalizadores PtSn con La y Zn revisados en el estado del arte.

Catalizador	Información del catalizador				Condiciones de operación									Ref.
	Metal (%peso)	Método prep	T <sub>cal</sub> (°C)	T <sub>red</sub> (°C)	Reacción	Masa (g)	T (°C)	Ratio H <sub>2</sub> /HC	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Flujo total (mL/min)	X (%)	S (%)	k <sub>d</sub> (h <sup>-1</sup> )	
PtSnNa/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 1 Sn 1 Na 1 La	Imp. secuencial (Na-SnPt-La)	500 (4h)	500 (8h)	PDH	2	590	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 0.25	3	-	41.1-36	96.2-98.5	0.037	11
Pt-Sn/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6 Pt 1 Sn 2.2 La	Co-impreg.	600 (4h)	500 (10h)	PDH	5	600	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	80	47.8-34.3	84.6	0.042	12
PtSnKZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.71 Sn 0.65 K 0.3-0.5-0.7 Zn	Imp. secuencial	550 (2h)	-	PDH	-	620	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 0.85	2	-	44-37	86.9-85.7	0.029	13
PtSnKZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 Pt 0.5 Sn 0.8 K 0.4 Zn	Imp. secuencial	550 (4h)	500 (8h)	i-BDH	-	590	H <sub>2</sub> /iC <sub>4</sub> =2	3000*	-	37.2-34.1	97.2-98.6	0.023	14
PtSnZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 Pt 1 Sn 0.5 Zn	Imp. secuencial (Zn-Sn-Pt)	550 (4h)	570 (3h)	n-BDH	0.5	550	H <sub>2</sub> /n-C <sub>4</sub> =1	-	-	76.0-59.1	85	0.131	16
PtSn-La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.9 Sn 1.1 La	Imp. secuencial (Sn-Pt-La)	500 (4h)	500 (6h)	i-BDH	0.5	590	H <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> = 2/1	-	15	54.2-49.4	91.5-95.0	0.052	19
PtSnZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 Pt 0.9 Sn 0.5 Zn	Imp. secuencial (Zn-Sn-Pt)	500 (4h)	576 (2.5h)	PDH	0.3	576	H <sub>2</sub> /Ar/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =1/5/1	3800*	-	42.5-40.3	98-99	0.036	20

\*GHSV (h<sup>-1</sup>)

## 1.2. Resultados y discusión

A continuación, se muestran los resultados de actividad y caracterización físico-química obtenidos para los distintos catalizadores estudiados en el presente capítulo. La caracterización de los catalizadores se lleva a cabo con el objetivo de ayudar a justificar los resultados de actividad obtenidos. La presentación y discusión de los resultados se divide en tres apartados principales donde se evalúa por separado los diferentes efectos anteriormente comentados: 1) Efecto del método de impregnación, 2) Efecto de la modificación del soporte con  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 3) Efecto de la adición Zn como tercer metal.

En el *Anexo II* (A<sup>II</sup>) de la presente memoria se recogen los resultados de los análisis de caracterización de todos los catalizadores estudiados en este capítulo. Por lo que, en este capítulo solo se hace referencia a aquella caracterización que ayude a entender y justificar los resultados de actividad de cada apartado.

### 1.2.1. Efecto del método de impregnación

En este apartado se procede al estudio del efecto del método de preparación de los catalizadores atendiendo a cómo adicionar los metales al soporte, bien sea por co-impregnación (abreviado como C) o por impregnación secuencial (abreviado como S). Por tanto, se preparan dos parejas de catalizadores, bimetálicos ( $\text{PtSn}^{\text{C}}$  vs  $\text{PtSn}^{\text{S}}$ ) y trimetálicos ( $\text{PtSnZn}^{\text{C}}$  vs  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$ ), donde la diferencia entre los catalizadores de la misma pareja es el método de impregnación. Este grupo de catalizadores se sintetiza siguiendo el protocolo de síntesis descrito en el apartado 1.3. *Catalizadores PtSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la PDH del Capítulo III.*

#### 1.2.1.1. Resultados de actividad

En relación a los resultados de actividad que se recogen en la Figura 1, se observa que aquellos catalizadores preparados por impregnación secuencial, tienen mejores conversiones de propano que los preparados por co-impregnación. La diferencia de las conversiones es más significativa en los catalizadores bimetálicos a 600 °C y 625 °C. Cabe destacar que en el caso de los catalizadores bimetálicos a 600 °C se duplica la conversión de propano, de un 12.5% en el catalizador  $\text{PtSn}^{\text{C}}$  a un 24.9% con el  $\text{PtSn}^{\text{S}}$ . Por otra parte, los catalizadores secuencialmente impregnados muestran resultados más cercanos al equilibrio en comparación con los co-impregnados, donde destaca el valor del catalizador trimetálico ( $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$ ) a baja temperatura (550 °C).

En cuanto a la selectividad, ya sea en los catalizadores bimetálicos ( $\text{PtSn}^{\text{C}}$  vs  $\text{PtSn}^{\text{S}}$ ) como en los trimetálicos ( $\text{PtSnZn}^{\text{C}}$  vs  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$ ), se observa una peor selectividad hacia propileno con los catalizadores impregnados secuencialmente, siendo la diferencia mayor, a medida que se

eleva la temperatura de reacción. A 650 °C las selectividades de los catalizadores PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup> caen hasta valores de 95.8% y 93.8%, respectivamente (Tabla 1A<sup>II</sup>).

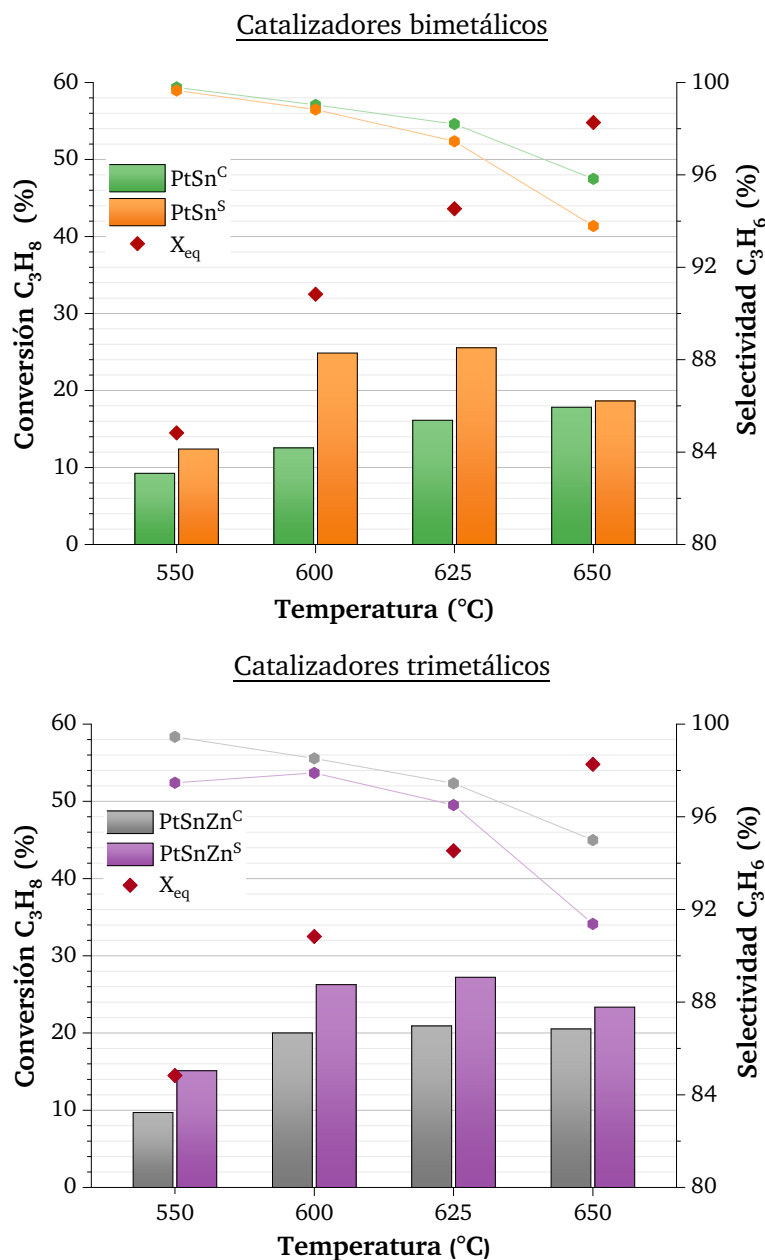


Figura 1. Resultados del estudio de la actividad a diferentes temperaturas de reacción cuando se estudia el efecto del método de impregnación de los metales.

En cuanto a los compuestos minoritarios, en la Tabla 1A<sup>II</sup> se recogen las selectividades obtenidas para el metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). A la temperatura de estudio más elevada (650 °C), se aprecia que los catalizadores secuencialmente impregnados muestran mayor selectividad hacia metano, con unos valores de un 3.0% y 3.9% para los catalizadores PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup>, respectivamente. Mientras que, en el caso de los catalizadores

co-impregnados PtSn<sup>C</sup> y PtSnZn<sup>C</sup> la selectividad a etano es mayor, del 2.3% y 2.7% respectivamente.

### 1.2.1.2. Caracterización físico-química de los catalizadores

Los catalizadores estudiados en este apartado muestran un contenido de Pt similar, mientras que el contenido de Sn y Zn es ligeramente menor en los catalizadores co-impregnados, tal y como se muestra en la Tabla 3A<sup>II</sup> del Anexo II. La mejora en la actividad de los catalizadores impregnados de manera secuencial puede ser debida principalmente a la mejor dispersión del Pt (Tabla 3A<sup>II</sup>). En el catalizador bimetalico secuencialmente impregnado la dispersión de Pt es 4 veces mayor (24.7% dispersión Pt) que en el co-impregnado (6.7% dispersión Pt) y casi 5 veces mayor que en los catalizadores trimetalicos (PtSnZn<sup>C</sup> = 7.7% dispersión Pt vs. PtSnZn<sup>S</sup> = 37.4% dispersión Pt), según la medida de quimisorción de CO obtenida. Por tanto, la mayor actividad obtenida para los catalizadores secuencialmente impregnados puede deberse a la mejora en la dispersión del Pt.

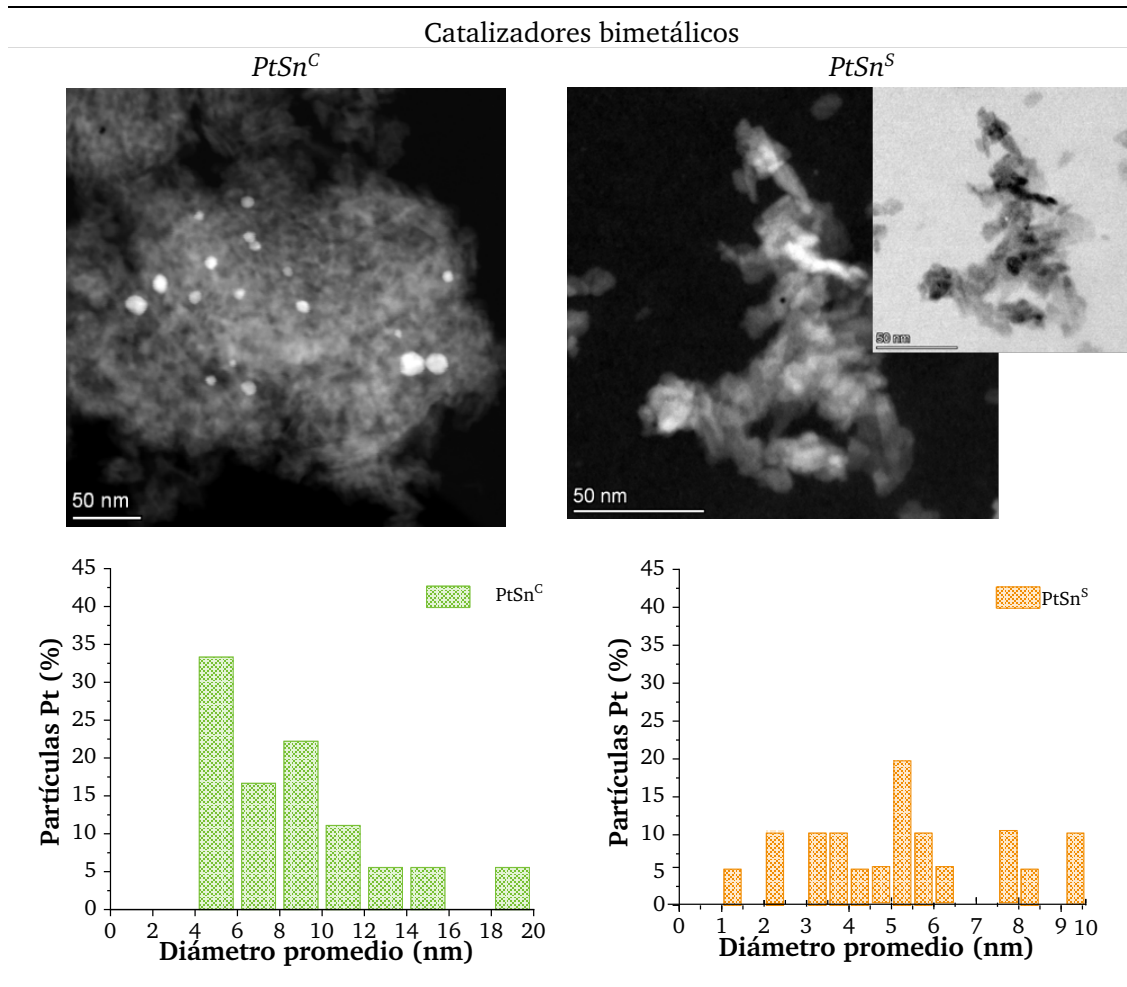


Figura 2. Micrografías e histograma de las partículas de Pt para los catalizadores PtSn<sup>C</sup> y PtSn<sup>S</sup>.

Esto concuerda con las micrografías MET realizadas, donde se aprecia claramente que en los catalizadores co-impregnados (PtSn<sup>C</sup> y PtSnZn<sup>C</sup>), se encuentran partículas de Pt de mayor tamaño en comparación con los catalizadores secuencialmente impregnados (Figura 2 y

Figura 3). En los catalizadores PtSn<sup>C</sup> y PtSnZn<sup>C</sup> el diámetro medio es de 8.71 nm y 13.7 nm respectivamente, mientras que en los catalizadores secuencialmente impregnados (PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup>) las partículas de Pt no superan los 10 y 7 nm de diámetro para los catalizadores bimetalicos y trimetalicos, respectivamente.

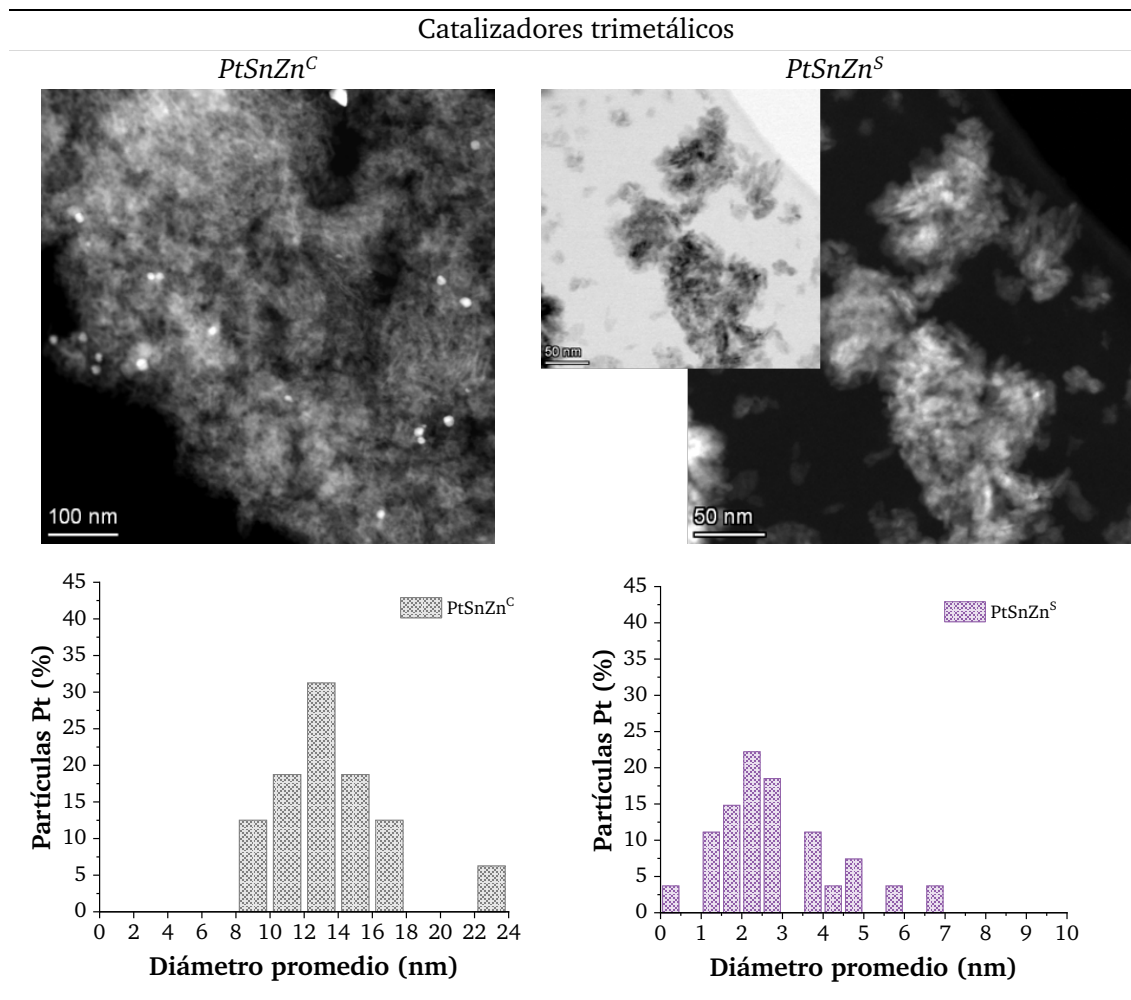


Figura 3. Micrograñas e histograma de las partículas de Pt de los catalizadores PtSnZn<sup>C</sup> y PtSnZn<sup>S</sup>.

Además, tal y como muestran los mapeos METB-EDX recogidos en la Figura 4 y Figura 5, en el caso de los catalizadores co-impregnados el Pt está distribuido de manera menos homogénea y se observa que las partículas de Pt de mayor tamaño quedan tapadas parcialmente por el Sn.

La introducción de metales en el soporte conlleva una disminución del área superficial lo que resulta en el bloqueo de los poros de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal y como se muestra en la Tabla 3A<sup>II</sup>. El catalizador bimetalico secuencialmente impregnado muestra un área superficial superior al co-impregnado. Este fenómeno puede deberse al hecho de que cuando se prepara el catalizador por co-impregnación en la solución de impregnación se puede dar una reacción entre los precursores metálicos, lo que puede originar una mayor concentración del complejo PtSn o una interacción diferente entre los precursores metálicos y el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>21</sup>. Sin

embargo, en los catalizadores trimetálicos las propiedades texturales que presentan son un área superficial mayor y un tamaño de poro mejor cuando el catalizador está preparado por co-impregnación.

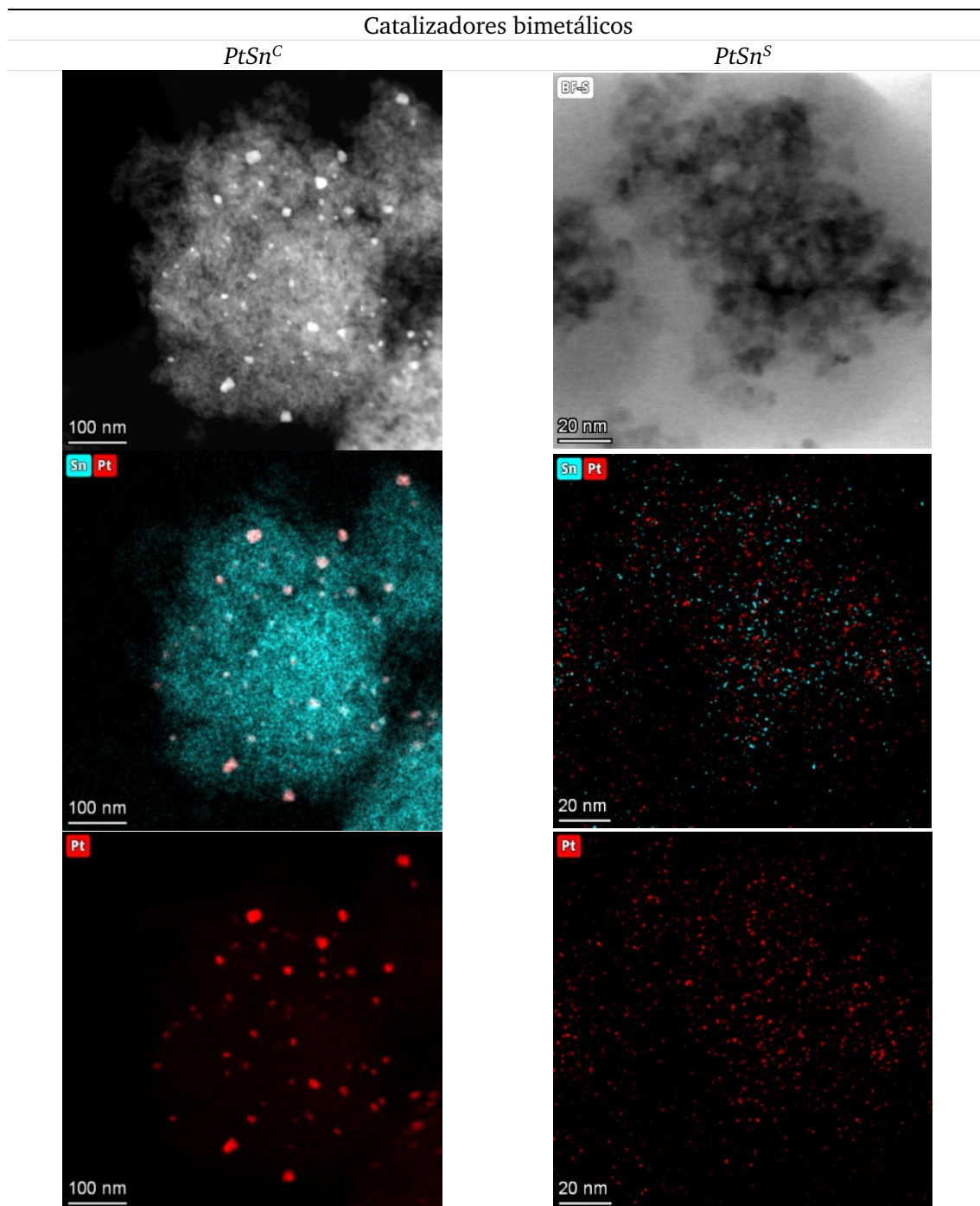


Figura 4. Mapeos METB-EDX de los catalizadores  $PtSn^C$  y  $PtSn^S$ .



## Catalizadores trimetálicos

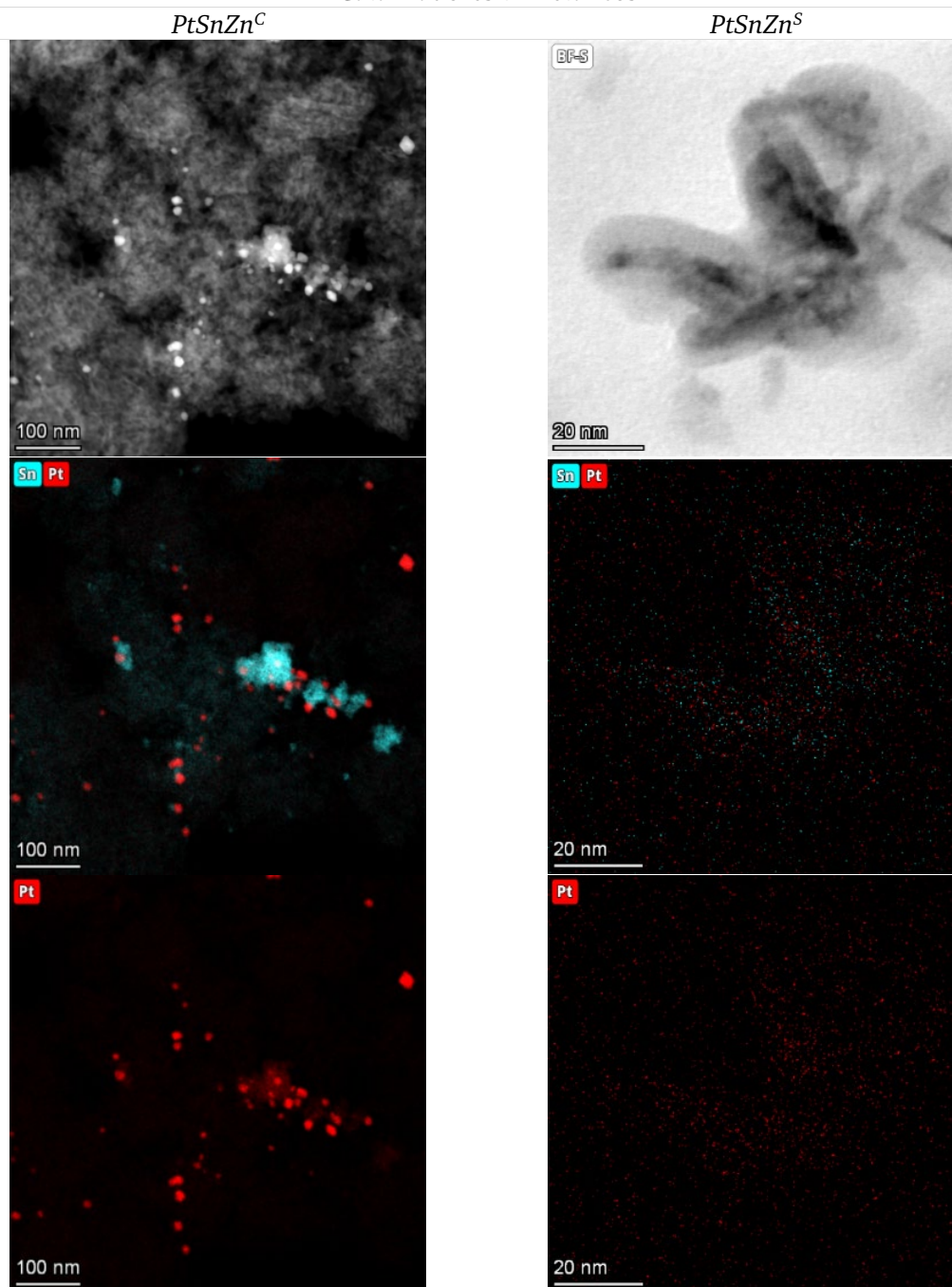


Figura 5. Mapeos METB-EDX de los catalizadores  $PtSnZn^C$  y  $PtSnZn^S$ .

La composición y el estado químico de la superficie del catalizador se estudia por mediación de la técnica de XPS. En la Tabla 4A<sup>II</sup> se recogen los resultados correspondientes a esta técnica para todos los catalizadores. En el caso del Sn, el espectro de Sn 3d<sub>5/2</sub> se deconvoluciona obteniendo dos picos. El primer pico se encuentra a una energía de ligadura entorno a 484.4 - 485.6 eV y corresponde a las especies de Sn reducido (Sn metálico, Sn<sup>0</sup>) o aleado (PtSn<sub>x</sub>), mientras que el segundo pico se encuentra entorno a los 486.8 - 487.4 eV y se atribuye a las especies oxidadas del Sn (Sn<sup>+2</sup> y Sn<sup>+4</sup>). De acuerdo con la literatura, es imposible discriminar entre las especies Sn<sup>+2</sup> y Sn<sup>+4</sup> ya que sus energías de ligadura son muy similares<sup>11,19,22</sup>. Tal y



como se observa, el método de impregnación no parece afectar al estado químico del Sn superficial, dado que los valores obtenidos de cada una de las especies de Sn son muy similares en los catalizadores co-impregnados y secuencialmente impregnados. En los catalizadores bimetálicos, PtSn<sup>C</sup> y PtSn<sup>S</sup>, las especies oxidadas (Sn<sup>+2</sup> y Sn<sup>+4</sup>) representan el 59.8% y 61.1%, respectivamente. Mientras que en el caso de los catalizadores trimetálicos este valor se incrementa hasta un 68.8% y 68.9% en los catalizadores PtSnZn<sup>C</sup> y PtSnZn<sup>S</sup>, respectivamente (Tabla 4A<sup>II</sup>). Sin embargo, cuando el catalizador se prepara por co-impregnación la señal de los espectros es más intensa, tal y como se puede observar en la Figura 6. Este hecho, puede indicar una mayor relación atómica Sn/Pt, presumiblemente debido al orden de impregnación, con lo que hay un enriquecimiento en Sn superficial y puede conllevar que las partículas de Pt queden tapadas por el Sn<sup>23</sup>. Asimismo, como se muestra en la Tabla 4A<sup>II</sup>, la relación atómica Sn/Al disminuye cuando se impregnan los metales de manera secuencial en el catalizador. Esto a su vez puede indicar una peor dispersión del Sn en el soporte<sup>24</sup>.

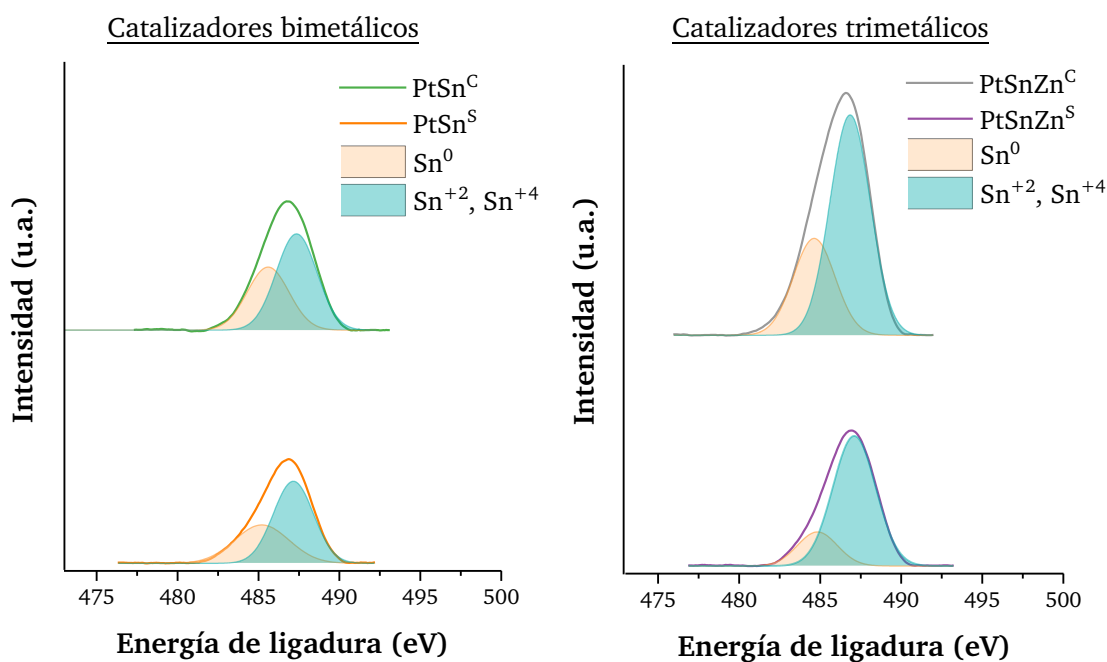


Figura 6. Espectros XPS del Sn3d<sub>5/2</sub> de catalizadores PtSn<sup>C</sup> vs PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>C</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>.

En relación con la acidez de los catalizadores, este parámetro está ligado al rendimiento del proceso de deshidrogenación, como se verá posteriormente. Los resultados obtenidos del tratamiento de las curvas del análisis de acidez se recogen en la Tabla 5A<sup>II</sup>, donde se muestra la acidez total de cada catalizador, el área y la temperatura máxima correspondiente a cada pico de desorción. El análisis semi-cuantitativo de la distribución de los centros ácidos muestra tres picos de desorción correspondientes a la acidez débil, media y fuerte. En cuanto a la acidez total del catalizador, ésta no se ve afectada por el método de impregnación. Asimismo, la fracción de los centros ácidos fuertes también es similar tanto para los catalizadores

bimetálicos como trimetálicos. Sin embargo, como se observa en la Figura 7, la temperatura máxima de los centros de acidez fuerte se desplaza a temperaturas más elevadas, de 326.5 °C a 338.7 °C y de 339.3 °C a 341.8 °C en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos respectivamente, para los catalizadores impregnados secuencialmente, lo que indica una mayor fuerza de estos centros. Según estudios previos<sup>25,26</sup>, el desplazamiento del pico asociado a la acidez fuerte hacia temperaturas más elevadas indica una mayor fuerza de este tipo de centros ácidos lo que promueve las reacciones secundarias causantes de la desactivación de los catalizadores.

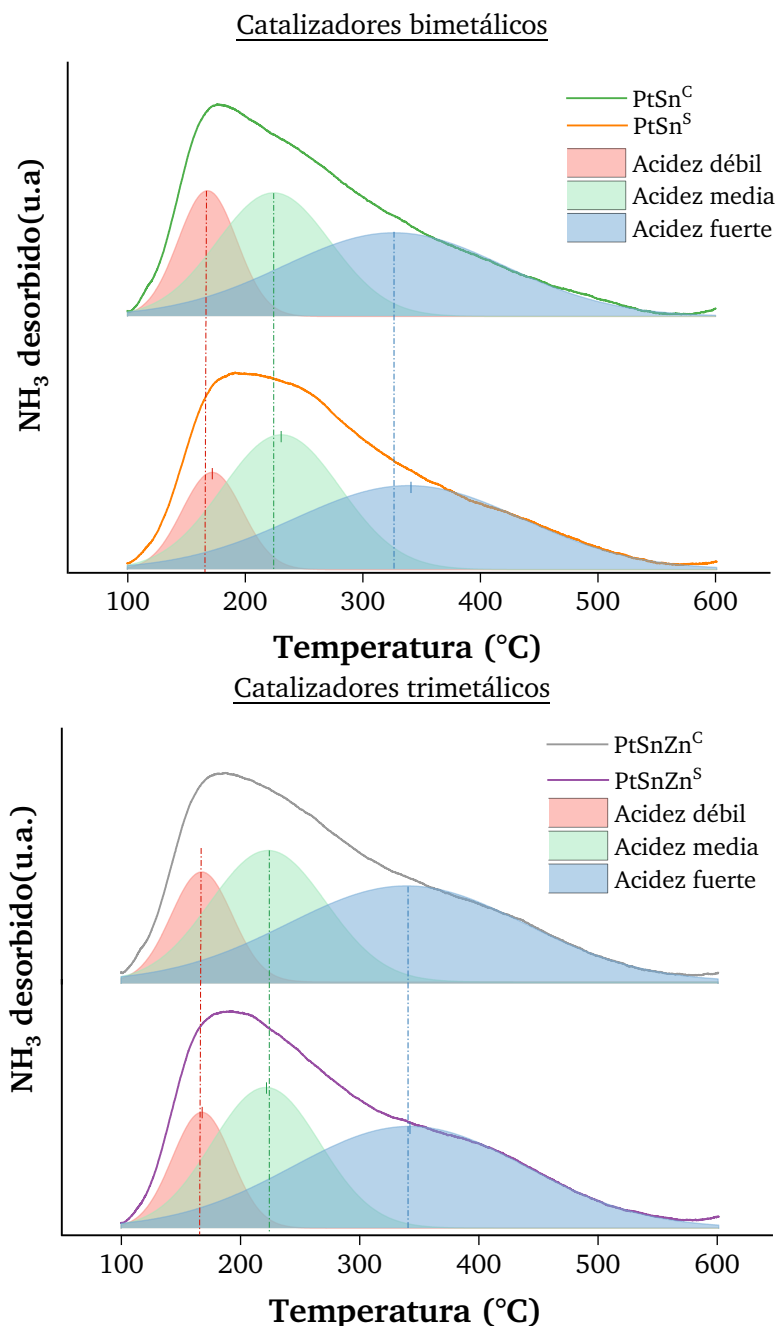


Figura 7. Perfiles de los análisis de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores PtSn<sup>C</sup> vs PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>C</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>.

En la Figura 1A<sup>II</sup> se recogen las curvas termogavimétricas de los catalizadores tras el estudio de la temperatura de reacción. De las curvas TGA se identifican dos picos. El primero de ellos se da entorno a los 100 °C y corresponde a la eliminación del agua, mientras que el segundo pico ( $400 < T < 600$  °C) es debido a la combustión del coque depositado en el metal activo y el soporte del catalizador<sup>13</sup>. Tal y como observa en los gráficos a, b, c y d de la Figura 1A<sup>II</sup> los catalizadores secuencialmente impregnados (c) PtSn<sup>S</sup> y (d) PtSnZn<sup>S</sup> muestran una pérdida de peso más acusada a partir de los 300 °C. Por ello, los catalizadores secuencialmente impregnados (PtSn<sup>S</sup> = 5.78% y PtSnZn<sup>S</sup> = 5.71%) muestran un mayor contenido de carbón que los catalizadores co-impregnados (PtSn<sup>C</sup> = 2.97% y PtSnZn<sup>C</sup> = 1.96%) debida a la deposición de carbón en el catalizador<sup>27,28</sup>. El mayor contenido de carbón observado en los catalizadores secuencialmente impregnados concuerda con una menor selectividad hacia propileno<sup>29</sup>, que se corresponde con lo observado hasta el momento en los ensayos de actividad. De manera que, aunque los catalizadores preparados por co-impregnación presentan valores menores de conversión su selectividad es mayor, pero tal y como puede observarse en la Figura 8 el rendimiento es inferior. Por tanto, aunque la selectividad obtenida para los catalizadores impregnados secuencialmente es algo inferior su conversión y rendimiento es mayor.

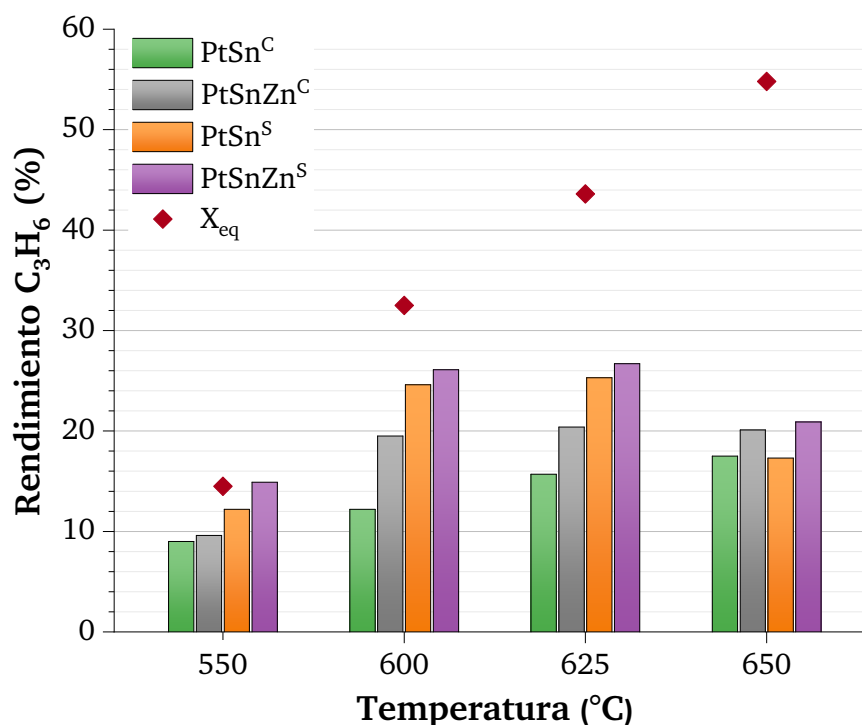


Figura 8. Rendimientos para los catalizadores PtSn<sup>C</sup> vs PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>C</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>.

### 1.2.2. Efecto de la modificación del soporte con $\text{La}_2\text{O}_3$

Para realizar el estudio de la modificación del soporte con  $\text{La}_2\text{O}_3$  se preparan catalizadores bimetálicos y trimetálicos impregnados secuencialmente siguiendo el protocolo de preparación incluido en el apartado *Síntesis de catalizadores con modificación en el soporte* del *Capítulo III*. Por tanto, en esta sección se comparan otras dos parejas de catalizadores, la bimetálica:  $\text{PtSn}^{\text{S}}$  vs  $\text{PtSn/La}^{\text{S}}$  y la trimetálica:  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$  vs  $\text{PtSnZn/La}^{\text{S}}$ .

#### 1.2.2.1. Resultados de actividad

Al evaluar la actividad catalítica (Figura 9) se observa que en ambos pares de catalizadores la modificación del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con La, no mejora la conversión de propano. Aun así, la selectividad hacia el producto deseado, propileno, disminuye ligeramente a medida que se eleva la temperatura en ambos casos. Es decir, no se observa que se dé un craqueo térmico significativo debido al incremento de la temperatura de reacción. En el caso de los catalizadores sin la modificación del soporte, a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la temperatura más alta de reacción, la selectividad cae hasta los 93.4% y 91.4% para los catalizadores bimetálicos ( $\text{PtSn}^{\text{S}}$ ) y trimetálicos ( $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$ ) respectivamente. Por el contrario, en los catalizadores homólogos que contienen La ( $\text{PtSn/La}^{\text{S}}$  y  $\text{PtSnZn/La}^{\text{S}}$ ), la selectividad hacia propileno obtenida es superior, entorno al 96% en ambos catalizadores.

En los catalizadores bimetálicos se observa una diferencia pequeña en la conversión para los ensayos de actividad realizados a diferentes temperaturas, y evaluando esta actividad tras una hora de reacción, se observa una mayor actividad para los catalizadores bimetálicos sin promotor de La. Sin embargo, en los ensayo de estabilidad se observa que a lo largo de todo el ensayo, la curva de conversión presenta prácticamente el mismo valor en ambos casos (Figura 10). Por otro lado, en el caso de los catalizadores trimetálicos no ocurre lo mismo, la tendencia que se observa en la primera batería de ensayos (estudio de la temperatura) se mantiene en los ensayos de estabilidad, donde se aprecia claramente una mejor conversión en el catalizador que no tiene la modificación del soporte. El catalizador  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$  muestra una conversión inicial y final del 26.0% y 14.3% mientras que para el catalizador  $\text{PtSnZn/La}^{\text{S}}$  estos valores están en un 20.9% y 11.8% (Tabla 2A<sup>II</sup>). Además, los valores de conversión iniciales del catalizador  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$  son muy cercanos a la conversión de equilibrio (32.5%).

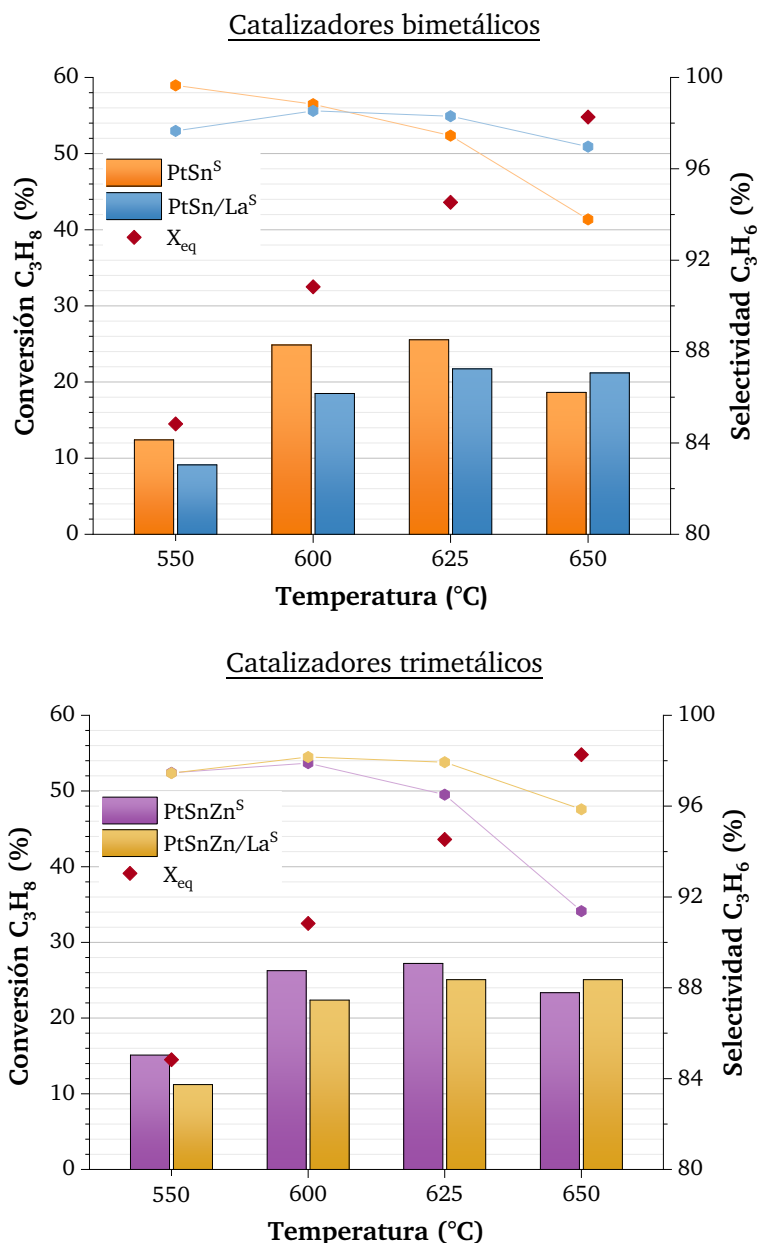


Figura 9. Resultados del estudio de la actividad catalítica a diferentes temperaturas de reacción cuando se modifica el soporte con  $La_2O_3$ .

En relación a la selectividad hacia propileno tras las 18 horas de reacción se observa claramente que aquellos catalizadores con La mantienen una selectividad constante a lo largo de todo el ensayo (entorno al 98% aproximadamente). Mientras que, los catalizadores que no tienen La van perdiendo selectividad hacia el producto deseado, obteniendo selectividades entorno al 96% en ambos catalizadores (PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>). En el caso del catalizador bimetálico (PtSn<sup>S</sup>), hasta los 600 min de reacción parece que la selectividad se mantiene constante, tras lo cual empieza a decaer. En el caso del catalizador trimetálico (PtSnZn<sup>S</sup>) la caída de la selectividad hacia propileno se da antes, entorno a los 400 min de reacción. Al

evaluar la selectividad hacia los compuestos minoritarios ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) se observa que la concentración de cada uno de ellos es muy similar en ambos catalizadores (Tabla 2A<sup>II</sup>).

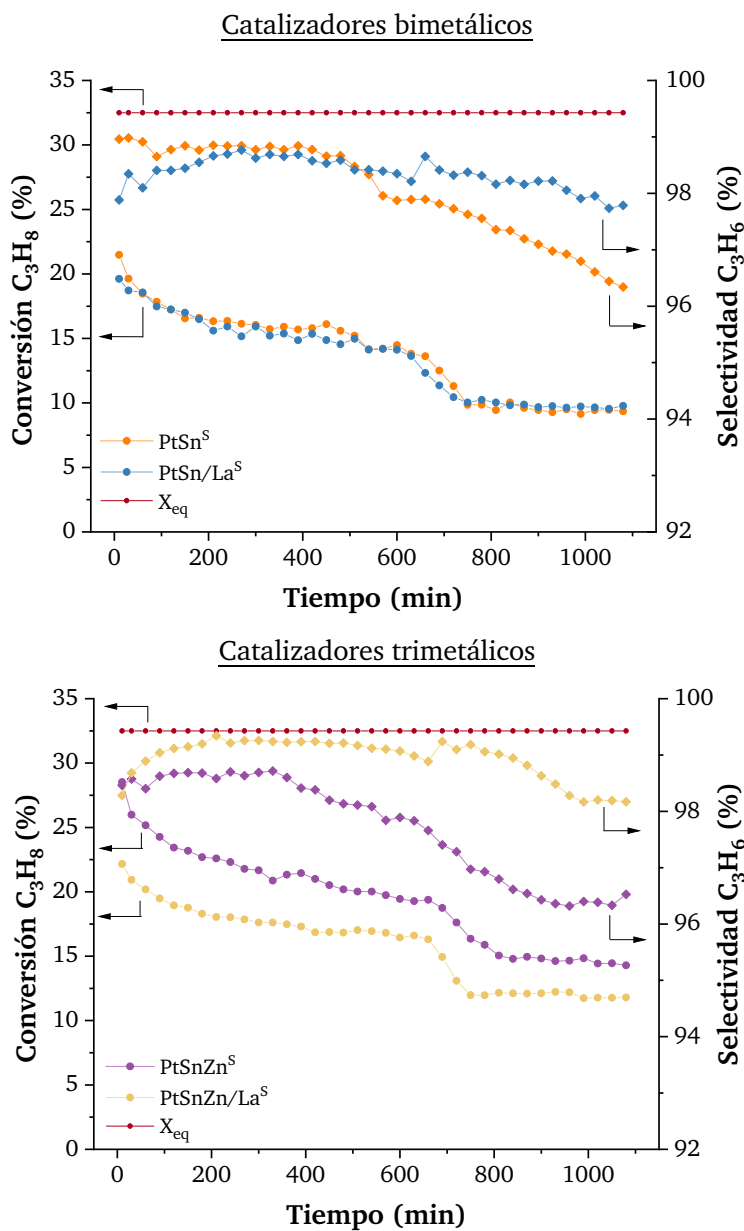


Figura 10. Resultados del estudio estabilidad cuando se modifica el soporte con  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Al considerar la constante de desactivación ( $k_d$ ) obtenida de los ensayos de estabilidad, se observa que los catalizadores que tienen La son más estables, siendo mayor la diferencia en el caso de los catalizadores bimetálicos. Estos valores concuerdan con los resultados obtenidos de selectividad, donde se aprecia que la adición de La al soporte inhibe las reacciones secundarias. Es necesario señalar que el catalizador más estable es el  $\text{PtSnZn/La}^S$ , el cual tiene una  $k_d$  de  $0.042 \text{ h}^{-1}$ . Por tanto, hay una clara mejoría en la selectividad de los catalizadores cuando se modifica el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con La.

Tabla 2. Resultados de conversión y selectividad inicial y final y parámetro de desactivación ( $k_d$ ).

Catalizador	$X_i$ (%) <sup>*</sup>	$X_f$ (%)	$S_i$ (%) <sup>*</sup>	$S_f$ (%)	$k_d$ (h <sup>-1</sup> )
PtSn <sup>S</sup>	21.5	9.4	99.0	96.3	0.055
PtSn/La <sup>S</sup>	19.6	9.8	98.3	97.8	0.049
PtSnZn <sup>S</sup>	28.5	14.3	98.6	96.5	0.046
PtSnZn/La <sup>S</sup>	22.2	11.8	98.7	98.2	0.042

\*El valor de la conversión inicial de propano para realizar el cálculo de la constante de desactivación se toma a los 10 minutos de comenzar la reacción.

### 1.2.2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores

Según se muestra en los resultados de caracterización recogidos en la Tabla 3A<sup>II</sup>, los catalizadores con la modificación de La (PtSn/La<sup>S</sup> y PtSnZn/La<sup>S</sup>) muestran contenidos metálicos ligeramente inferiores a los impregnados en la alúmina comercial (PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup>). Esto puede deberse a una peor impregnación de los metales cuando se lleva a cabo la modificación del soporte. En el caso del contenido de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este está próximo al 4%. Sin embargo, cabe destacar que la modificación del soporte con La resulta en un incremento del área superficial del soporte, de 202.0 m<sup>2</sup>/g a 207.9 m<sup>2</sup>/g (Tabla 3A<sup>II</sup>). Asimismo, se observa un menor volumen y diámetro de poro en los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PtSn<sup>S</sup> vs PtSn/La<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup> vs PtSnZn/La<sup>S</sup>) en comparación con los soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal y como se aprecia en la Tabla 3A<sup>II</sup>. Por tanto, estos resultados sugieren que el soporte con el La tiene mayor capacidad para que los iones metálicos se impregnen y/o puede prevenir el colapso de los pequeños poros durante la etapa de calcinación<sup>19</sup>. Asimismo, según la literatura la adición de La ayuda a estabilizar térmicamente la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8</sup>. Como se ha comentado con anterioridad<sup>3,6</sup>, el efecto del soporte tiene gran influencia en el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en PtSn de acuerdo a los datos de la literatura. Para una Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dada, la resistencia a la difusión por los poros aumenta significativamente a medida que el diámetro de los poros disminuye bruscamente. Además, la velocidad de la reacción de deshidrogenación catalítica está limitada por la transferencia de masa intra-partícula<sup>11</sup>. Por tanto, si la velocidad de transferencia de masa es baja, tanto la velocidad de reacción como la selectividad disminuyen.

Asimismo, la modificación del soporte con La también influye en la dispersión del Pt medida mediante quimisorción de CO. La dispersión en el caso de los catalizadores bimetálicos (PtSn<sup>S</sup> vs PtSn/La<sup>S</sup>) se incrementa un 26.3% mientras que el incremento en los catalizadores trimetálicos (PtSnZn<sup>S</sup> vs PtSnZn/La<sup>S</sup>) es menor, del 6.7%, pero el valor absoluto es mayor (próximos a un 40%). Por tanto, la adición de La en el soporte también mejora la dispersión del metal activo. Además, tal y como se aprecia en la Figura 11, donde se muestra las imágenes

del mapeo METB-EDX realizado, en los catalizadores modificados con La se observa que este metal se encuentra bien disperso por todo el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizadores con soporte  $\text{La}_2\text{O}_3$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

*PtSn/La<sup>S</sup>*

*PtSnZn/La<sup>S</sup>*

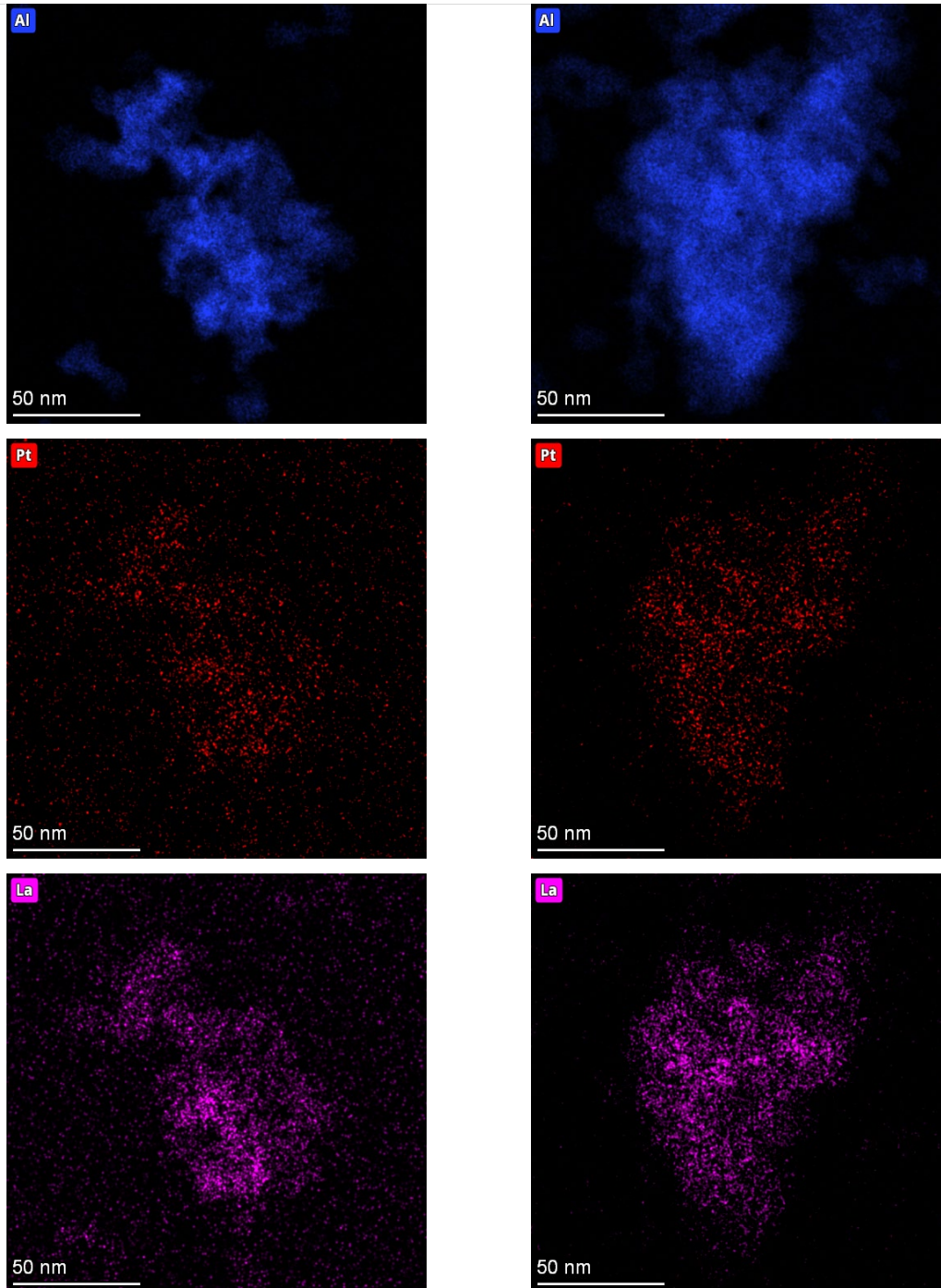


Figura 11. Mapeo METB-EDX de los catalizadores *PtSn/La<sup>S</sup>* y *PtSnZn/La<sup>S</sup>*.

A continuación, se analizan los espectros de XPS relativos al Sn representados en la Figura 12, en los cuales se observa que los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen mayor cantidad de Sn en estado reducido ( $\text{Sn}^0$ ) que los de alúmina modificada. El contenido de  $\text{Sn}^0$  disminuye



de 38.9% a 35.4% en los catalizadores bimetalicos (PtSn<sup>s</sup> y PtSn/La<sup>s</sup>) y de 31.3% a 23.6% para los catalizadores trimetalicos (PtSnZn<sup>s</sup> y PtSnZn/La<sup>s</sup>) al modificar el soporte con La. Según los datos de la literatura<sup>30,31</sup>, la forma reducida de Sn junto con el Pt se puede alea y formar la aleación PtSn, lo que puede conllevar una menor estabilidad del catalizador.

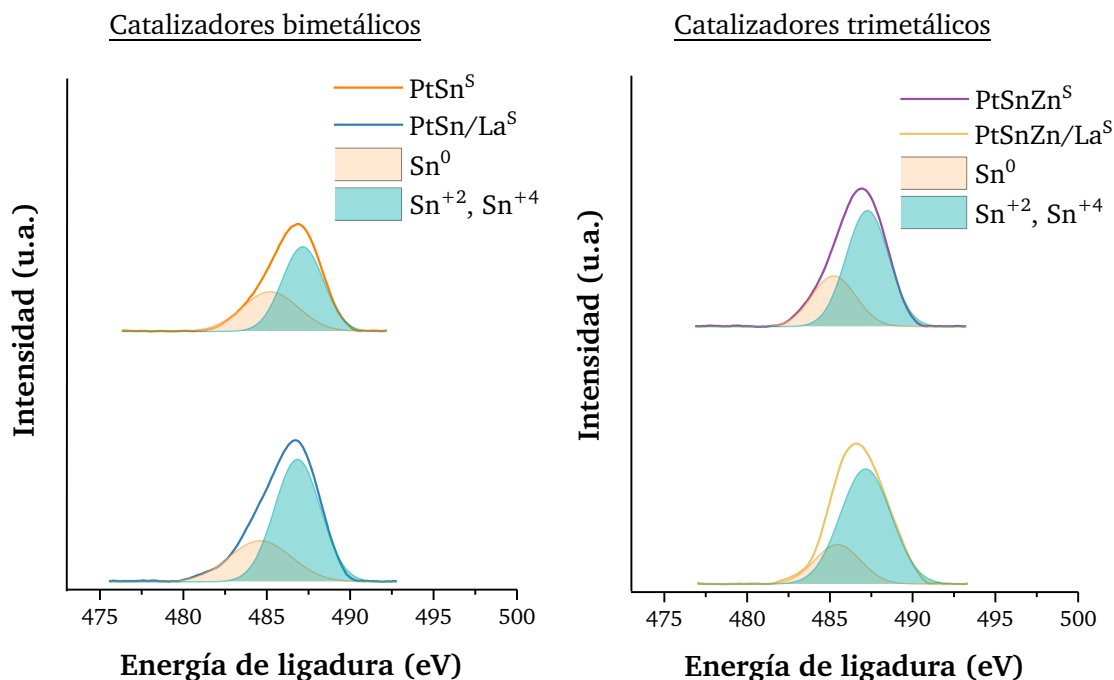


Figura 12. Espectros XPS del Sn3d<sub>5/2</sub> de los catalizadores PtSn<sup>s</sup> vs PtSn/La<sup>s</sup> y PtSnZn<sup>s</sup> vs PtSnZn/La<sup>s</sup>.

Esto concuerda con los resultados obtenidos de los ensayos de estabilidad donde los catalizadores soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran una constante de desactivación (k<sub>d</sub>) menor que los soportados en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por tanto, la capacidad de reducción del Sn depende en gran medida del soporte empleado. La presencia de La fortalece la interacción del Sn-soporte, al estabilizar las especies de oxidadas de Sn y dificultar la reducción de las mismas<sup>30,32</sup>, según los resultados de XPS, lo que puede justificar los resultados obtenidos en los ensayos de actividad donde la modificación del soporte mejora la estabilidad de los catalizadores tanto bimetalicos como trimetalicos. Asimismo, el aumento del ratio atómico Sn/Al puede sugerir una mejor dispersión del Sn<sup>22,24</sup> (Tabla 4A<sup>II</sup>). Las imágenes del mapeo METB-EDX realizadas a los catalizadores bimetalicos recogidas en la Figura 13 confirma una dispersión del Sn con partículas ligeramente más pequeñas cuando el soporte esta modificado con La.

Además, si consideramos los resultados obtenidos por el análisis de DTP-NH<sub>3</sub> (Figura 14) en los catalizadores bimetalicos la acidez total es similar en ambos catalizadores mientras que la acidez fuerte se incrementa para el modificado con La. En el caso de los catalizadores trimetalicos se observa una tendencia contrapuesta, la acidez total disminuye algo al realizar la modificación del soporte (de 79.3 μmolNH<sub>3</sub>/g<sub>cat</sub> en el PtSnZn<sup>s</sup> a 73.6 μmolNH<sub>3</sub>/g<sub>cat</sub> en el

## Catalizadores bimetálicos

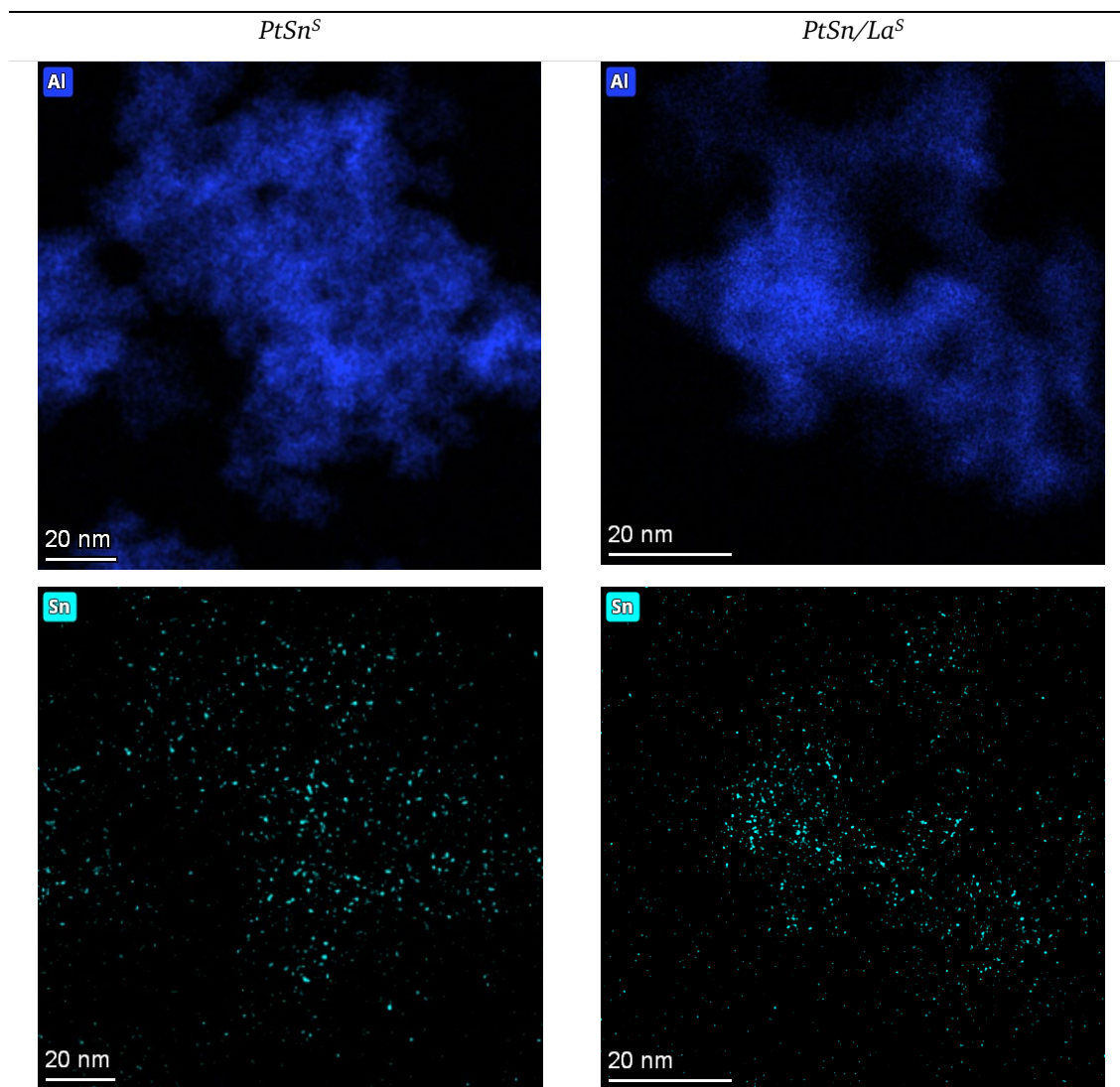


Figura 13. Mapeo METB-EDX (Al y Sn) de los catalizadores  $PtSn^S$  y  $PtSn/La^S$ .

$PtSnZn/La^S$ ) y el área correspondiente a los centros fuertes es similar (Tabla 5A<sup>II</sup>). Aún y todo, en ambas parejas de catalizadores se observa un claro desplazamiento del pico correspondiente a los centros de acidez fuerte que está relacionado con las reacciones secundarias. Los centros ácidos se desplazan hacia menores temperaturas, de 338.7 °C a 319.0 °C en los catalizadores bimetálicos y de 341.8 °C a 326.1 °C en los catalizadores trimetálicos cuando se modifica el soporte con La. De igual modo, la intensidad de los centros ácidos fuertes disminuye. Este hecho está relacionado, es decir, la adición de La puede reducir o disminuir la acidez del soporte y evitar la formación de reacciones indeseadas<sup>33</sup>. Por ello, la selectividad hacia propileno es más estable cuando el soporte es modificado con  $La_2O_3$ .

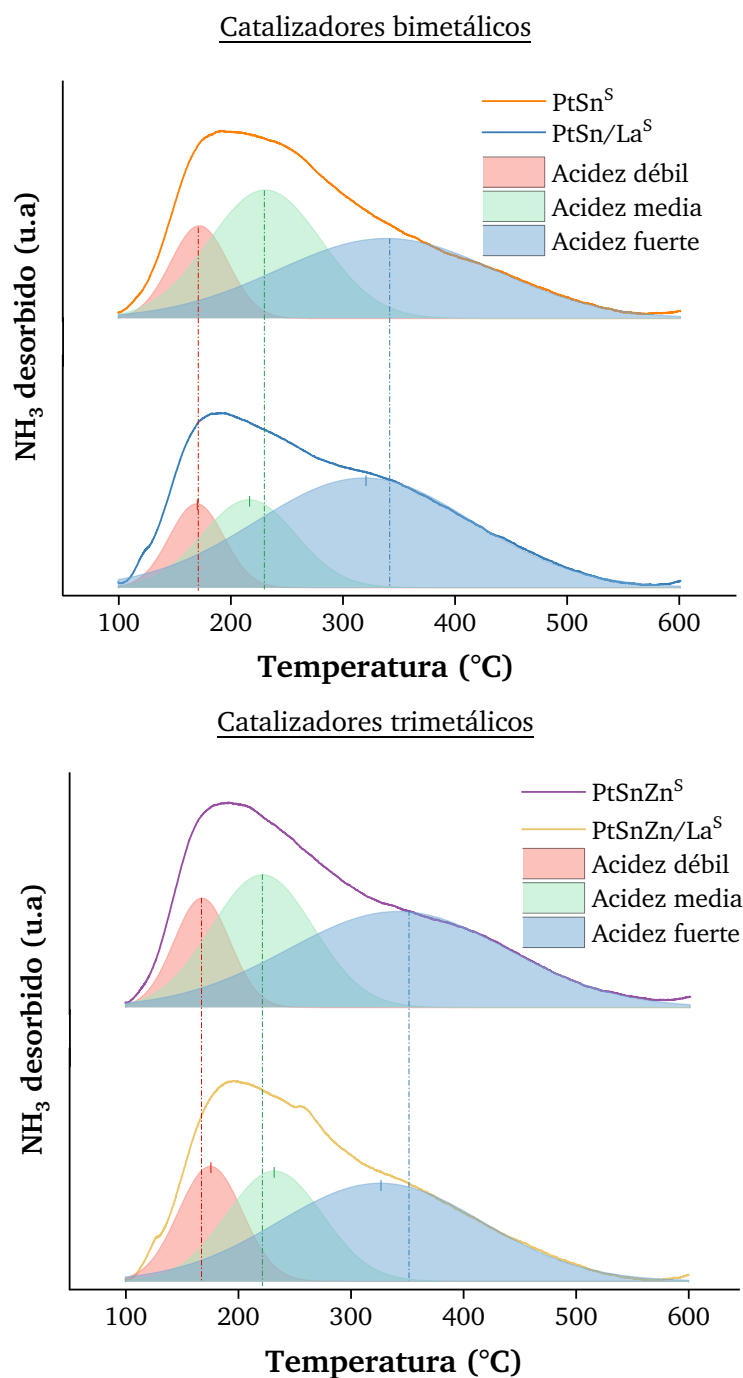


Figura 14. Perfiles de los análisis de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores PtSn<sup>S</sup> vs PtSn/La<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup> vs PtSnZn/La<sup>S</sup>.

Como se ha comentado con anterioridad, la principal causa de la desactivación del catalizador es la deposición de carbón<sup>34,35</sup>. Por lo que, tras los ensayos de actividad (estudio de la temperatura y estudio de la estabilidad del catalizador) se realiza un TGA a los catalizadores para medir la formación de carbono. En la Figura 15 se recogen las curvas TGA para los ensayos de estabilidad donde se observan dos pérdidas de peso principales. La pérdida de peso alrededor de los 100 °C esta atribuida a la eliminación del agua, mientras que se observa a 600 °C corresponde a la oxidación del carbón depositado en el catalizador debido a las

reacciones secundarias<sup>13</sup>. Se observa una correlación entre el contenido de carbón en los catalizadores tras las 18 horas de reacción en los ensayos de estabilidad y los resultados de actividad obtenidos en cada catalizador. Según se ha mostrado anteriormente, la adición de La en el catalizador mejora la selectividad hacia el propileno. Esto se ve confirmado debido al menor contenido de carbón en los catalizador con La (PtSn/La<sup>S</sup> y PtSnZn/La<sup>S</sup> de 2.3% y 1.9 % respectivamente) frente al 4.0% y 14.7% que se obtiene con los catalizadores secuencialmente impregnados, PtSn<sup>S</sup> y PtSnZn<sup>S</sup> respectivamente<sup>29</sup> (Tabla 6A<sup>II</sup>).

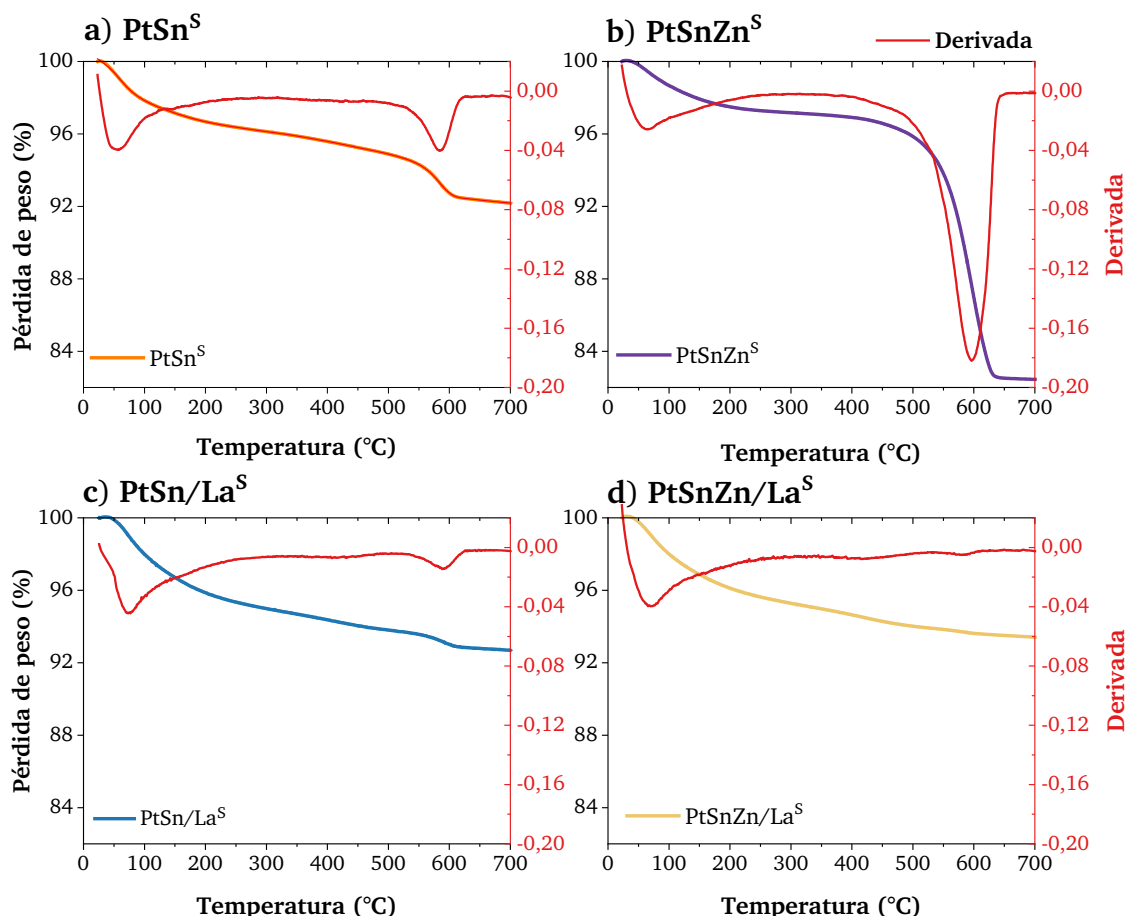


Figura 15. Curvas TGA para los catalizadores usados (Ensayos de estabilidad).

Los resultados obtenidos de los análisis TGA referentes al contenido de C (%) están en consonancia con los mapeos METB realizados a los catalizadores tras el ensayo de estabilidad. En el caso de los catalizados trimetálicos, tal y como se puede ver en la Figura 16 se aprecia claramente como hay una aglomeración de las partículas de Pt. Esto puede ser un indicativo de la pérdida de actividad del catalizador.

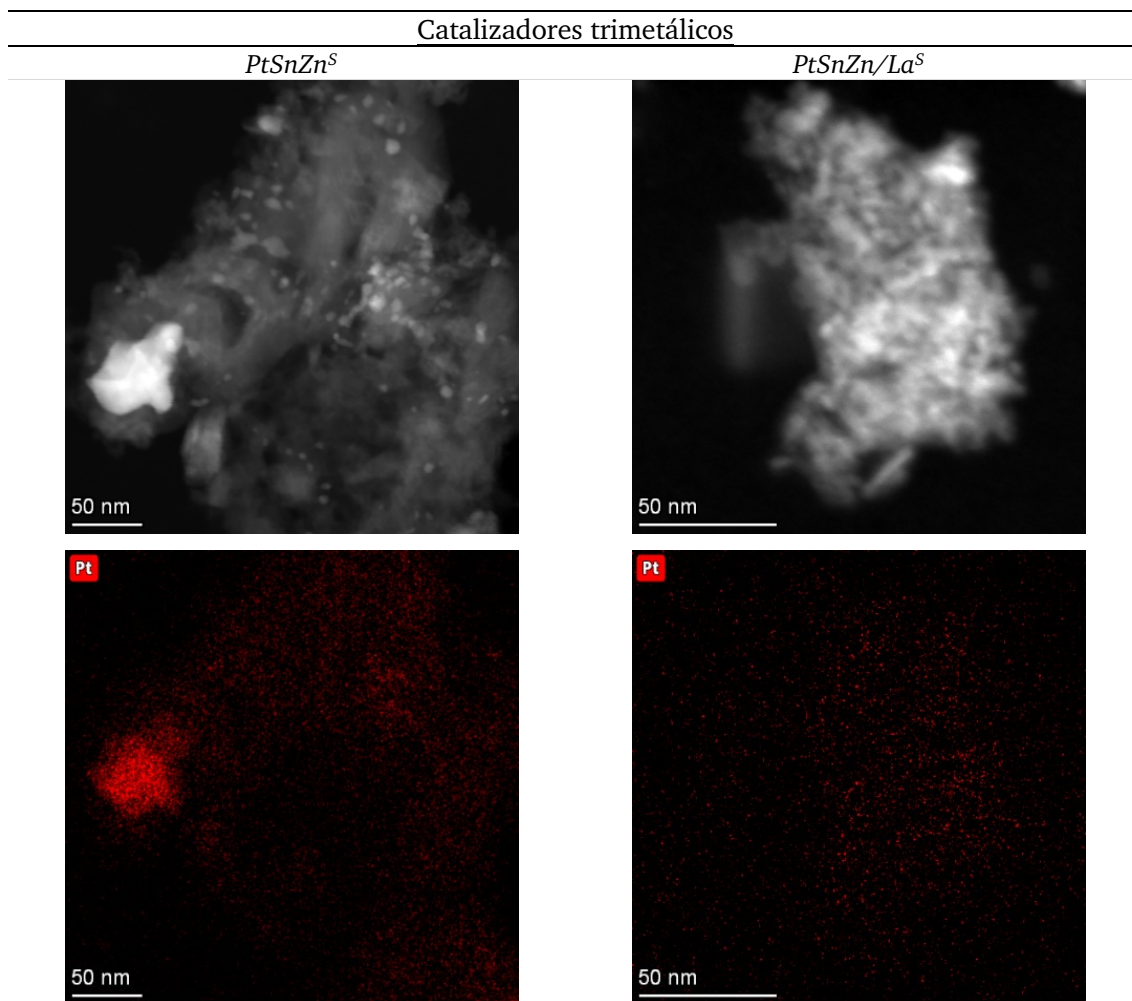


Figura 16. Mapeos METB de los catalizadores PtSnZn<sup>S</sup> y PtSnZn/La<sup>S</sup> después de los ensayos de estabilidad.

### 1.2.3. Efecto de la adición Zn como tercer metal

En esta última sección se evalúa la influencia de la adición de un tercer metal en los catalizadores de PtSn para la deshidrogenación de propano. Para lo cual, se hace una comparación entre los catalizadores bimetálicos y trimetálicos de todos los catalizadores estudiados en los apartados previos. Con lo que se tendrá un total de tres pares de catalizadores: i) aquellos preparados por co-impregnación, ii) los preparados por impregnación secuencial soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y iii) los preparados por impregnación secuencial soportados en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 1.2.3.1. Resultados de actividad

Los resultados de los ensayos de actividad tanto del estudio de la temperatura como de los ensayos de estabilidad se recogen en la Figura 17. Del estudio de la temperatura se observa que la incorporación del Zn como tercer metal en los catalizadores PtSn mejora la conversión de propano, siendo más significativa la mejora en la conversión en los catalizadores co-impregnados (PtSnZn<sup>C</sup>) y secuencialmente impregnados con la modificación del soporte

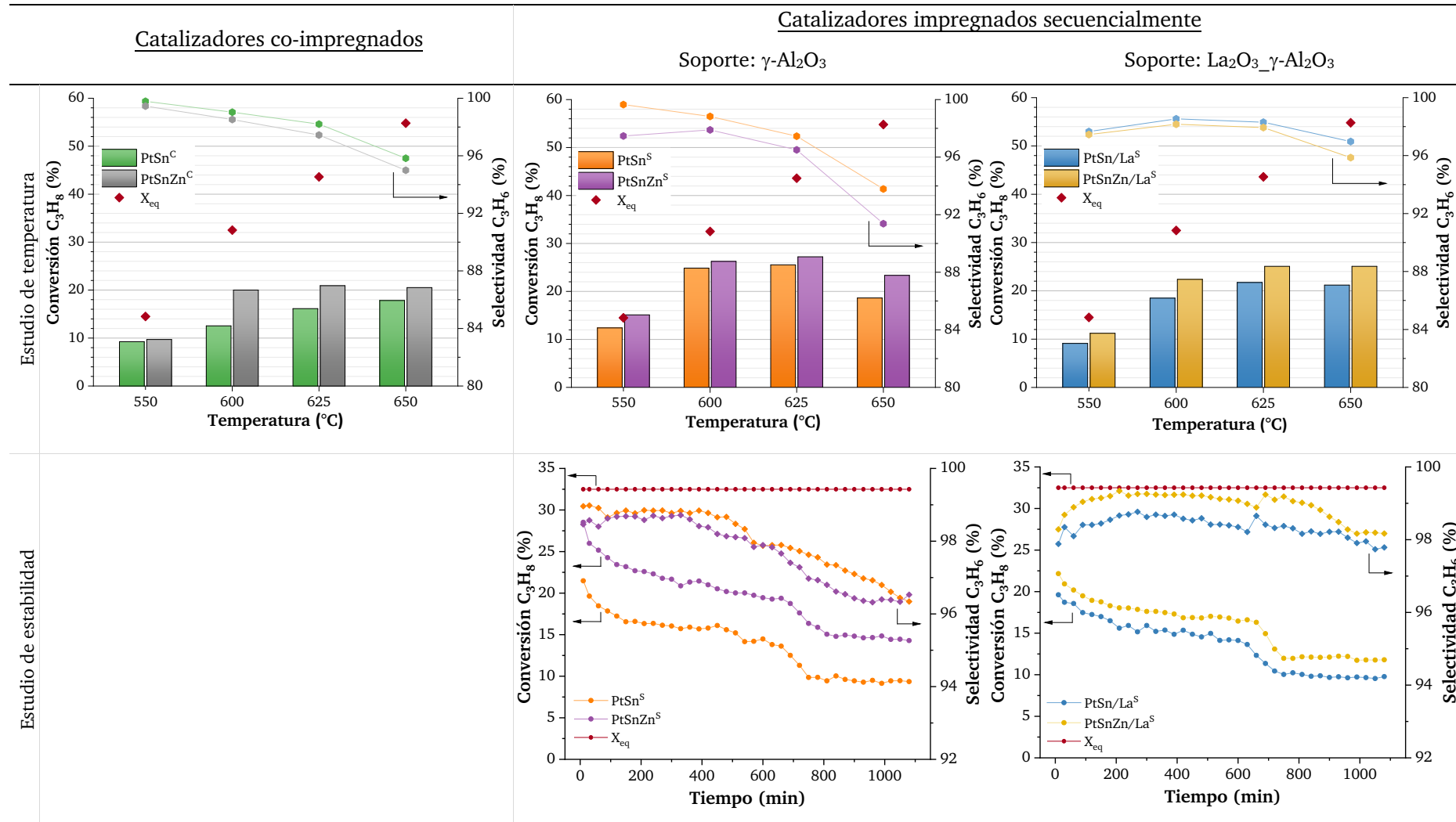


Figura 17. Resultados del estudio de temperatura y estabilidad cuando se adiciona Zn como tercer metal.

(PtSnZn/La<sup>S</sup>). En el caso de los catalizadores secuencialmente impregnados soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>), apenas se aprecia un incremento de la conversión de propano al añadir Zn al catalizador. Sin embargo, si se estudian los ensayos de estabilidad se puede apreciar que la conversión obtenida con el catalizador PtSnZn<sup>S</sup> es superior a la del PtSn<sup>S</sup>, obteniéndose un incremento medio de la conversión para todo el intervalo de un 43.3%.

En lo relativo a la selectividad hacia propileno, los catalizadores bimetálicos son más selectivos hacia este producto que los trimetálicos. A medida que se aumenta la temperatura de reacción se aprecia una mayor diferencia entre la selectividad del catalizador bimetálico y trimetálico. Esto está en consonancia con la literatura, ya que las reacciones secundarias como el craqueo y la coquización se ven favorecidas a altas temperaturas. Como excepción, en los ensayos de estabilidad de los catalizadores con la modificación del soporte (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se observa que el catalizador PtSnZn/La<sup>S</sup> es más selectivo que el PtSn/La<sup>S</sup>. Por tanto, el Zn ayuda a mejorar la selectividad hacia el propileno cuando el soporte tiene La.

Además, si se considera la constante desactivación recogida en la Tabla 2 se observa una mejora de este parámetro al añadir el Zn al catalizador. En los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras la adición de Zn este parámetro disminuye en un 13.6% mientras que en los soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta disminución es del 9.5%. Por tanto, la adición de Zn parece ser más eficiente para mantener la actividad catalítica en el caso de que los metales estén soportados en alúmina.

### **1.2.3.2. Caracterización físico-química de los catalizadores**

Los resultados de actividad catalítica se han correlacionado con las propiedades físico-químicas de los catalizadores, con la intención de entender la influencia de la adición del Zn en los catalizadores. El contenido de Zn es ligeramente superior en el catalizador PtSnZn<sup>S</sup> comparado con los catalizadores PtSn<sup>C</sup> y PtSn<sup>S</sup> (Tabla 3A<sup>II</sup>). En cuanto a la dispersión de platino, los catalizadores trimetálicos presentan el platino mucho mejor disperso que los catalizadores bimetálicos. Este hecho puede ser uno de los motivos por los cuales con los catalizadores trimetálicos se obtengan mejores conversiones. Según la literatura<sup>16</sup>, los catalizadores PtSnZn muestran una mejor dispersión de Pt debido a que la interacción entre Pt, Sn y Zn afecta tanto al grado de sinterización del Pt durante la etapa de calcinación como a las propiedades superficiales del metal activo. Destacar, que el mayor incremento en la dispersión de Pt, con un valor del 51.2%, se obtiene con los catalizadores secuencialmente impregnados en alúmina (PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup>). Al relacionar el incremento obtenido en la dispersión del catalizador con los resultados de conversión de los ensayos de estabilidad se observa que los valores obtenidos siguen la misma tendencia y los valores obtenidos son bastante similares. El incremento de las dispersiones obtenidas en los catalizadores



secuencialmente impregnados soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  es del 51.2%. y del 27.8%, respectivamente, mientras que los incrementos medios de las conversiones a lo largo de todo el intervalo son del 43.3% y del 18.0%. Por tanto, se puede concluir que el incremento de la conversión esta significativamente ligado a la mejora de la dispersión de las partículas de Pt del catalizador sobre todo para el catalizador trimetálico secuencialmente impregnado soportado sobre alúmina ( $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$ ). Asimismo, tal y como se observa en las Figura 18 y en la Figura 19 y en consonancia con lo discutido anteriormente, la adición de Zn disminuye el tamaño de partícula del Pt. El promedio del tamaño de las partículas en los catalizadores  $\text{PtSn}^{\text{S}}$  y  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$  según las medidas realizadas es de 5.5 nm y 2.8 nm respectivamente (Figura 18). Además, en cuanto a los histogramas se aprecia que en el catalizador bimetálico las partículas de Pt son de tamaño más heterogéneo mientras que con la adición del Zn el tamaño de las partículas disminuye. En relación a estos valores, la disminución del tamaño de las partículas en el catalizador cuando se adiciona Zn es de un 49.1%, valor muy similar al incremento en la dispersión de Pt obtenida (51.2%) para estos catalizadores.

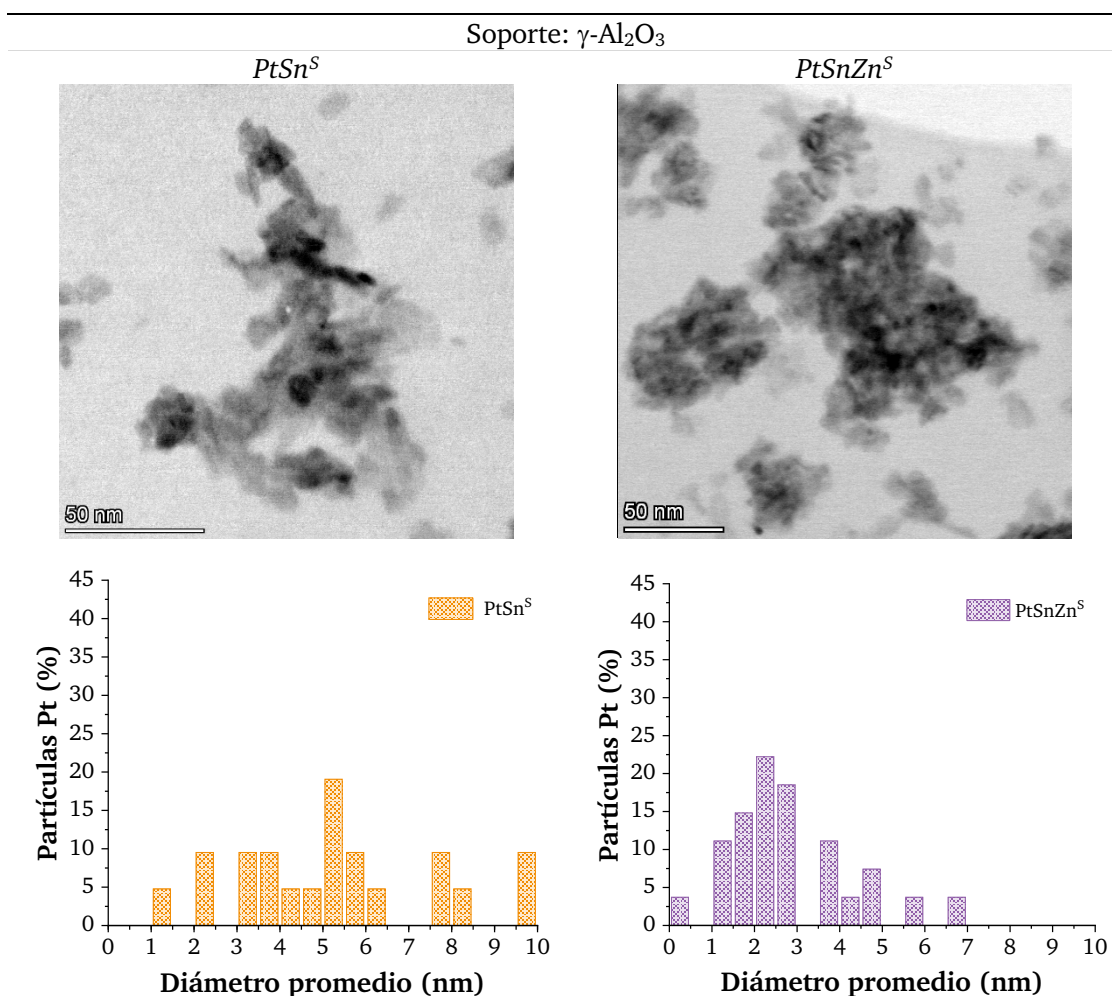


Figura 18. Micrografías MET e histograma de las partículas de Pt de los catalizadores  $\text{PtSn}^{\text{S}}$  y  $\text{PtSnZn}^{\text{S}}$ .



En el caso de que los catalizadores estén soportados sobre alúmina modificada (PtSn/La<sup>S</sup> y PtSnZn/La<sup>S</sup>), la media del tamaño de las partículas de Pt es de 3.3 nm y 1.7 nm, respectivamente. Por lo que se la tendencia es la misma que en los catalizadores previamente comentados (soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Es decir, la adición del tercer metal provoca una disminución en el tamaño de las partículas metálicas. En este caso, la disminución del tamaño de las partículas es mayor (45.3%) que el aumento que se da en la dispersión de Pt (27.8%). Cabe destacar, que el catalizador PtSnZn/La<sup>S</sup> es el que presenta un mayor valor de la dispersión con un menor tamaño de partícula de Pt, lo que explica los buenos resultados de actividad.

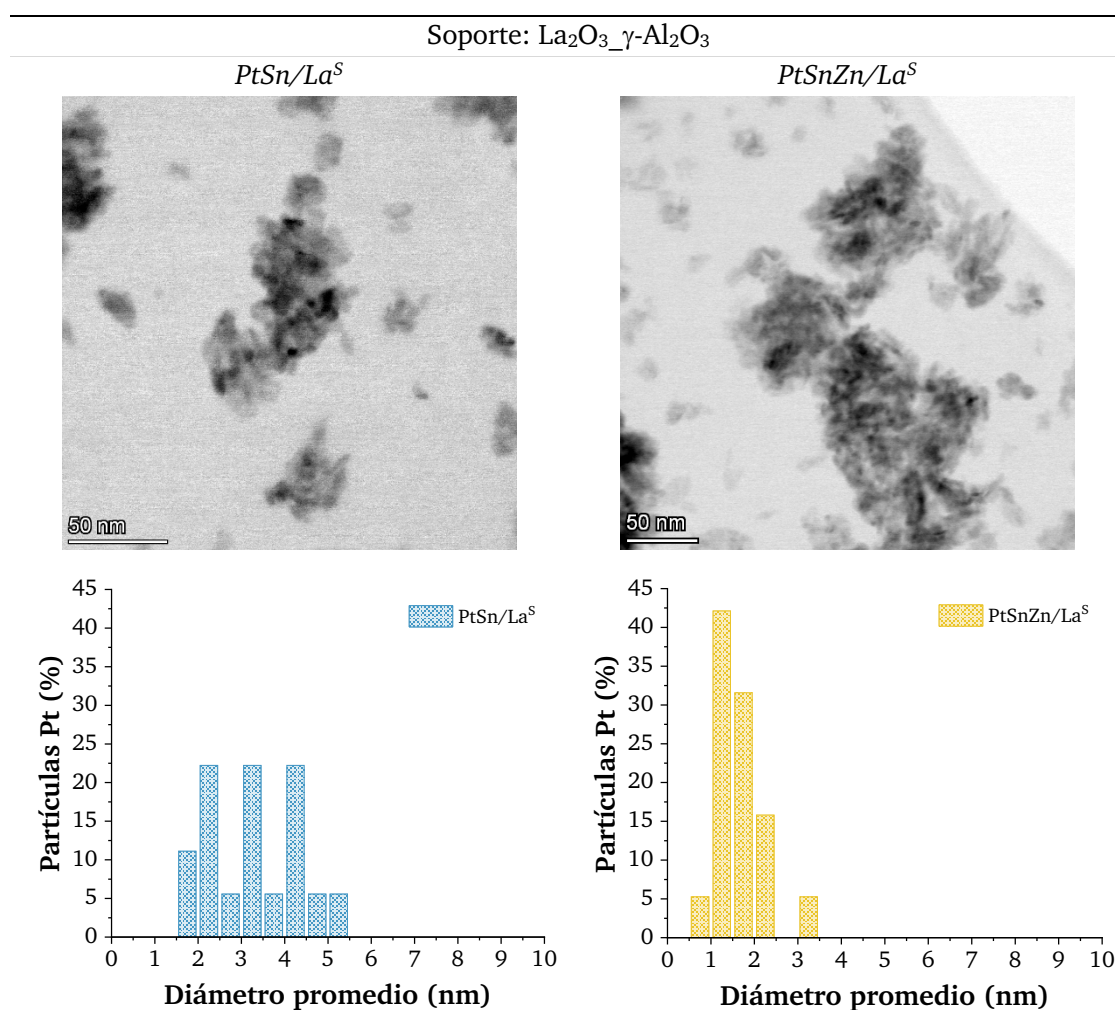


Figura 19. Micrografías TEM e histograma de las partículas de Pt de los catalizadores PtSn/La<sup>S</sup> y PtSnZn/La<sup>S</sup>.

Respecto a los resultados de XPS, los catalizadores bimetalicos (PtSn<sup>C</sup>, PtSn<sup>S</sup> y PtSn/La<sup>S</sup>) tienen un contenido de SnO<sub>x</sub> de 59.8%, 61.1% y 64.6% mientras que en los trimetalicos (PtSnZn<sup>C</sup>, PtSnZn<sup>S</sup> y PtSnZn/La<sup>S</sup>) es de 68.8%, 68.7% y 76.4%, respectivamente (Figura 20). Por tanto, se observa un aumento del Sn en estado oxidado cuando se añade Zn como tercer

metal al catalizador. De manera que, la menor desactivación observada, para los catalizadores trimetálicos secuencialmente impregnados y ensayados en estabilidad, pueda deberse al aumento de la presencia de Sn en estado oxidado. Esto se debe a que los catalizadores trimetálicos contienen menos Sn<sup>0</sup>, el cual puede formar parte de la aleación PtSn que es perjudicial para la reacción de deshidrogenación de propano<sup>30</sup>. Asimismo, el aumento del ratio atómico Sn/Al al añadir un tercer metal al catalizador sugiere que se mejora la dispersión del Sn y se facilita la interacción Pt-Sn<sup>24</sup> (Tabla 4A<sup>II</sup>).

En lo que respecta a los resultados de acidez obtenidos por DTP-NH<sub>3</sub>, tal y como se aprecia en la Tabla 5A<sup>II</sup> la acidez total es similar en todos los catalizadores. Sin embargo, al evaluar la fuerza de los centros ácidos se observa una clara tendencia entre la selectividad en los ensayos de estabilidad y la acidez fuerte de los catalizadores. En el caso de los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa que la selectividad hacia propileno es algo inferior al adicionar Zn lo que puede deberse al aumento de la acidez fuerte de los catalizadores (Figura 21). Dado que la acidez fuerte está relacionada con la promoción de las reacciones secundarias. Por el contrario, en el caso de los catalizadores con la modificación del soporte (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se observa en actividad una mejora de la selectividad del catalizador trimetálico a la vez que también se observa una leve disminución de la acidez fuerte de este catalizador.

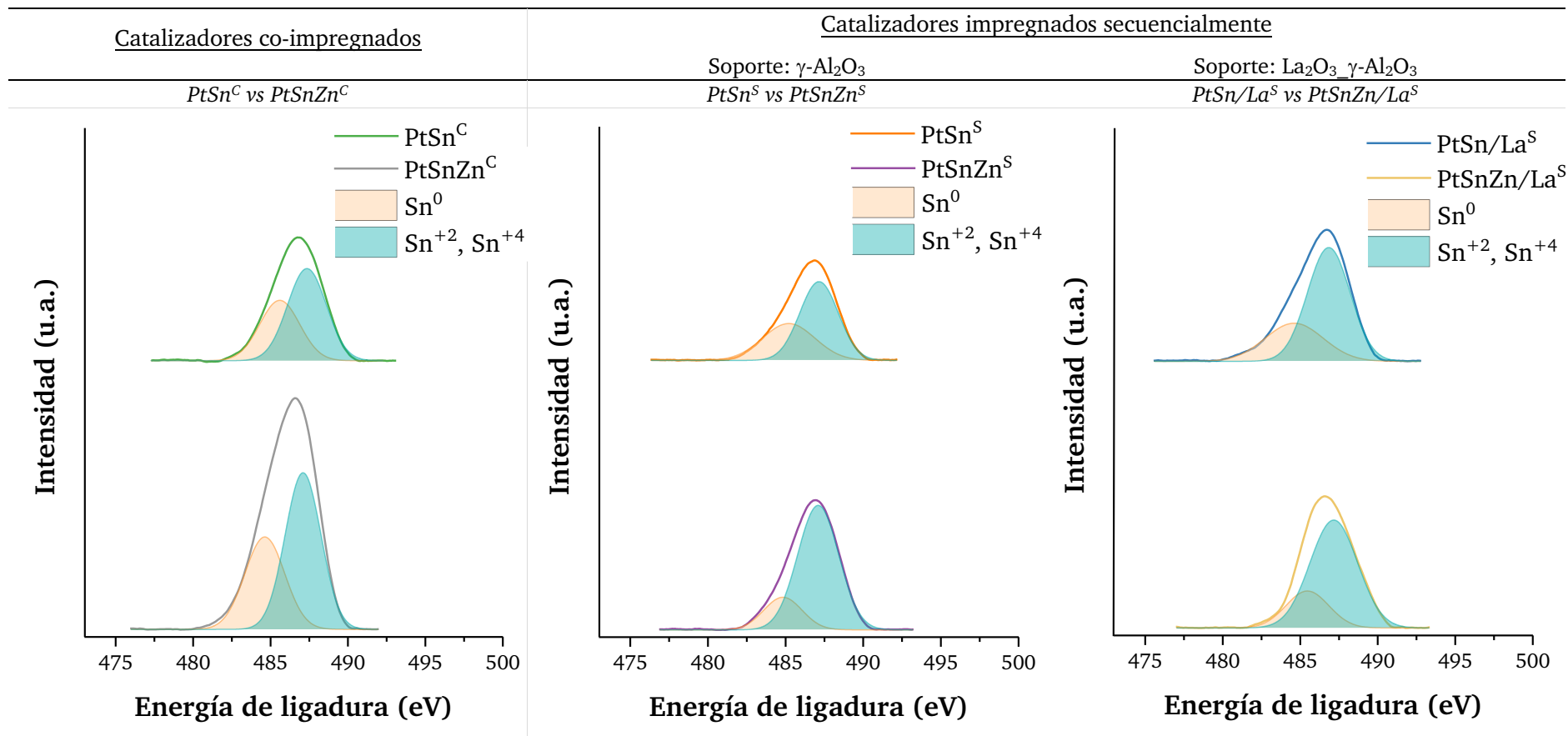


Figura 20. Espectros XPS del Sn3d<sub>5/2</sub> de los catalizadores PtSn<sup>C</sup> vs PtSnZn<sup>C</sup>, PtSn<sup>S</sup> vs PtSnZn<sup>S</sup> y PtSn/La<sup>S</sup> vs PtSnZn/La<sup>S</sup>.

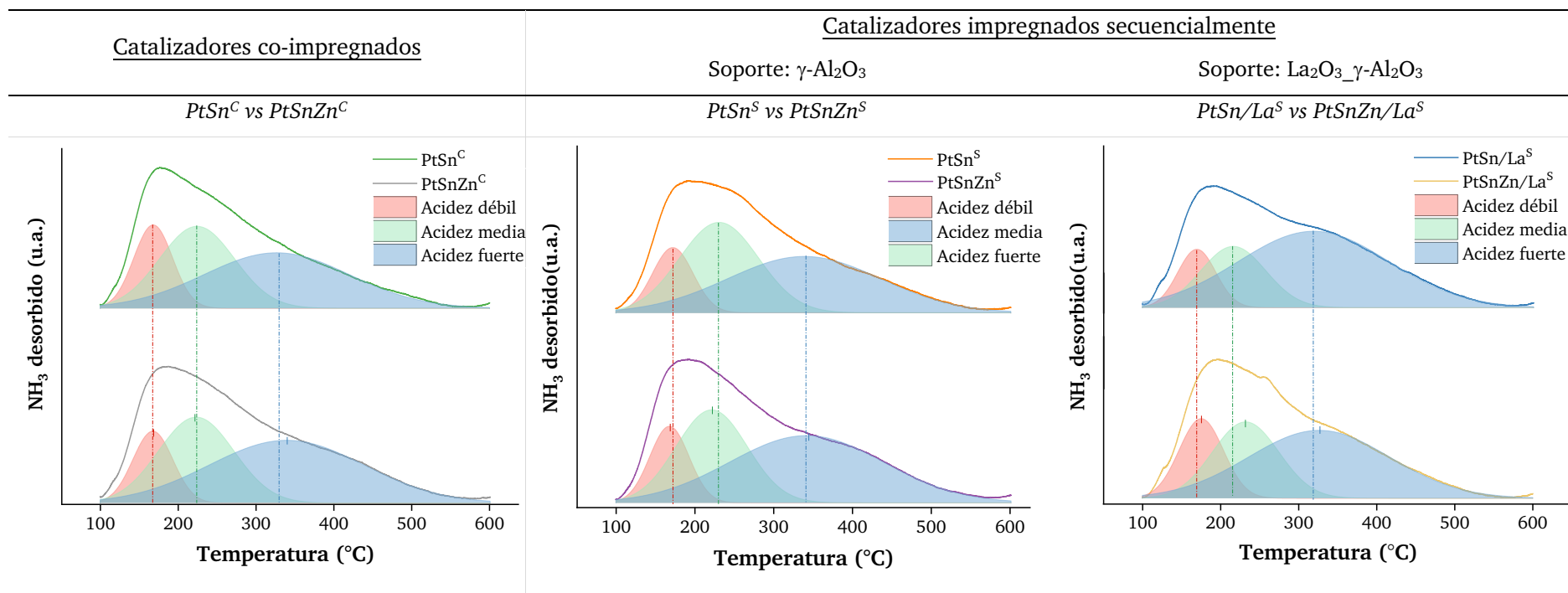


Figura 21. Perfiles de los análisis de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores *PtSn<sup>C</sup>* vs *PtSnZn<sup>C</sup>*, *PtSn<sup>S</sup>* vs *PtSnZn<sup>S</sup>* y *PtSn/La<sup>S</sup>* vs *PtSnZn/La<sup>S</sup>*.

### 1.3. Conclusiones

En el presente apartado se ha estudiado cómo afecta el método de impregnación de los metales, la modificación del soporte con  $\text{La}_2\text{O}_3$  y la adición de Zn como tercer metal en la actividad catalítica del catalizador PtSn para la reacción de PDH.

En cuanto a los métodos de preparación de los catalizadores para la adición de los metales al soporte en sistemas catalíticos bimetálicos y trimetálicos soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se demuestra que el método de impregnación influye en la actividad y selectividad de los catalizadores de PtSn. Impregnar los metales de manera secuencial añadiendo el Pt en último lugar hace que la actividad mejore considerablemente debido principalmente a la mejora en la dispersión del Pt, metal activo en la reacción de PDH aunque presentan una selectividad menor que los preparados por co-impregnación.

La modificación del soporte con un 4% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  mejora principalmente la selectividad del catalizador hacia propileno evitando la aparición de reacciones secundarias y, por tanto, de precursores de carbono. Tras los ensayos de estabilidad de 18 horas de duración se observa que, en aquellos catalizadores con La, la selectividad se mantiene constante. Esto se debe a que el La reduce la cantidad de centros de acidez fuerte, acidez causante de las reacciones secundarias y por tanto de la desactivación del catalizador debido a la formación de coque. Asimismo, los catalizadores con la modificación del soporte son más estables dado que la constante de desactivación ( $k_d$ ) en estos catalizadores es menor en comparación con los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Por último, la adición de un tercer metal, en este caso Zn, aumenta la conversión de propano debido principalmente al aumento de la dispersión del Pt, la disminución del tamaño de partícula y el aumento de las especies de estaño oxidado ( $\text{SnO}_x$ ). Además, los catalizadores trimetálicos muestran una menor constante de desactivación ( $k_d$ ) en comparación con los catalizadores bimetálicos. Por lo que, la adición de Zn también mejora la estabilidad del catalizador.

Con todo, el catalizador que muestra en su conjunto mejores características de actividad y rendimiento para su uso en la reacción de PDH es el catalizador trimetálico preparado secuencialmente y soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el denominado PtSnZn<sup>S</sup>.

## 2. Catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos

Actualmente, el desarrollo de nuevos materiales con múltiples fines está a la orden del día. En los últimos años destaca el desarrollo catalizadores basados o derivados de materiales metal-orgánicos porosos (*Metal Organic Framework*, MOFs) debido, entre otras características, a sus excelentes propiedades texturales. En el presente capítulo se estudia el uso de un MOF de aluminio como soporte para catalizadores de PtSn para la reacción de PDH. Para ello, primero se aborda la síntesis verde del MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> y el dopaje con metales mediante su adsorción directa en la estructura porosa del material. Tras este paso, el material dopado se calcina para obtener un catalizador derivado similar a los usados en la sección anterior de este Capítulo V. Una vez preparado el catalizador derivado del material de tipo MOF, se ensaya la actividad catalítica del mismo, comparándola con un catalizador con el mismo contenido metálico preparado de manera convencional.

### 2.1. Introducción

Los compuestos metal-orgánicos son sólidos híbridos formados por la combinación de iones metálicos y ligandos orgánicos conectados mediante enlaces de coordinación robustos, que dan lugar a una estructura cristalina ordenada y con porosidad permanente<sup>36</sup>. Durante los últimos años, los MOFs, han despertado gran interés en el ámbito de la catálisis heterogénea<sup>37-39</sup>. Esto se debe principalmente a la gran versatilidad que tienen este tipo de materiales para ajustar su composición química, las dimensiones de poro y el entorno químico dentro del mismo, lo que se consigue seleccionando las unidades estructurales adecuadas (metal y ligando orgánico), o mediante modificaciones pre o post-sintéticas del sólido poroso<sup>40-43</sup>. Asimismo, también destacan las excelentes propiedades texturales de estos materiales, tales como las áreas superficiales específicas y volúmenes de poro desde unos pocos angstroms cúbicos, hasta tamaños que permiten alojar proteínas de pequeño tamaño como la hemoglobina<sup>44-46</sup>. El uso de los MOFs como soportes de catalizadores se centra en reacciones selectivas de dimerización/oligomerización de alquenos<sup>47,48</sup> y, excepcionalmente, en catálisis a temperaturas moderadas para reacciones en fase gaseosa<sup>48,49</sup> entre otras. En términos generales, la actividad catalítica del MOF puede provenir de las subunidades estructurales que los conforman, es decir de los centros metálicos estabilizados en los clústeres (que en muchas ocasiones presentan posiciones abiertas altamente reactivas), o de catalizadores homogéneos orgánicos o metal-orgánicos anclados o estabilizados en los ligandos orgánicos. Es cierto que los MOFs se han usado también como estructuras abiertas en las cuales, estabilizar a posteriori de su síntesis, metales con actividad catalítica. Dicha estabilización o inserción de los metales se ha realizado mediante diferentes vías, como la adsorción directa o el *chemical vapour deposition*, por mencionar dos de las técnicas más aplicadas en este ámbito. A partir de estas

estrategias, los MOFs han sido aplicados en infinidad de procesos catalíticos en fase líquida o gaseosa a temperaturas y/o presiones desde ambientales a moderadas. Es este techo de estabilidad térmica de los MOFs lo que presumiblemente ha hecho que la aplicación de los mismos para la reacción de deshidrogenación de propano (PDH) sea bastante limitada. En cuanto a la deshidrogenación directa, los catalizadores derivados de MOFs investigados son de Fe y Cu<sup>50,51</sup>. Es decir, partiendo de MOFs basados en estos metales, se han obtenido catalizadores derivados de Fe y Cu con propiedades texturales y químico superficiales diferentes a los de los catalizadores convencionales aplicados para esta reacción. Sin embargo, es de importancia mencionar, que los MOFs sirven en estos casos como precursores para la obtención de catalizadores derivados, y no como catalizador *per se*, ya que su estructura colapsa en condiciones de alta temperatura y presión en la reacción de PDH. Por otra parte, cuando se trata de la deshidrogenación oxidativa de propano (OPDH) se han estudiado catalizadores de Co soportados en el material metal-orgánico NU-1000<sup>52,53</sup>. Es decir, en este caso los centros activos instalados en el MOF son los que confieren la actividad al material, que es estable durante la reacción de deshidrogenación activa, que se da a menor temperatura que la reacción de PDH. Para ello se ha aplicado la técnica de deposición química en fase vapor de los metales, siendo capaces los investigadores de localizar y describir el entorno de coordinación local de los centros de Co instalados en la estructura del NU-1000. Entre los MOFs de aluminio, uno de los más ampliamente estudiados debido a su alta estabilidad química y térmica, es el MIL-53(Al), el cual es objeto de estudio en la presente tesis. La estructura cristalina de este MOF se compone de iones de Al unidos mediante puentes oxígeno e hidroxilo que dan lugar a cadenas inorgánicas a lo largo de la dirección cristalográfica “c”. Estas unidades estructurales están conectadas a través del ligando (ácido tereftálico, BDC-H<sub>2</sub>), dando lugar a una estructura tridimensional robusta con poros mono-dimensionales con una sección con geometría rómbica de unos 8,5 Å de longitud. El área superficial BET del material es de unos 1140 m<sup>2</sup>/g cuando la estructura está deshidratada y en su forma abierta<sup>54</sup>. Como se ha mencionado con anterioridad, el MIL-53 posee una flexibilidad estructural que le permite adaptar el tamaño del poro a las moléculas que residen en los mismos. Si bien inicialmente la síntesis de MOFs de aluminio requería de altas temperaturas, condiciones hidrotermales, y en algunos casos, el uso de moduladores como el ácido fluorhídrico, en los últimos años, se han logrado rutas de cristalización más sostenibles en medios acuosos a bajas temperaturas. Del mismo modo que en las rutas de síntesis clásicas, las vías que emplean síntesis “verdes” permiten la sustitución del ligando BDC-H<sub>2</sub> por homólogos con sustituciones diversas, tales como el ácido 2-aminotereftálico (BDC-NH<sub>2</sub>) y ácido 2-nitrotereftálico (BDC-NO<sub>2</sub>)<sup>55</sup>. De hecho, la estructura cristalina del material se mantiene más o menos inalterada, si bien su flexibilidad estructural se ve afectada en diferente medida dependiendo de la

funcionalidad integrada en el material. Dentro del presente contexto, en este capítulo se pretende desarrollar un sistema catalítico derivado del MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>. Se ha seleccionado el material funcionalizado con grupos amino, dado que los mismos favorecen la adsorción de metales de diferentes características en el interior del material. Para el desarrollo de catalizadores soportados basados en el MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>, el primer paso consiste en la síntesis del MOF a partir de las condiciones reportadas en el estudio de Sanchez-Sanchez<sup>55</sup>, descrita en el apartado 1.4.1. *Síntesis y lavado del MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>* del Capítulo III. Después se procede a la caracterización del material, y se prosigue con el consiguiente dopaje del mismo con los metales objetivo (Pt y Sn). Cabe destacar la dificultad de modular las condiciones del proceso de adsorción de los metales para llegar a la relación y contenido de metales deseado en el catalizador final. Por último, se estudia la actividad del catalizador derivado del MOF (PtSn/MOF), una vez el mismo se ha calcinado a alta temperatura, en la deshidrogenación de propano. Para poder comparar la actividad obtenida con este catalizador con respecto a su homólogo obtenido en condiciones más convencionales, se prepara un catalizador (PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mediante co-impregnación con la misma cantidad metálica de ambos elementos siguiendo el método de preparación detallado en el apartado 1.3. *Catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la PDH* del Capítulo III. El estudio de la actividad de los catalizadores en la reacción de PDH consta de dos tipos de ensayos. Primero, se evalúa la actividad catalítica con la temperatura de reacción (550 °C, 600 °C, 625 °C y 650 °C) a presión atmosférica. Para lo cual, se alimenta una mezcla total de 150 mL/min de propano e hidrógeno con una ratio H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> de 1.25<sup>17,18</sup>, para intentar reducir la formación de coque y la consiguiente desactivación del catalizador durante la reacción. Cada etapa a una temperatura dada se mantiene 1 hora, analizándose la corriente de gases de los productos cada 10 minutos. Segundo, se estudia la estabilidad del catalizador con el tiempo de reacción. Para ello, se ha seleccionado 600 °C como la temperatura de reacción, manteniendo las mismas condiciones de alimentación que para los ensayos anteriores. Los ensayos de estabilidad duran 18 horas y se analizan los productos de la reacción cada 30 minutos. Debido a la duración del ensayo éste se ha realizado en dos días.

### Resultados y Discusión

El presente apartado se divide en dos sub-apartados, primero se evalúa la síntesis y dopaje del MOF y, luego se estudia la actividad catalítica para la PDH del catalizador derivado del MOF. Además, en el Anexo II (A<sup>II</sup>) de la presente tesis doctoral se recoge el resto de información relevante del presente capítulo de resultados.



### 2.2.1. Síntesis y dopaje del MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>

El MOF seleccionado se caracteriza antes y después de llevar a cabo el dopaje de los metales y la calcinación. Para ello, se han usado las técnicas de difracción de rayos X, y la microscopia de transmisión.

En la Figura 22 se recogen los patrones de difracción correspondientes al MOF después de la síntesis (MIL-53-as), después del proceso de lavado con DMF y MeOH, y activación (MIL-53-It), tras el dopaje con los metales Pt y Sn (MIL-53(Al)-PtSn), y finalmente, tras la calcinación del MOF para obtener el catalizador final (PtSn/MOF (650 °C)). Los tres primeros materiales (MIL-53-as, MIL-53-It, MIL-53(Al)-PtSn) presentan un perfil con máximos de difracción relativamente anchos, debido al tamaño del dominio cristalino de las partículas. Por otro lado, la muestra PtSn/MOF (650 °C) pierde toda su cristalinidad debido al proceso de calcinación al que se ha expuesto, en el que se destruye la estructura metal orgánica y el material se convierte en una alúmina amorfa.

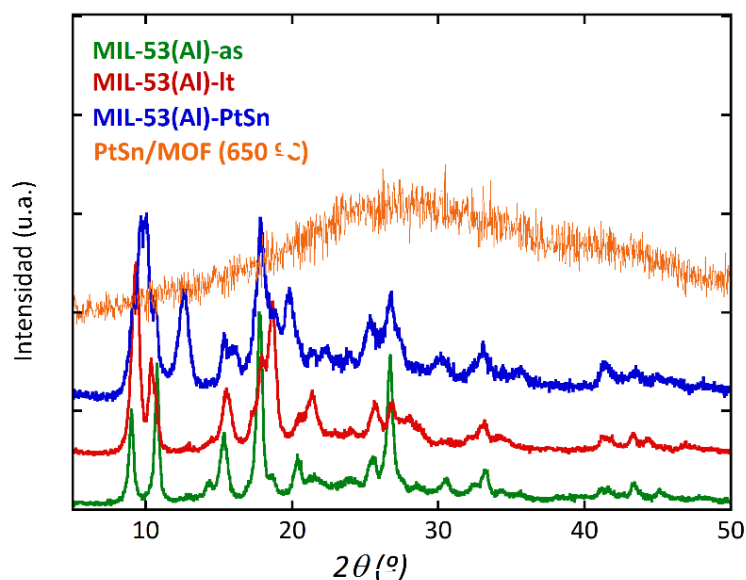


Figura 22. Patrones de difracción del material sintetizado (as), lavado y activado (lt), dopado con PtSn (PtSn) y calcinado a 650 °C.

En la Figura 23 se recogen los patrones de difracción de las muestras MIL-53-as y MIL-53-It que se ajustan mediante un análisis de perfil completo (*Pattern Matching*) sin modelo estructural teniendo en cuenta los parámetros de celda y el grupo espacial de las fases MIL-53-as y MIL-53-It reportados en literatura con anterioridad en el *Capítulo I. Introducción y Estado del Arte*<sup>56</sup> (Figuras 23a y 23c). El MIL-53-as muestra los principales máximos de difracción a  $2\theta = 9^\circ$ ,  $10.8^\circ$  y  $15^\circ$ , mientras que en el caso del MIL-53-It estos máximos se encuentran a  $9.3^\circ$ ,  $10.4^\circ$  y  $15^\circ$ , correspondientes en ambas muestras a las fases cristalinas (2 0 0), (1 1 0) y (-1 1 0), respectivamente. Además, se han realizado los ajustes individualizados

de los dos primeros máximos de difracción (Figura 23b y 23d), con el fin de comparar la posición, intensidad, anchura media y altura de los mismos con el análisis homólogo realizado para la muestra MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-PtSn. En la Tabla 3 se recogen: el sistema cristalino, el grupo espacial y los parámetros de celda referentes a las muestras MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-as (tras la síntesis del material) y MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-lt (después del proceso de lavado y activación del material).

Tabla 3. Sistema cristalino, grupo espacial y parámetros de celda para las muestras MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-as y MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-lt

	MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -as	MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub> -lt
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>Imma</i>
a	17.03	17.26
b	6.77	7.26
c	12.68	11.68
$\alpha=\beta=\gamma$	90	90

Tal y como muestran los resultados, la posición e intensidad de los máximos de difracción de la muestra MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-as (Figura 23) coinciden con los del patrón de difracción que hay en la literatura correspondientes a la estructura metal-orgánica, en la cual las moléculas de ligando orgánico (amino tereftálico) se encuentran ocluidas en los poros del material (ver Figura 23 del Capítulo I. Introducción y estado del arte). Tras el proceso de reemplazamiento del BDC-NH<sub>2</sub> por DMF a alta temperatura y la posterior sustitución y lavado del disolvente por MeOH, el patrón de difracción obtenido (muestra MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-lt) difiere tanto en la posición de sus máximos como en su intensidad con respecto al patrón obtenido con el material inicial, MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-as. Este cambio en el patrón de difracción es debido a la eliminación de la estructura del BDC-NH<sub>2</sub> del MOF y concuerda con los datos obtenidos por los autores mencionados en el Capítulo I. Introducción y Estado del Arte<sup>56</sup> (Figura 32). En esta investigación, se describe el desbloqueo de los poros de la estructura que da lugar a una reorganización general de la estructura cristalina, que a su vez modifica la posición e intensidad de los máximos de difracción en el patrón de difracción de rayos X. Tras el proceso de lavado y activación del MOF, el material muestra una estructura abierta, sin embargo, el material con el tiempo va capturando agua de la atmósfera y la estructura se va cerrando. La diferencia de los parámetros de celda obtenidos, y de la intensidad relativa de los máximos indican que los poros del material se desbloquean en el proceso de limpieza, y que la estructura se contrae ligeramente durante el mismo, debido a que el material comienza a capturar agua de la atmósfera.

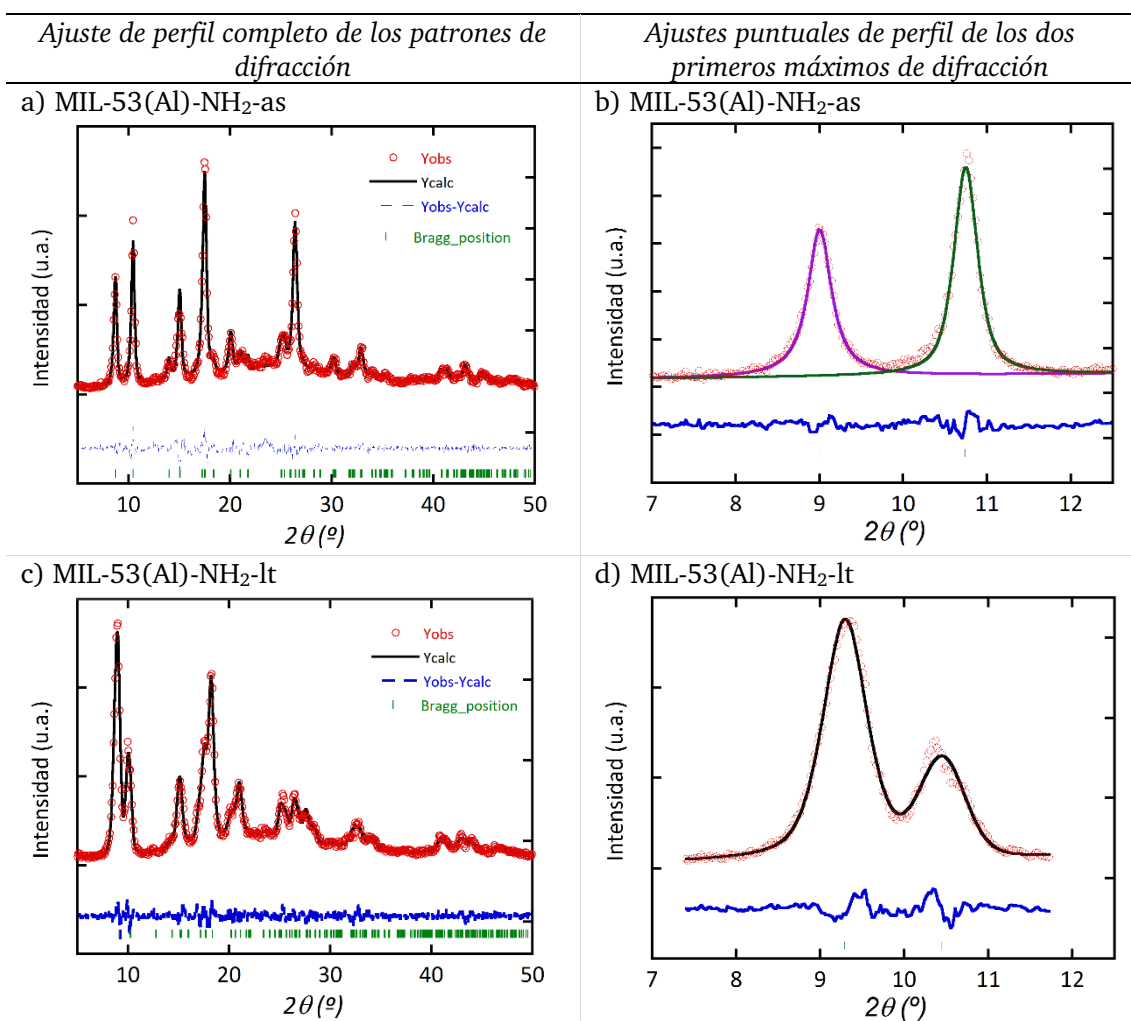


Figura 23. Ajuste del perfil completo de los patrones de difracción de (a) MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-as y (c) MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-LT. Ajustes puntuales del perfil de los dos primeros máximos de difracción para (b) MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-as y (d) MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-LT.

En cuanto a la estructura metal-orgánica dopada con Pt y Sn (MIL-53(Al)-PtSn), los átomos de Pt y Sn han sido adsorbidos por la estructura, debido al cambio en el patrón de difracción (Figura 24) respecto al MOF lavado y activado (Figura 23d). Estos cambios a nivel estructural sugieren que el material captura en el interior de sus poros Pt y Sn, y que el proceso de adsorción va más allá de su adsorción en la superficie de las partículas del MOF<sup>53,57,58</sup>

Tal y como se puede apreciar en la Figura 24 los dos primeros máximos de difracción sugieren una contribución de dos fases diferentes. Además, el difractograma no se ha podido ajustar mediante un análisis de perfil completo (*Pattern Matching*), por lo que se ha realizado un análisis más sencillo realizando el ajuste puntual de su posición, altura media y anchura (*Multiple peak fit*), tal y como se muestra en la Figura 24. El ajuste realizado sugiere que hay dos niveles de dopaje por la posición de los máximos obtenida. Debido a que al deconvolucionar el perfil de los dos primeros máximos de difracción, en el primer máximo se aprecian cuatro máximos y en el segundo dos, mientras que si lo comparamos con el perfil

MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-It esto no ocurre. Los máximos en el material antes de la etapa e dopaje son sencillos y no muestras el sumatorio de dos o más máximos.

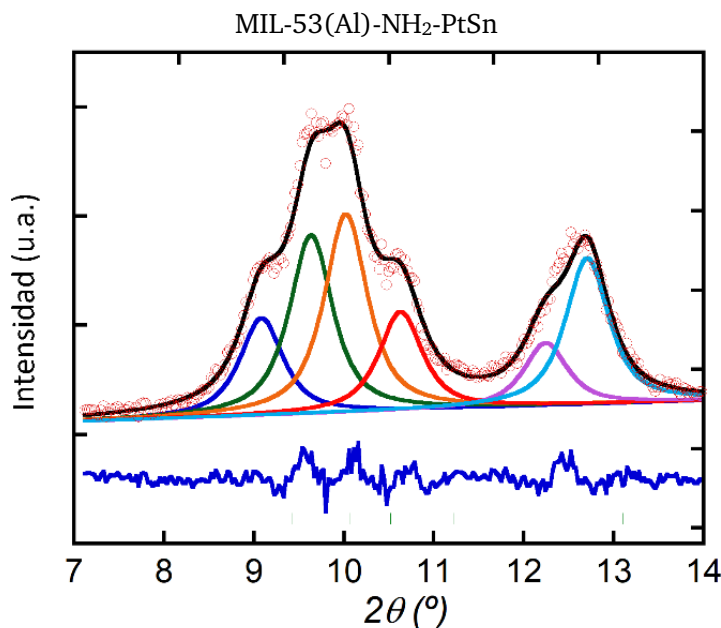


Figura 24. Ajustes puntuales del perfil de los dos primeros máximos de difracción para el MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>-PtSn.

El dopaje con los metales es un proceso complejo que atiende a la afinidad química de los metales y a los puntos de adsorción que tenga el MOF en cuestión. Del perfil de adsorción obtenido para cada uno de los elementos se observa que la afinidad química de adsorción varía para cada uno de los elementos (Figura 25). A bajas concentraciones (10 ppm) se observa una afinidad similar para ambos metales mientras que, a medida que se eleva la concentración de la disolución el MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>, ambas aumentan, pero tiene más afinidad para adsorber Sn. Por tanto, la concentración de la disolución es un factor a tener en cuenta a la hora de calcular la cantidad metálica final en el catalizador derivado del MOF. Es de importancia mencionar que aún y cuando el contenido en Pt y Sn en el material es similar, en la disolución de partida la concentración de Sn es superior a la de Pt, por lo que, en términos relativos, el material es más afín a la adsorción de Pt que a la de Sn. El porcentaje metálico representado en la Figura 25, es respecto del MOF utilizado, con fórmula Al(OH)C<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Pt/Sn. Por lo que, es necesario realizar cálculos para hallar el contenido final metálico una vez el MOF se calcina y la estructura pasa a ser alúmina. Para ello, se utiliza una calculadora (software de libre acceso *Molecular Weight Calculator*). Una vez hemos obtenido el % de cada uno de los elementos que obtenemos en el MOF y, dependiendo de la concentración de la disolución utilizada, podemos ajustar la concentración de la misma para obtener el contenido final deseado en la alúmina, después de la calcinación del material. Por

tanto, para la concentración de 10 ppm, después de calcinar el MOF tendrá cerca de 1.7% de Sn y 1.4% de Pt.

Es importante mencionar que, al trasladar las pruebas de dopaje realizadas en muestras de 100 mg, al dopaje de los 10 gramos de MOF que se usan para generar el catalizador usado en los ensayos, el contenido metálico de Pt y Sn tras su incorporación, y la posterior calcinación del material, es de 0.39% y 0.37% respectivamente. Como se ha comentado con anterioridad, el dopaje de los metales es un proceso complejo que está en función de la afinidad química de los metales y los puntos de adsorción que tenga el MOF en cuestión. De hecho, el mismo se puede modular hasta cierto punto controlando la cantidad de material adsorbente y la concentración de los iones en solución. Sin embargo, los procesos de adsorción son competitivos y pueden dar lugar a desviaciones significativas de los resultados esperados. Por lo que, en este punto, hubiese sido interesante estudiar los factores que influyen en el dopaje por adsorción cuando el proceso es escalado. Se ha de comentar que, si bien este paso es de gran importancia, cada punto de dopaje a diferentes concentraciones hubiese requerido la síntesis de 10 g de material, su limpieza, activación, dopaje y calcinación, por lo que se decidió proceder al estudio de las propiedades catalíticas del material sintetizado en lugar de profundizar en el punto anterior de la investigación.

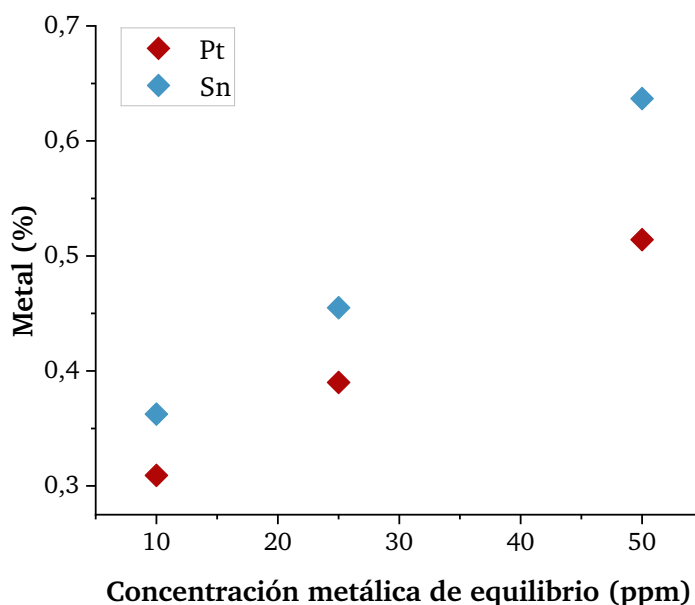


Figura 25. Perfil de adsorción obtenido para el Pt y Sn.

En el estudio realizado con el MET se observan las diferencias en la morfología de las partículas entre el MOF sin calcinar y sin dopado de metales y una vez el material se dopa y se calcina, es decir, el catalizador denominado PtSn/MOF (Figura 26). Como era de esperar, debido a las condiciones de síntesis del material, el tamaño de partícula del mismo es nanométrico con morfologías rectangulares y/o ahusadas alargadas (50-100 nm de largo x 25

– 50 nm ancho)<sup>60,61</sup>. Mientras que, una vez el material se dopa y se calcina, la morfología de los cristales no es tan definida, y en general son de menor tamaño que los del MOF inicial. Además, se aprecian nanopartículas de Pt con un diámetro promedio de 7.4 Å. Estas se pueden haber formado por el depósito y reducción de iones de Pt en el material durante la adsorción, y posteriormente recrystalizado parcialmente durante la calcinación<sup>62,63</sup>.

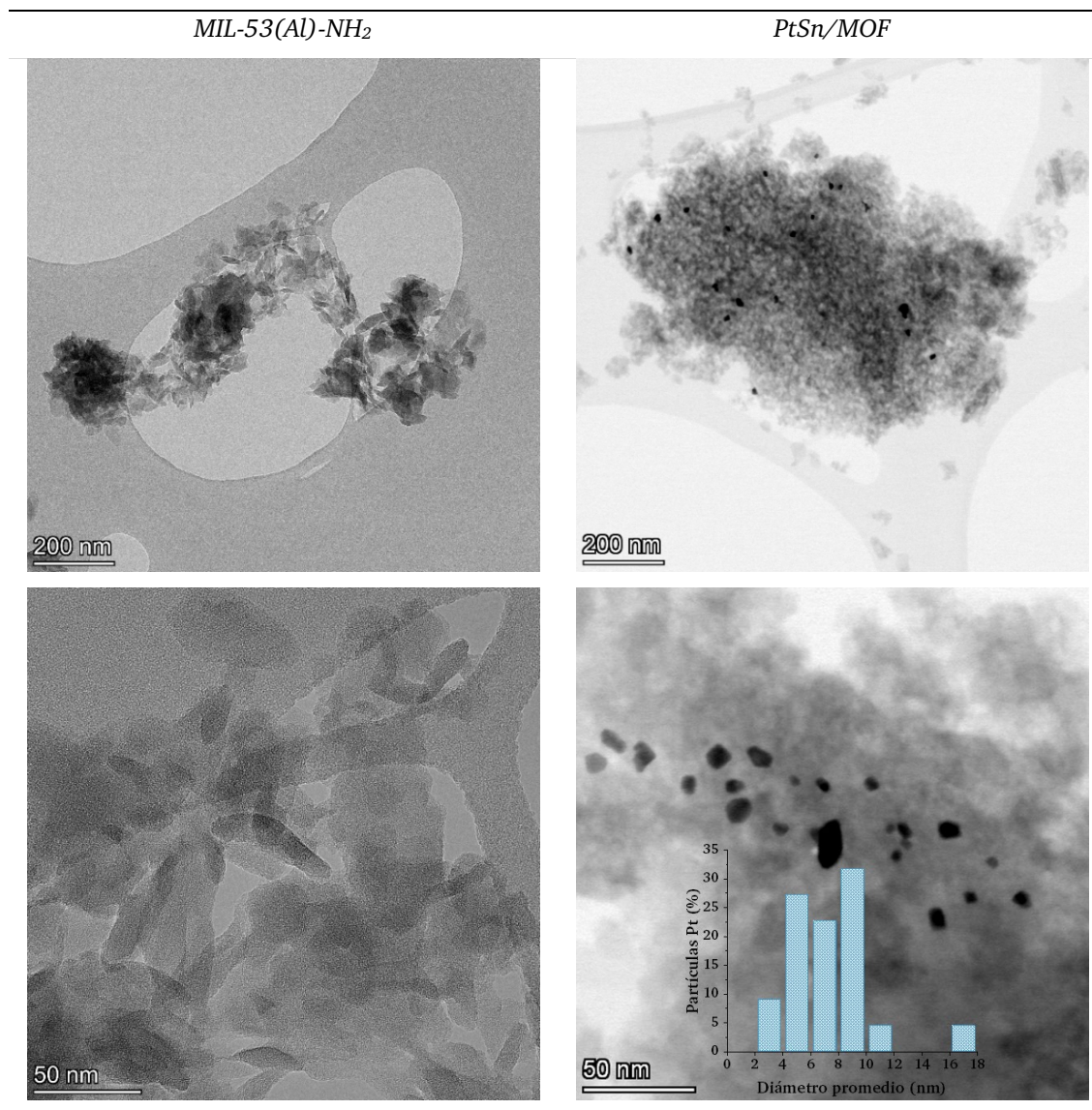


Figura 26. Micrografías MET del MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> y del catalizador PtSn/MOF.

Sin embargo, tras los mapeos METB-EDX realizados al MOF dopado con PtSn, denominado catalizador PtSn/MOF, se aprecia una distribución homogénea del Pt y el Sn a lo largo de las partículas de alúmina debido a la adsorción previa de estos iones en la estructura del MOF (Figura 27). A primera vista, se aprecian partículas de Pt de mayor tamaño. Asimismo, también se encuentra Pt y Sn de manera dispersa y homogéneamente repartido en todo el soporte, que puede corresponder a los iones de Pt(II) y Sn(III) adsorbidos en el MOF que, tras



la etapa de calcinación, quedando integrados de manera homogénea en la alúmina. Además, según se muestra en las micrografías estos dos metales no forman ninguna aleación.

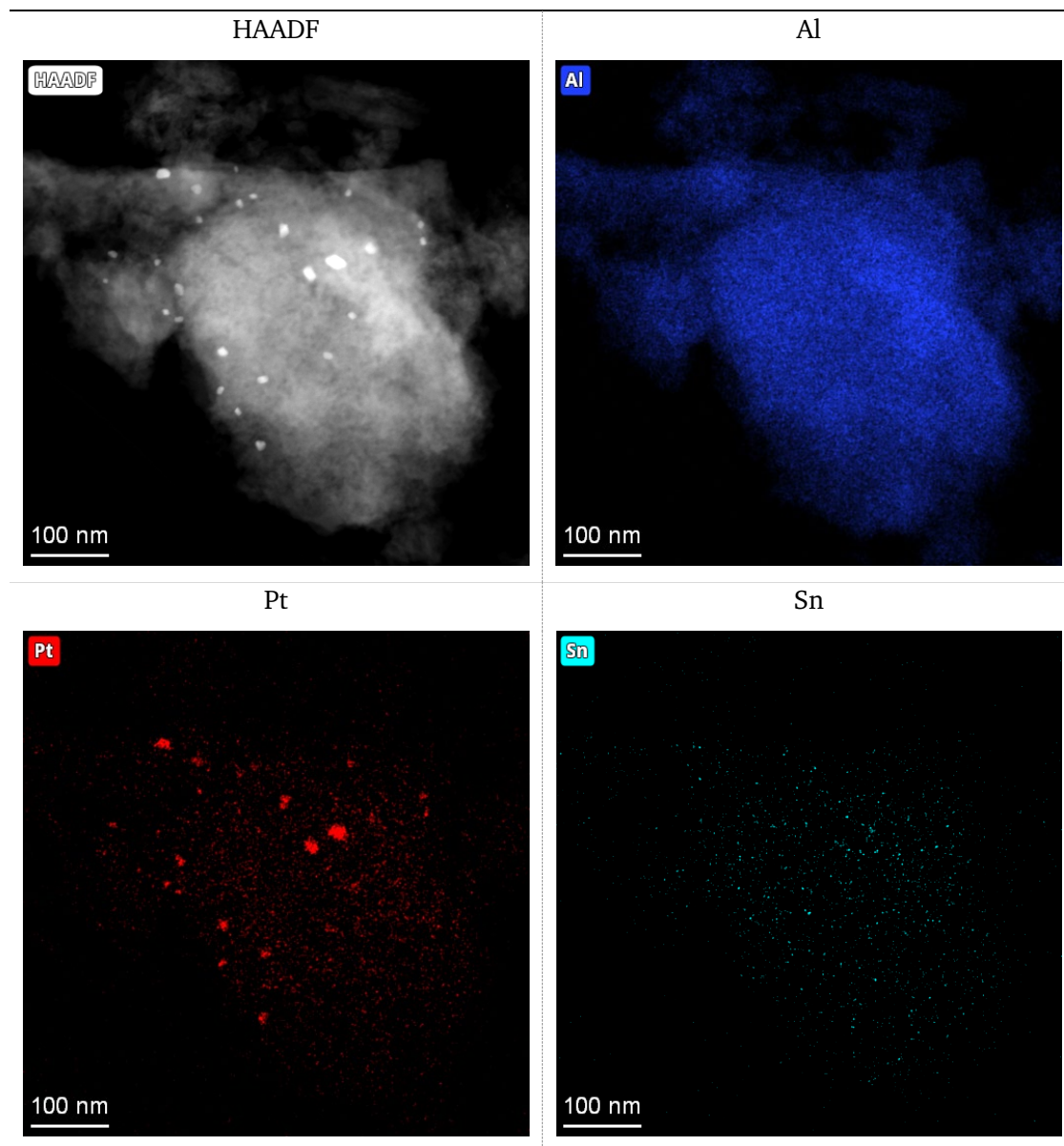


Figura 27. Mapeo METB-EDX del catalizador PtSn/MOF.

## 2.2.2. Comparativa entre el catalizador derivado del MOF y el catalizador convencional

### 2.2.2.1. Resultados de actividad

En relación a los resultados del estudio de la actividad catalítica en función de la temperatura de reacción recogidos en la Figura 28, se observa que el catalizador preparado con la alúmina comercial (PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtiene mejores conversiones a propano. A medida que, aumenta la temperatura de reacción la diferencia entre las conversiones disminuye, hasta obtener valores similares a los 650 °C. Por el contrario, destaca la selectividad hacia propileno del catalizador

derivado del MOF, PtSn/MOF. En este caso, a medida que se eleva la temperatura de reacción el catalizador mantiene su selectividad. Sin embargo, para el catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a los 650 °C la selectividad disminuye hasta el 90.8% (Tabla 7A<sup>II</sup>).

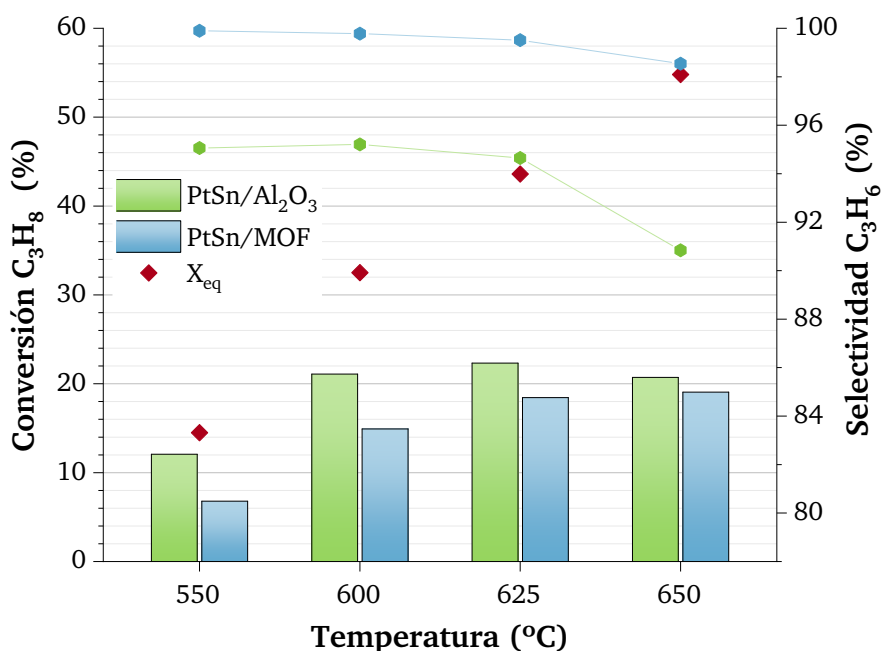


Figura 28. Resultados del estudio de temperatura.

En cuanto a los ensayos de estabilidad realizados a 600 °C se observa la misma tendencia anteriormente descrita (Figura 29). El catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra mejor conversión de propano inicialmente, pero pierde selectividad hacia el producto deseado con el paso del tiempo. Mientras que el catalizador PtSn/MOF aun obteniendo conversiones de un 10 a 5% menores, muestra una selectividad casi completa que se mantiene prácticamente constante desde el inicio (99.7%) al final de la reacción (99.4%). Respecto a los compuestos minoritarios (Tabla 8A<sup>II</sup>), en el caso del catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destaca la selectividad a metano con un valor del 4.2% tras las 18 horas de reacción, seguido de etano y eteno, con un 2.1% y 0.9% respectivamente. Estos datos indican el craqueo más severo que sufre el propano con este catalizador con la posible formación de coque. Por el contrario, en el catalizador PtSn/MOF no hay formación de metano y las selectividades hacia etano y eteno finales son de un 0.5% y 0.1% respectivamente.

Considerando la constante de desactivación ( $k_d$ ) obtenida en los ensayos de estabilidad (Tabla 3), se aprecia que el catalizador derivado del MOF resulta algo más estable, con una  $k_d$  de 0.046 h<sup>-1</sup> frente a 0.050 h<sup>-1</sup> del catalizador convencional (PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



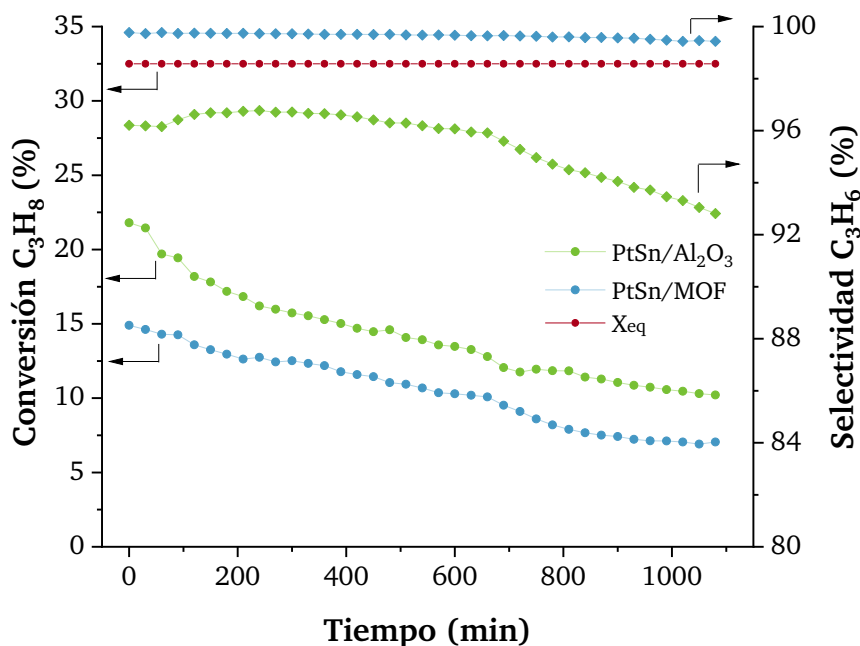


Figura 29. Resultados del estudio de estabilidad.

 Tabla 4. Resultados de conversión ( $X$ ) y selectividad ( $S$ ) inicial y final y parámetro de desactivación ( $k_d$ ).

Catalizador	$X_i(\%)*$	$X_f(\%)$	$S_i(\%)*$	$S_f(\%)$	$k_d(\text{h}^{-1})$
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.8	10.2	95.7	92.8	0.050
PtSn/MOF	14.9	7.0	99.7	99.4	0.046

\*El valor de la conversión inicial de propano para realizar el cálculo de la constante de desactivación se toma a los 10 minutos de comenzar la reacción.

### 2.2.2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores

Los catalizadores (PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PtSn/MOF) muestran un contenido metálico similar entorno al 0.4% de Pt y Sn tal y como se aprecia en la Tabla 9A<sup>II</sup>. En cuanto a las propiedades texturales, aunque el MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> muestra un área superficial bastante más elevado que la alúmina comercial, de 416.1 m<sup>2</sup>/g y 202.0 m<sup>2</sup>/g respectivamente, el catalizador derivado del MOF sufre una disminución considerable en el área superficial de 121.7 m<sup>2</sup>/g, mientras que esto no ocurre con el catalizador convencional, 177.6 m<sup>2</sup>/g. Esto puede deberse a los cambios estructurales que sufre el MOF en el proceso de calcinación. En relación a la dispersión del Pt se observa claramente que el catalizador soportado en la alúmina comercial (PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) muestra una mejor dispersión, del 13.08% frente al 1.17% que tiene el catalizador PtSn/MOF. Este hecho puede ser el principal motivo por el cual el catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiene mejores resultados de conversión.

Mediante los análisis de XPS se estudia la composición y el estado químico de la superficie de los catalizadores. Los resultados correspondientes a esta técnica se recogen en la Tabla 10A<sup>II</sup>. El espectro de Sn 3d<sub>5/2</sub> se deconvoluciona obteniendo dos picos, entorno a los 485.8 eV el

primero y 487.5 eV el segundo, tal y como se puede observar en la Figura 30. El primer pico se atribuye a las especies de Sn reducido (Sn metálico,  $\text{Sn}^0$ ) o aleado ( $\text{PtSn}_x$ ), mientras que el segundo pico a las especies oxidadas del Sn ( $\text{Sn}^{+2}$  y  $\text{Sn}^{+4}$ ). Según la literatura, es imposible discriminar entre las especies  $\text{Sn}^{+2}$  y  $\text{Sn}^{+4}$  ya que sus energías de ligadura son muy similares<sup>11,19,22</sup>. El tipo de soporte parece no afectar al estado químico del Sn, donde las especies oxidadas ( $\text{Sn}^{+2}$  y  $\text{Sn}^{+4}$ ) representan el 44.3% y 44.6% y las reducidas el 55.7% y 55.4%, para el catalizador PtSn y PtSn/MOF respectivamente (Tabla 10A<sup>II</sup>).

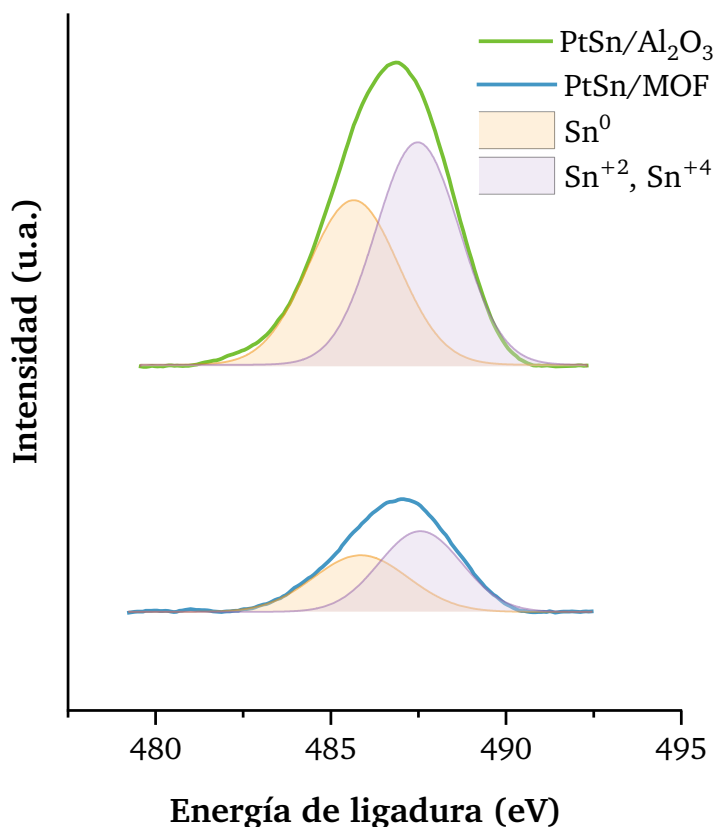


Figura 30. Espectros XPS del  $\text{Sn}3d_{5/2}$  de los catalizadores  $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{PtSn}/\text{MOF}$ .

Sin embargo, la señal de los espectros es más intensa cuando el catalizador está soportado en la alúmina comercial. Además, para este catalizador, tal y como se indica en la Tabla 10A<sup>II</sup> la relación atómica Sn/Al es mayor. Esto puede ser un indicativo de una mayor relación atómica Sn/Pt, posiblemente debido al método de adición de los metales. Lo que conllevaría un enriquecimiento de Sn superficial y por consiguiente la posibilidad de que las partículas de Pt se encuentren tapadas por el Sn<sup>23</sup>. Además, tal y como se indica en la Tabla 10A<sup>II</sup> la relación atómica Sn/Al es menor en el catalizador derivado del MOF. Si tenemos en cuenta las evidencias experimentales en su conjunto, dos pueden ser las posibles explicaciones., (i) que el Sn esté peor disperso en el soporte<sup>24</sup>, y (ii) que parte del Sn(II) y Pt(II) adsorbido por el MOF no estén accesibles en la superficie de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  derivada de su calcinación, sino

encapsulados en el interior de la misma. En comparación, en el catalizador con el soporte comercial los metales añadidos quedan impregnados en la superficie de la alúmina o en poros accesibles, mientras que en la alúmina derivada del MOF, solamente un porcentaje de los mismos estarían localizados en superficie o accesibles y resultarían activos para realizar la reacción. De hecho, esta mala incorporación del metal puede ser uno de los factores que expliquen el menor rendimiento del material. Tal y como se muestra en los mapeos EDX recogidos en la Figura 31, el catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra partículas de Sn de mayor tamaño y poco dispersas en la superficie del material, mientras que este metal en el catalizador derivado del MOF se encuentra muy bien disperso en toda la muestra. Además, al evaluar la micrografía con el Pt y Sn se observa que en el caso del catalizador soportado en la alúmina comercial parte de las partículas de Pt quedan tapadas por las aglomeraciones de Sn.

El rendimiento de deshidrogenación está estrechamente ligado a la acidez del catalizador. La acidez de los catalizadores se examina con los análisis de DTP-NH<sub>3</sub> y los resultados de acidez total y área y temperatura máxima correspondiente a cada pico de desorción se recogen en la Tabla 11A<sup>II</sup>. En los perfiles de acidez representados en la Figura 32, se observa la distribución de los centros ácidos, donde se diferencian claramente tres picos, correspondientes a la acidez débil, media y fuerte. Además, se aprecia claramente la menor acidez total del catalizador soportado en el MOF. El catalizador PtSn/MOF muestra una acidez total de 49.4 μmolNH<sub>3</sub>/g<sub>cat</sub>, un 38.2% menos que el catalizador convencional. Asimismo, también se aprecia un cambio en los centros de acidez una vez deconvolucionada la curva. Tanto la acidez media como la fuerte del catalizador PtSn/MOF disminuye en comparación con el catalizador PtSn. Estos resultados están estrechamente ligados a los resultados de selectividad obtenidos en los ensayos de actividad. Esto se debe a que, por un lado, para la reacción de deshidrogenación de propano, según diversas referencias bibliográficas, se requiere disminuir la acidez total del catalizador debido a que la misma es una de las causas de la desactivación del catalizador<sup>6</sup>. Por otro lado, se sabe que los centros de acidez fuerte son los causantes de las reacciones secundarias indeseadas, y por tanto, uno de los motivos por los cuales se pierde selectividad hacia propileno. Según los resultados de acidez de los catalizadores se observa como la acidez débil del PtSn/MOF aumenta en comparación con el catalizador PtSn, en detrimento tanto de la acidez media como de la fuerte. Por tanto, estos resultados están en consonancia con la actividad catalítica del catalizador derivado del MOF, pero sobre todo en acuerdo con la alta selectividad del mismo hacia el propileno.

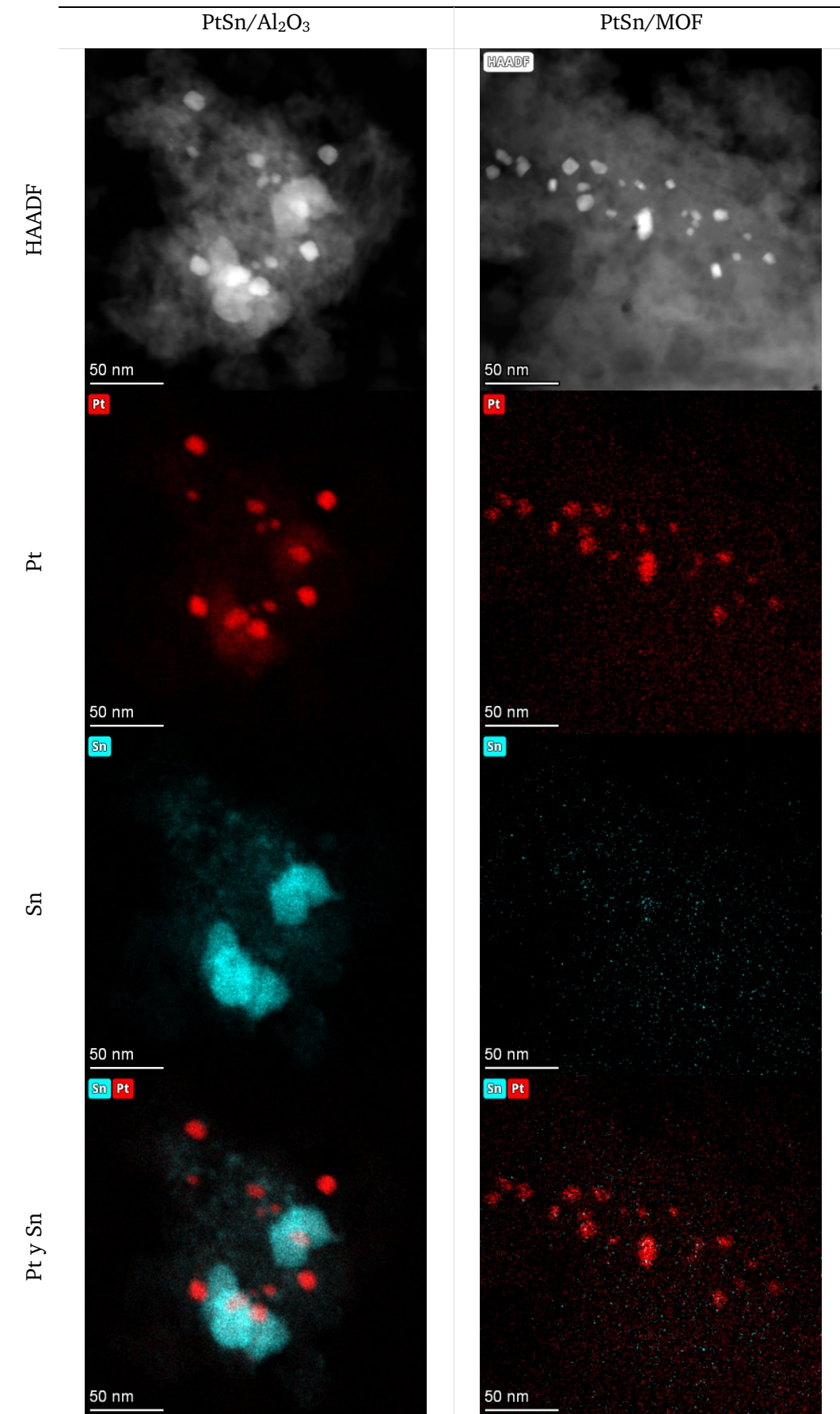


Figura 31. Mapeo METB-EDX del catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PtSn/MOF.

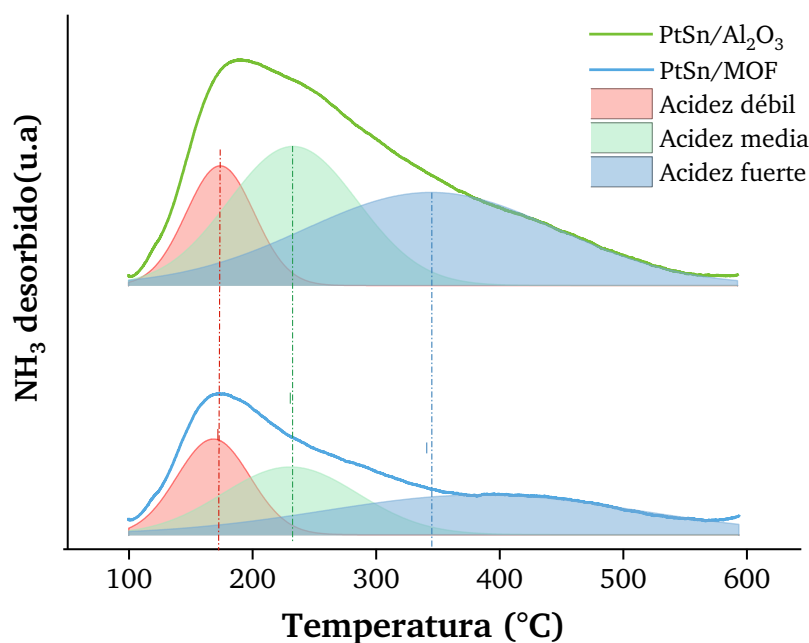


Figura 32. Perfiles de los análisis de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PtSn/MOF.

Dado que la deposición de carbón es el principal motivo de la desactivación de los catalizadores PtSn, tras los ensayos de actividad (estudio de la temperatura y estudio de la estabilidad del catalizador) se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) para medir el contenido de carbón depositado en los catalizadores<sup>34,35</sup>. En la Figura 33 se muestran las curvas TGA de los catalizadores, donde se identifican dos pérdidas de peso. El primer pico se encuentra entorno a los 100 °C y se atribuye a la eliminación de agua, mientras que el segundo pico (400 < T > 600 °C) se debe a la combustión del carbón depositado<sup>13</sup>. El catalizador soportado en la alúmina comercial (PtSn), muestra en los dos estudios de actividad un segundo pico acusado debido a la combustión del carbón depositado en la superficie del catalizador. Sin embargo, en el caso del catalizador derivado del MOF no se aprecia dicho pico.

Además, tras los ensayos de actividad el catalizador PtSn muestra casi el cuádruple de contenido de C que el catalizador PtSn/MOF (Tabla 4) según la medida de TGA. Por lo que, el catalizador derivado de la estructura metal-orgánica mejora la selectividad a propileno, lo que está en consonancia con los resultados de acidez obtenidos donde el catalizador soportado en la estructura MOF muestra entorno al 40% menos de acidez total en comparación con su homólogo soportado en la alúmina comercial.

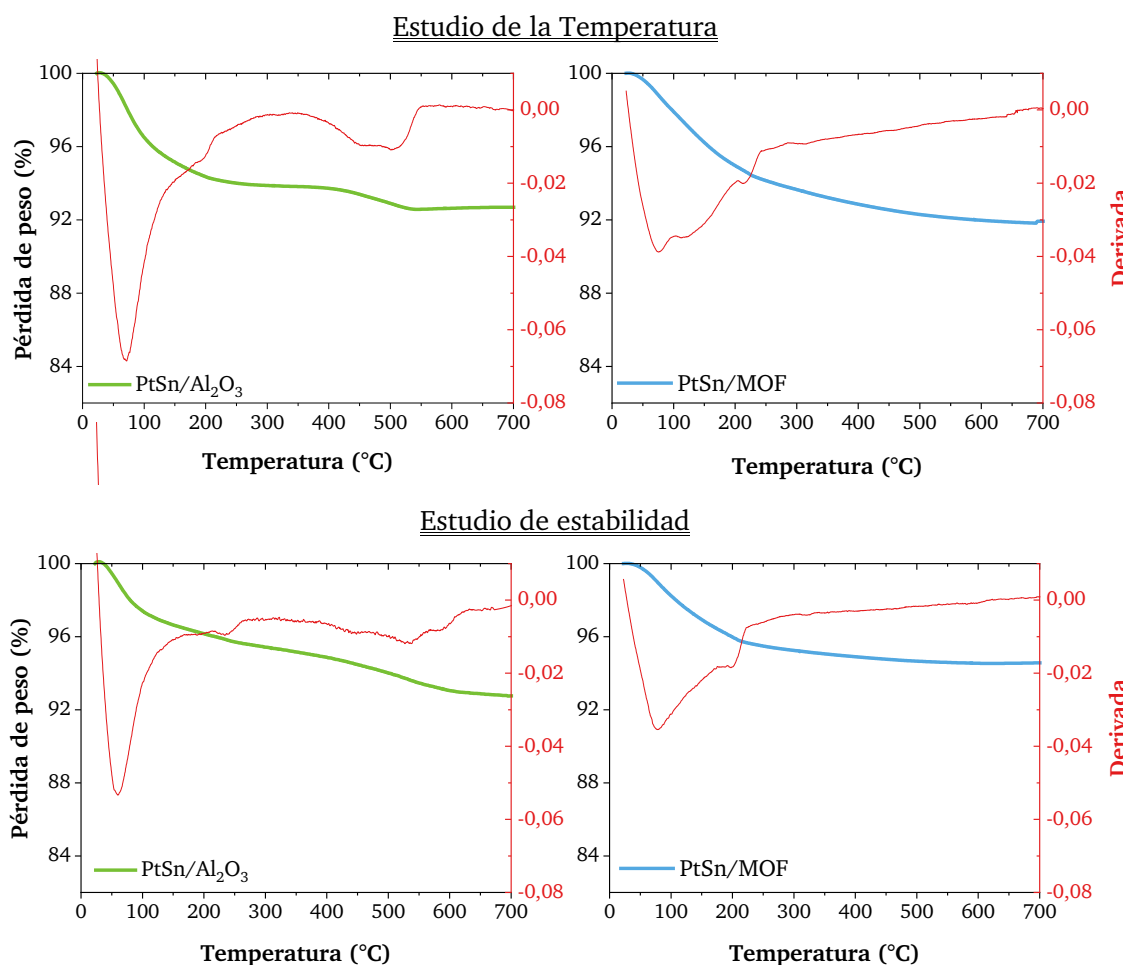


Figura 33. Curvas TGA de los catalizadores usados (Estudio de la temperatura y de estabilidad).

Tabla 5. Contenido de carbón (%) obtenido de los análisis TGA.

Catalizador	Contenido C (%)	
	Ensayos T	Ensayos estabilidad
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.29	2.67
PtSn/MOF	1.72	0.68

Asimismo, de las micrografías METB realizadas antes y después de los ensayos de estabilidad recogidas en la Figura 34 se observa un claro engrosamiento de las partículas de Pt en el caso del catalizador soportado en la alúmina comercial, PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto puede estar ligado con la peor estabilidad de este catalizador y con el hecho de que se genere más coque. Y en consecuencia con la promoción de las reacciones secundarias o de cracking y por ende de la peor selectividad hacia propileno.

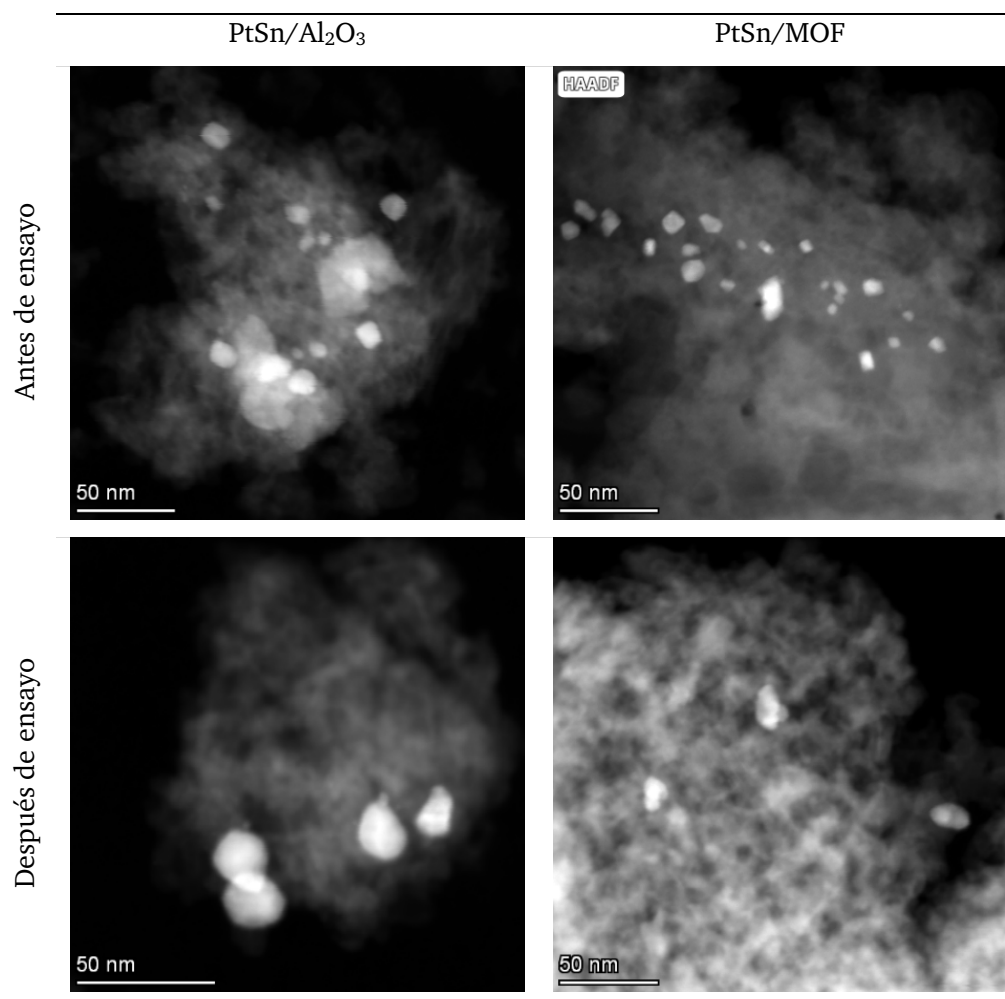


Figura 34. Micrografías METB antes y después de los ensayos de estabilidad.

### 2.3. Conclusiones

En este segundo estudio se ha desarrollado un catalizador PtSn derivado de una estructura metal-orgánica (MOF) y se ha estudiado su actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de propano, y se ha comparado con un catalizador soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y preparado por impregnación.

En cuanto al MOF de la familia MIL-53 sintetizado, se ha obtenido una estructura con los poros desbloqueados tras el proceso de limpieza. Tal y como se ha mencionado, el proceso de dopaje con los metales en el MOF es un proceso complejo que depende en gran medida de la afinidad química de los metales y los puntos de adsorción que tenga el MOF. Tras el dopaje del Pt y Sn y la posterior etapa de calcinación se obtiene un catalizador con una cantidad de Pt y Sn entorno al 0.4% cada uno de los metales. La cantidad final metálica obtenida difiere un poco de las pruebas previas de adsorción realizadas debido a los procesos de adsorción competitivos que se pueden dar en el proceso de dopaje.

En cuanto a los resultados de actividad realizados, el catalizador derivado del MOF (PtSn/MOF) muestra una menor conversión de propano que el catalizador convencional. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura la diferencia en las conversiones entre catalizadores es menor. Dado que en el catalizador convencional el Pt se encuentra mejor disperso.

Sin embargo, destaca la excelente selectividad hacia el propileno obtenida con el catalizador PtSn/MOF, debido principalmente a la menor acidez total del catalizador.

El catalizador PtSn/MOF es ligeramente más estable, dado que la constante de desactivación ( $k_d$ ) en este catalizador es menor en comparación con el catalizador PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto puede estar ligado con las buenas características que tiene este catalizador, dado que no se aprecia formación de coque significativa, y asimismo, la selectividad hacia propileno es máxima. Además, según muestran los análisis XPS y lo que se confirma mediante las micrografías MET, el Pt en el catalizador convencional se encuentra poco disperso e incluso ocluido dentro de la estructura. Además, también se observa que parte del Sn puede estar en la superficie tapando las partículas de Pt. el catalizador convencional, se observa la presencia de Sn en la superficie que puede encontrarse tapando las partículas de Pt.



### 3. Referencias

1. Dai Y, Gao X, Wang Q, Wan X, Zhou C, Yang Y. Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chem Soc Rev.* 2021;50(9):5590-5630. doi:10.1039/d0cs01260b
2. Wang G, Zhu X, Li C. Recent Progress in Commercial and Novel Catalysts for Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes. *Chem Rec.* 2020;20(6):604-616. doi:10.1002/tcr.201900090
3. Hu Z, Yang D, Wang Z, Yuan Z. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese J Catal.* 2019;40(9):1233-1254. doi:10.1016/S1872-2067(19)63360-7
4. Sattler JJHB, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, Weckhuysen BM. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem Rev.* 2014;114(20):10613-10653. doi:10.1021/cr5002436
5. Lian Z, Si C, Jan F, Zhi S, Li B. Coke Deposition on Pt-Based Catalysts in Propane Direct Dehydrogenation: Kinetics, Suppression, and Elimination. *ACS Catal.* 2021;11(15):9279-9292. doi:10.1021/acscatal.1c00331
6. Chen S, Chang X, Sun G, et al. Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chem Soc Rev.* 2021;50(5):3315-3354. doi:10.1039/d0cs00814a
7. Ruiz-Martínez J, Sepúlveda-Escribano A, Anderson JA, Rodríguez-Reinoso F. Influence of the preparation method on the catalytic behaviour of PtSn/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catal Today.* 2007;123(1-4):235-244. doi:10.1016/j.cattod.2007.02.013
8. Alvarez-Galvan MC, Navarro RM, Rosa F, Briceño Y, Ridao MA, Fierro JLG. Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate: Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel.* 2008;87(12):2502-2511. doi:10.1016/j.fuel.2008.03.003
9. Vu BK, Song MB, Ahn IY, et al. Pt-Sn alloy phases and coke mobility over Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for propane dehydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 2011;400(1-2):25-33. doi:10.1016/j.apcata.2011.03.057
10. Zhang Y, Zhou Y, Liu H, Wang Y, Xu Y, Wu P. Effect of La addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 2007;333(2):202-210. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.049
11. Zhang Y, Zhou Y, Shi J, et al. Propane dehydrogenation over PtSnNa/La-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of la content. *Fuel Process Technol.* 2013;111:94-104. doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.001
12. Wang G, Lu K, Yin C, et al. One-step fabrication of ptsn/ $\gamma$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts with la post-modification for propane dehydrogenation. *Catalysts.* 2020;10(9):1-11. doi:10.3390/catal10091042
13. Naseri M, Tahriri Zangeneh F, Taeb A. The effect of Ce, Zn and Co on Pt-based catalysts in propane dehydrogenation. *React Kinet Mech Catal.* 2019;126(1):477-495. doi:10.1007/s11144-018-1470-5
14. Zhang Y, Zhou Y, Shi J, et al. Effect of zinc addition on catalytic properties of PtSnK/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for isobutane dehydrogenation. *Fuel Process Technol.* 2012;96:220-227. doi:10.1016/j.fuproc.2011.12.040
15. Silvestre-Albero J, Serrano-Ruiz JC, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F. Modification of the catalytic behaviour of platinum by zinc in crotonaldehyde

- hydrogenation and iso-butane dehydrogenation. *Appl Catal A Gen.* 2005;292(1-2):244-251. doi:10.1016/j.apcata.2005.06.005
16. Seo H, Lee JK, Hong UG, et al. Direct dehydrogenation of n-butane over Pt/Sn/M/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of third metal (M) addition. *Catal Commun.* 2014;47:22-27. doi:10.1016/j.catcom.2014.01.007
  17. Siddiqi G, Sun P, Galvita V, Bell AT. Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation. *J Catal.* 2010;274(2):200-206. doi:10.1016/j.jcat.2010.06.016
  18. Saerens S, Sabbe MK, Galvita V V., Redekop EA, Reyniers MF, Marin GB. The Positive Role of Hydrogen on the Dehydrogenation of Propane on Pt(111). *ACS Catal.* 2017;7(11):7495-7508. doi:10.1021/acscatal.7b01584
  19. Dong A hua, Wang K, Zhu S zhen, Yang G bing, Wang X tao. Facile preparation of PtSn-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with large pore size and its improved catalytic performance for isobutane dehydrogenation. *Fuel Process Technol.* 2017;158:218-225. doi:10.1016/j.fuproc.2017.01.004
  20. Yu C, Xu H, Ge Q, Li W. Properties of the metallic phase of zinc-doped platinum catalysts for propane dehydrogenation. *J Mol Catal A Chem.* 2007;266(1-2):80-87. doi:10.1016/j.molcata.2006.10.025
  21. Zhang K, Zhang H, Ma H, Ying W, Fang D. The effect of preparation method on the performance of PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for acetic acid hydrogenation. *Polish J Chem Technol.* 2015;17(1):11-17. doi:10.1515/pjct-2015-0003
  22. Serrano-Ruiz JC, Huber GW, Sánchez-Castillo MA, Dumesic JA, Rodríguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. Effect of Sn addition to Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: An XPS, <sup>119</sup>Sn Mössbauer and microcalorimetry study. *J Catal.* 2006;241(2):378-388. doi:10.1016/j.jcat.2006.05.005
  23. Hou F, Zhao H, Song H, et al. Insight into the structure evolution and the associated catalytic behavior of highly dispersed Pt and PtSn catalysts supported on La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanorods. *RSC Adv.* 2017;7(77):48649-48661. doi:10.1039/c7ra10084a
  24. Del Angel G, Bonilla A, Peña Y, Navarrete J, Fierro JLG, Acosta DR. Effect of lanthanum on the catalytic properties of PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts prepared by successive impregnation and controlled surface reaction. *J Catal.* 2003;219(1):63-73. doi:10.1016/S0021-9517(03)00140-4
  25. Zhang Y, Xue M, Zhou Y, et al. Propane dehydrogenation over Ce-containing ZSM-5 supported platinum–tin catalysts: Ce concentration effect and reaction performance analysis†. *RSC Adv.* 2016;6(35):29410-29422. doi:10.1039/c6ra04173f
  26. Ali SA, Almulla FM, Jermy BR, et al. Hierarchical composite catalysts of MCM-41 on zeolite Beta for conversion of heavy reformat to xylenes. *J Ind Eng Chem.* 2021;98(April):189-199. doi:10.1016/j.jiec.2021.04.003
  27. Zhang Y, Zhao Y, Otroshchenko T, et al. Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO<sub>2</sub> for efficient C–H bond activation. *Nat Commun.* 2018;9(1):1-10. doi:10.1038/s41467-018-06174-5
  28. Martín N, Viniestra M, Zarate R, Espinosa G, Batina N. Coke characterization for an industrial Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalyst. *Catal Today.* 2005;107-108:719-725. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.002
  29. Shi Y, Li X, Rong X, Gu B, Wei H, Sun C. Influence of support on the catalytic properties of Pt-Sn-K/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for propane dehydrogenation. *RSC Adv.* 2017;7(32):19841-19848. doi:10.1039/c7ra02141k

30. Duan Y, Zhou Y, Zhang Y, Sheng X, Zhou S, Zhang Z. Effect of aluminum modification on catalytic properties of PtSn-based catalysts supported on SBA-15 for propane dehydrogenation. *J Nat Gas Chem.* 2012;21(2):207-214. doi:10.1016/S1003-9953(11)60356-3
31. Ji Z, Miao D, Gao L, Pan X, Bao X. Effect of pH on the catalytic performance of PtSn/B-ZrO<sub>2</sub> in propane dehydrogenation. *Chinese J Catal.* 2020;41(4):719-729. doi:10.1016/S1872-2067(19)63395-4
32. Fan X, Li J, Zhao Z, et al. Dehydrogenation of propane over PtSnAl/SBA-15 catalysts: Al addition effect and coke formation analysis. *Catal Sci Technol.* 2015;5(1):339-350. doi:10.1039/c4cy00951g
33. Wang G, Lu K, Yin C, et al. La Post-Modification for Propane Dehydrogenation. :1-11.
34. Li Q, Sui Z, Zhou X, Zhu Y, Zhou J, Chen D. Coke formation on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in propane dehydrogenation: Coke characterization and kinetic study. *Top Catal.* 2011;54(13-15):888-896. doi:10.1007/s11244-011-9708-8
35. Nawaz Z, Baksh F, Zhu J, Wei F. Dehydrogenation of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> paraffin's to corresponding olefins over slit-SAPO-34 supported Pt-Sn-based novel catalyst. *J Ind Eng Chem.* 2013;19(2):540-546. doi:10.1016/j.jiec.2012.09.024
36. Butova V V, Soldatov MA, Guda AA, Lomachenko KA, Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ Chem Rev.* 2016;85(3):280-307. doi:10.1070/rcr4554
37. Oar-Arteta L, Wezendonk T, Sun X, Kapteijn F, Gascon J. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Mater Chem Front.* 2017;1(9):1709-1745. doi:10.1039/c7qm00007c
38. Chen J, Shen K, Li Y. Greening the Processes of Metal–Organic Framework Synthesis and their Use in Sustainable Catalysis. *ChemSusChem.* 2017;10(16):3165-3187. doi:10.1002/cssc.201700748
39. Alhumaimess MS. Metal–organic frameworks and their catalytic applications. *J Saudi Chem Soc.* 2020;24(6):461-473. doi:10.1016/j.jscs.2020.04.002
40. Ali Akbar Razavi S, Morsali A. Linker functionalized metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev.* 2019;399:213023. doi:10.1016/j.ccr.2019.213023
41. Shearer GC, Vitillo JG, Bordiga S, Svelle S, Olsbye U, Lillerud KP. Functionalizing the Defects: Postsynthetic Ligand Exchange in the Metal Organic Framework UiO-66. *Chem Mater.* 2016;28(20):7190-7193. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02749
42. Bitzer J, Kleist W. Synthetic Strategies and Structural Arrangements of Isoreticular Mixed-Component Metal–Organic Frameworks. *Chem - A Eur J.* 2019;25(8):1866-1882. doi:10.1002/chem.201803887
43. Mandal S, Natarajan S, Mani P, Pankajakshan A. Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications. *Adv Funct Mater.* 2021;31(4):1-22. doi:10.1002/adfm.202006291
44. Ji Z, Wang H, Canossa S, Wuttke S, Yaghi OM. Pore Chemistry of Metal–Organic Frameworks. *Adv Funct Mater.* 2020;30(41):1-24. doi:10.1002/adfm.202000238
45. Farha OK, Eryazici I, Jeong NC, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *J Am Chem Soc.* 2012;134(36):15016-15021. doi:10.1021/ja3055639
46. Martin RL, Haranczyk M. Exploring frontiers of high surface area metal–organic frameworks. *Chem Sci.* 2013;4(4):1781-1785. doi:10.1039/c3sc00033h

47. Metzger ED, Brozek CK, Comito RJ, Dinca M. Selective dimerization of ethylene to 1-butene with a porous catalyst. *ACS Cent Sci.* 2016;2(3):148-153. doi:10.1021/acscentsci.6b00012
48. Mlinar AN, Keitz BK, Gygi D, Bloch ED, Long JR, Bell AT. Selective propene oligomerization with nickel(II)-based metal-organic frameworks. *ACS Catal.* 2014;4(3):717-721. doi:10.1021/cs401189a
49. Nguyen HGT, Schweitzer NM, Chang CY, et al. Vanadium-node-functionalized UiO-66: A thermally stable MOF-supported catalyst for the gas-phase oxidative dehydrogenation of cyclohexene. *ACS Catal.* 2014;4(8):2496-2500. doi:10.1021/cs5001448
50. Sarazen ML, Jones CW. MOF-Derived Iron Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation. *J Phys Chem C.* 2018;122(50):28637-28644. doi:10.1021/acs.jpcc.8b08066
51. Wang Y, Suo Y, Ren J, Wang Z, Yuan Z. Spatially isolated cobalt oxide sites derived from MOFs for direct propane dehydrogenation. *J Colloid Interface Sci.* 2021;594(15):113-121. doi:10.1016/j.jcis.2021.03.023
52. Li Z, Peters AW, Platero-Prats AE, et al. Fine-Tuning the Activity of Metal-Organic Framework-Supported Cobalt Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J Am Chem Soc.* 2017;139(42):15251-15258. doi:10.1021/jacs.7b09365
53. Li Z, Peters AW, Bernales V, et al. Metal-Organic Framework Supported Cobalt Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane at Low Temperature. *ACS Cent Sci.* 2017;3(1):31-38. doi:10.1021/acscentsci.6b00290
54. Liu J, Chen L, Cui H, Zhang J, Zhang L, Su CY. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem Soc Rev.* 2014;43(16):6011-6061. doi:10.1039/c4cs00094c
55. Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y, Díaz I. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources. *Green Chem.* 2015;17(3):1500-1509. doi:10.1039/c4gc01861c
56. Giovine R, Volkringer C, Trébosc J, et al. NMR crystallography to probe the breathing effect of the MIL-53(Al) metal-organic framework using solid-state NMR measurements of <sup>13</sup>C-<sup>27</sup>Al distances. *Acta Crystallogr Sect C Struct Chem.* 2017;73(3):176-183. doi:10.1107/S2053229616017915
57. Howarth AJ, Katz MJ, Wang TC, et al. High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal-Organic Frameworks. *J Am Chem Soc.* 2015;137(23):7488-7494. doi:10.1021/jacs.5b03904
58. Zheng J, Ye J, Ortuño MA, et al. Selective Methane Oxidation to Methanol on Cu-Oxo Dimers Stabilized by Zirconia Nodes of an NU-1000 Metal-Organic Framework. *J Am Chem Soc.* 2019;141(23):9292-9304. doi:10.1021/jacs.9b02902
59. Levin I, Brandon D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *J Am Ceram Soc.* 1998;81(8):1995-2012. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
60. Bitzer J, Teubnerová M, Kleist W. Increasing the Complexity in the MIL-53 Structure: The Combination of the Mixed-Metal and the Mixed-Linker Concepts. *Chem - A Eur J.* 2021;27(5):1724-1735. doi:10.1002/chem.202003304
61. Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y, Díaz I. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources. *Green Chem.* 2015;17(3):1500-1509. doi:10.1039/c4gc01861c
62. Lo WS, Chou LY, Young AP, et al. Probing the Interface between Encapsulated Nanoparticles and Metal-Organic Frameworks for Catalytic Selectivity Control. *Chem*

*Mater.* 2021;33(6). doi:10.1021/acs.chemmater.0c03007

63. Chen L, Luque R, Li Y. Encapsulation of metal nanostructures into metal-organic frameworks. *Dalt Trans.* 2018;47(11):3663-3668. doi:10.1039/c8dt00092a



## **Capítulo VI**

### *Conclusiones globales y propuestas de futuro*





El desarrollo de la presente Tesis Doctoral se ha dedicado al estudio de nuevos sistemas de reacción y catalíticos para la obtención de hidrógeno y de propileno, a partir de las reacciones de reformado de vapor de agua y la deshidrogenación de propano, respectivamente. En lo referente al reformado de metano, se ha estudiado tanto la configuración del reactor cerámico poroso, así como el diseño conceptual de un reactor de membrana o reactores con membrana. En cuanto a la deshidrogenación de propano, primero se ha investigado la preparación de los catalizadores PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la modificación del soporte con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la adición de zinc como tercer metal. Para luego, estudiar el uso de estructuras metal-orgánicas como soporte de los catalizadores de PtSn.

A continuación, se resumen las conclusiones más significativas alcanzadas en esta tesis doctoral. Además, también se proponen trabajos futuros para cada una de las líneas de investigación estudiadas.

### **Reactor cerámico poroso, RCP**

El principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar el efecto de las capas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ y el número de deposiciones de Pd realizadas sobre un tubo cerámico poroso para la producción de hidrógeno. Las principales conclusiones logradas se pueden resumir de la siguiente manera:

- Se ha diseñado un reactor catalítico basado en un tubo cerámico poroso con capas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ donde se ha depositado el Pd. La actividad catalítica del RCP en el SMR depende en gran medida del espesor de las capas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ y/o el número de deposiciones de Pd, que afectan a la dispersión del catalizador.
- El reactor con una capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ (100/1/2) presenta los mejores resultados de actividad cuando se realiza una deposición de Pd en el soporte, más si cabe a baja temperatura ( $X_{CH_4}(T = 500\text{ }^\circ\text{C}) = 15.6\%$ ). Esto se debe a que el reactor consta de una primera capa con una elevada concentración de Pd y a lo largo del soporte también se encuentran partículas de Pd. Mientras que el reactor con dos capas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ (100/2/2) muestra el mejor rendimiento, alcanzando un rendimiento a hidrógeno del 60.9% a 800 °C, cuando el reactor no tiene la deposición previa de Pd. Esto se debe a que debido a las dos capas el reactor tiene mayor cantidad de Pd que si solo se depositado una única capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ.
- Para los sistemas desarrollados el reactor 100/2/2 es el más activo y el que mejores resultados de actividad ofrece en cuanto al efecto de las capas aditivadas se refiere.
- En cuanto al efecto de la deposición de Pd, si se considera una única capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ, el reactor 100/1/2 presenta los mejores resultados de actividad debido

a que el Pd se encuentra disperso a lo largo de toda la sección transversal del tubo cerámico. Sin embargo, esto no ocurre cuando el reactor tiene dos capas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ , donde el reactor 100/2/2 sin la deposición de Pd en el soporte muestra mejores resultados de actividad que el 100/2/3. Esto es debido a que una deposición extra de Pd (100/2/3) conlleva un engrosamiento de las partículas en el soporte del reactor, empeorando la dispersión del catalizador.

- Tras los experimentos de SMR los reactores cerámicos sufren un deterioro, observándose el desprendimiento de las capas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ . El daño de las capas nanoporosas puede deberse a la aglomeración del paladio y/o a la deposición de coque en la estructura y al posterior colapso de la misma.

Dadas las conclusiones obtenidas se proponen las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Desarrollar las capas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  para que sean mecánicamente más estables y evitar la pérdida de las mismas en los ensayos de actividad. Estudio de la estabilidad mecánica y térmica de las capas con diferentes concentraciones de YSZ.
- Estudio de la deposición de las capas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  sobre un soporte metálico, como puede ser el acero inoxidable.
- Estudio de la estabilidad del sistema catalítico RCP para un periodo de reacción largo (> 200 h.) para la configuración más prometedora.
- Estudio de la sustitución del Pd por otros metales no-nobles como metal activo dado que se trata de una materia prima crítica (MPC).

### **Diseño conceptual de reactores de membrana**

En este trabajo se evalúa de manera conceptual el diseño de los reactores de membranas para producción y separación de hidrógeno. Para ello, se han evaluado tres configuraciones diferentes con el objetivo de estudiar las ventajas y desventajas de cada uno de los diseños. Las principales conclusiones alcanzadas son las siguientes:

- Con la primera configuración (reactor + módulo de separación), se valida el uso de las membranas de Pd-Ag preparadas por TecNALIA para la separación de hidrógeno. Estas membranas muestran una selectividad del 100% hacia hidrógeno y se logra separar un 47% de  $\text{H}_2$  a 600 °C y  $\Delta P = 10$  bar.
- El diseño utilizando una membrana tipo COM, es decir, una membrana en el que está depositado el catalizador también se ha validado. Este diseño consta de una membrana “double skin” (DS), que tiene una capa de Pd-Ag y una capa protectora de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ , sobre la que se añade una capa de Pd en la superficie que actúa como catalizador. Tras los experimentos de SMR se observa que este diseño es deficiente

dado que no se da la reacción de reformado. Aun así, se evalúa la eficacia de la separación a hidrógeno donde se obtienen buenos resultados, un 100% de selectividad a hidrógeno habiendo permeado el 93% del hidrógeno alimentado con unos caudales totales 185 mL/min, 250 mL/min y 320 mL/min (mezclas con un 49.5% de H<sub>2</sub>) a 500 °C y  $\Delta P = 10$  bar.

- Por último, se ha diseñado un reactor con membrana donde se aúna un reactor cerámico poroso (estudiado en el apartado anterior) y una fibra cerámica (RCP+M). Esta configuración resulta óptima para el reactor SMR con una selectividad a hidrógeno del 100% y habiendo permeado el 60% a 500 °C y  $\Delta P = 10$  bar.

Considerando las conclusiones, las futuras líneas de investigación propuestas son las siguientes:

- La mejora del diseño tipo COM. Uso de un lecho de bolas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para que la corriente de los reactivos note la presencia del catalizador.
- El estudio más exhaustivo del reactor cerámico poroso más membrana, RCP+M. la configuración RCP+M.

### **Catalizadores modificados de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En el trabajo relacionado con los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se demuestra tanto la relevancia del método de impregnación, como la modificación del soporte y la adición de un tercer metal activo. En este capítulo se tenía como objetivos mejorar tanto el rendimiento catalítico como la vida útil del catalizador. Las conclusiones más relevantes de este estudio se resumen a continuación:

- El proceso de impregnación secuencial de los metales, donde el Pt se adiciona en último lugar, ha resultado ser el método de preparación más prometedor dado que mejora la dispersión de Pt y así obtiene los mejores resultados de actividad y selectividad para los catalizadores de PtSn. En los catalizadores bimetalicos a 600 °C se obtiene el doble de conversión con el catalizador impregnado secuencialmente, en comparación con el co-impregnado ( $X_{C_3H_8}(PtSn^C) = 12.5\%$ ;  $X_{C_3H_8}(PtSn^S) = 24.9\%$ ). Asimismo, los catalizadores secuencialmente impregnados muestran mayores rendimientos a propileno.
- La adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al soporte de alúmina se postula como la mejor alternativa para la mejora de la selectividad hacia propileno, tal y como muestran los ensayos de estabilidad. El catalizador PtSnZn/La<sup>S</sup> presenta una selectividad a propileno del 98.2% tras 18 horas de reacción. Esto es debido a que la modificación del soporte con

lantana conlleva una disminución de los centros de acidez fuerte, principal causa de reacciones secundarias observadas.

- La adición de Zn en los catalizadores PtSn mejora la conversión de propano debido a una mejora de la dispersión del Pt y al aumento de las especies de estaño oxidado ( $\text{SnO}_x$ ). Tras las 18 horas de ensayo de estabilidad, se observa desactivación y el catalizador  $\text{PtSnZn}^S$  muestra una conversión del 14.3%.
- Con todo, el catalizador que muestra en su conjunto mejores características de actividad y rendimiento para su uso en la reacción de PDH es el catalizador trimetálico soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{PtSnZn}$  secuencialmente impregnado.

Teniendo en cuenta las conclusiones en este apartado, se propone seguir con los siguientes desarrollos:

- Estudio del contenido metálico del catalizador  $\text{PtSnZn}^S$ .
- Estudio de la implementación del catalizador  $\text{PtSnZn}^S$  en una estructura monolítica para su uso como sistema catalítico en la deshidrogenación de propano. Con este tipo de reactor se quiere mejorar la transferencia de masa aportada por la estructura en forma de panel y disminuir el tiempo de contacto entre el catalizador y los reactivos para conseguir optimizar el rendimiento del catalizador.

### **Catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos**

Este trabajo tiene como finalidad el diseño y síntesis de un catalizador de PtSn soportado en una estructura metal-orgánica, para luego usarlo en la deshidrogenación de propano. Dado los resultados obtenidos y la comparación realizada con un catalizador PtSn soportado en una alúmina comercial y preparado de manera convencional, las principales conclusiones a las que se ha llegado son las siguientes:

- La absorción de los iones de Pt y Sn dentro de la estructura del MIL-53(Al)- $\text{NH}_2$  es efectiva, ya que se observa un cambio en el difractograma de DRX en comparación con el del MOF MIL-53(Al)- $\text{NH}_2$  después de ser sintetizado y lavado. En los dos primeros máximos del perfil se observa la contribución de varios máximos solapados.
- Los análisis de mapeo realizados con METB-EDX, muestran que, durante el proceso de dopaje y posterior calcinación, se generan nanopartículas de Pt en la superficie de la alúmina derivada de la calcinación del MOF, pero, además, indican una distribución homogénea de Pt/Sn a lo largo de toda la superficie de las nanopartículas.
- El uso del MOF mejora la selectividad hacia propileno, siendo cercano al 100% tras 18 horas de ensayo. Esto se debe a la menor acidez total que tiene el catalizador PtSn/MOF frente al PtSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A continuación, tras evaluar las conclusiones a las que se hay llegado se listan las propuestas de trabajo futuro:

- Estudio de la adsorción de los metales PtSn sobre el MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>, para poder conseguir preparar catalizadores derivados del MOF de aluminio con diferentes cantidades de Pt y Sn.
- Estudio de la adsorción de los metales PtSnZn sobre el MOF MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>, para preparar catalizadores derivados del MOF de aluminio trimetálicos.
- Estudio del dopaje secuencial de los metales. Preparación de las disoluciones de los metales por separado, dopaje de los metales de manera secuencial (en el orden que se quiera) y entre las etapas de dopaje, centrifugar y secar la muestra. Una vez realizados todos los dopajes deseados, calcinar la muestra y estudiar la actividad catalítica. El objetivo sería evaluar el efecto de la adición de los metales en la estructura metal-orgánica.



## **Anexo I**

*Estudio de sistemas catalíticos y  
diseño conceptual de reactores de  
membrana para el reformado de  
metano con vapor de agua*





## **Índice de contenido**

1. Reactor cerámico poroso.....	258
1.1. Efecto de la adición de capas de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ.....	260
1.1.1. Reactores con deposición de Pd tanto en el soporte $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como en las capas de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ .....	260
1.1.2. Reactores con deposición de Pd en las capas de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ pero no en el soporte	263
1.1.3. Discusión de los resultados del efecto de la adición de las capas $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YSZ .....	264
1.2. Efecto del número de deposiciones de Pd.....	265
2. Diseño conceptual de los reactores de membrana para el reformado de metano con vapor d agua .....	266
2.1. Montaje del reactor R+M y COM .....	266
2.2. Montaje del reactor RCP+M.....	267

## Índice de figuras

Figura 1A <sup>1</sup> . Distribución del tamaño de poro de la $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ.....	258
Figura 2A <sup>1</sup> . Micrografías MEB de la sección transversal del RCP.....	258
Figura 3A <sup>1</sup> . Micrografías MEB de la zona exterior de los reactores frescos 100/0/1, 100/1/2 y 100/2/3. ....	260
Figura 4A <sup>1</sup> . Micrografías MEB a lo largo de la sección transversal de los reactores 100/0/1, 100/1/2 y 100/2/3 (reactores frescos y ensayados). ....	261
Figura 5A <sup>1</sup> . Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/0/1, 100/1/2 y 100/2/3.....	262
Figura 6A <sup>1</sup> . Micrografías MEB a lo largo de la sección transversal de los reactores 100/1/1, 100/2/2 y 100/3/3 (reactores frescos y ensayados). ....	263
Figura 7A <sup>1</sup> . Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/1/1, 100/2/2 y 100/3/3.....	264
Figura 8A <sup>1</sup> . Resultados de actividad de los reactores 100/1/2 y 100/2/2.....	264
Figura 9A <sup>1</sup> . Resultados del TOF de metano de los reactores 100/1/2 y 100/2/2.....	265
Figura 10A <sup>1</sup> . Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/1/1 y 100/1/2. ....	265
Figura 11A <sup>1</sup> . Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/2/2 y 100/2/3. ....	265
Figura 12A <sup>1</sup> . Pasos del montaje del reactor de membrana R+M y COM. ....	267
Figura 13A <sup>1</sup> . Pasos del montaje del reactor RCP+M.....	270

## **Índice de tablas**

Tabla 1A <sup>1</sup> . Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la temperatura de reacción. ....	259
---	-----



En este primer Anexo (*Anexo I, A'*) se recoge la información complementaria referente al *Capítulo IV. Estudio de sistemas catalíticos y diseño conceptual de reactores de membrana para el reformado de metano con vapor de agua*. Primero, se recogen los datos relacionados con el primer estudio realizado (Estudio del reactor cerámico poroso, RCP), donde se muestran los resultados de los ensayos de actividad realizados para llevar a cabo el estudio del reactor, así como la caracterización adicional correspondiente a cada configuración de reactor. En un segundo apartado, se muestra la información referente a los reactores de membrana estudiados. Se presenta el procedimiento para el montaje de cada configuración.

# 1. Reactor cerámico poroso

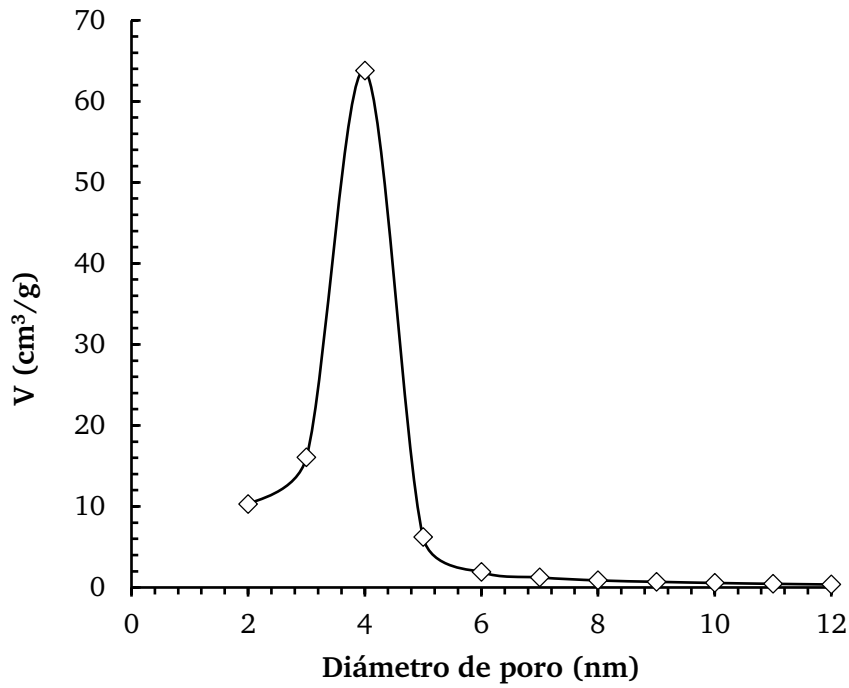


Figura 1A<sup>l</sup>. Distribución del tamaño de poro de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$

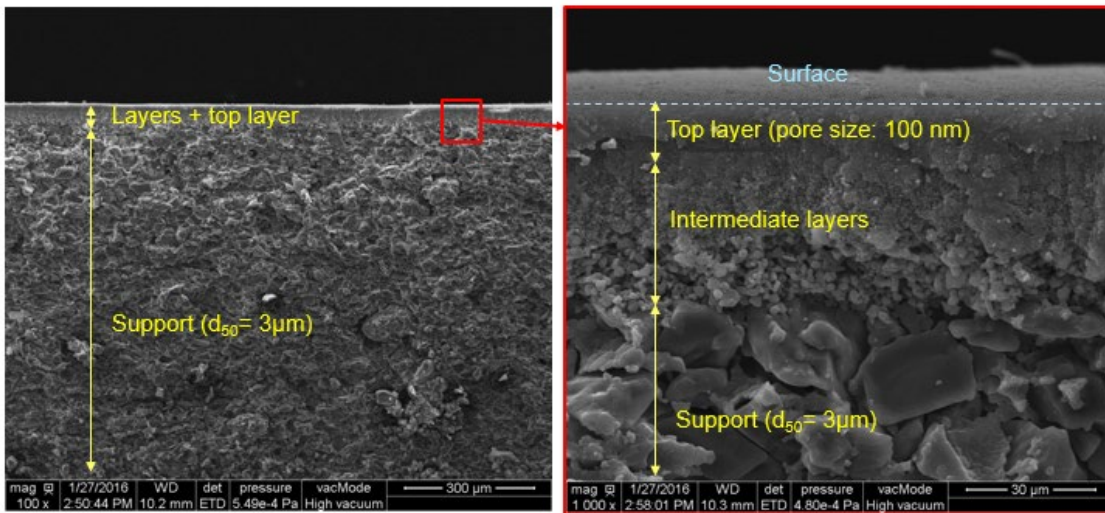


Figura 2A<sup>l</sup>. Micrografías MEB de la sección transversal del RCP

Tabla 1A<sup>i</sup>. Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la temperatura de reacción.

Reactor	T (°C)	$X_{CH_4}$ (%)	$Y_{H_2}$ (%)	$Y_{CO}$ (%)	$Y_{CO_2}$ (%)	$S_{CO}$ (%)	$TOF_{CH_4}$ (h <sup>-1</sup> )
100/0/1	500	10.9	7.2	1.5	6.5	18.7	11.9
	600	25.2	20.8	5.1	19.3	20.6	27.4
	700	47.5	39.2	10.5	35.9	23.0	51.7
	800	72.1	61.0	19.7	51.1	27.3	78.5
	900	80.2	65.4	30.9	48.2	37.5	87.3
100/1/1	500	2.5	1.8	0.0	1.6	0.0	27.9
	600	7.2	7.1	0.0	6.8	0.0	79.2
	700	17.0	11.8	7.6	7.8	51.1	187.7
	800	36.9	28.1	21.8	15.1	59.2	407.7
	900	61.1	66.9	37.3	40.0	48.0	675.7
100/1/2	500	15.6	8.7	1.5	8.7	15.1	21.4
	600	31.8	21.9	3.7	22.7	14.2	43.8
	700	46.0	37.7	10.4	36.1	22.5	63.3
	800	65.0	52.9	23.3	44.3	31.2	89.5
	900	81.5	61.3	37.1	44.5	42.5	112.3
100/2/2	500	5.3	3.4	0.0	3.1	0.0	25.0
	600	16.0	15.8	0.0	16.0	0.0	75.0
	700	63.2	43.9	29.4	33.3	46.6	295.7
	800	83.6	60.9	45.8	38.4	50.1	391.2
	900	91.2	64.6	59.5	31.7	63.5	426.8
100/2/3	500	11.1	7.3	2.5	7.5	26.0	11.2
	600	20.7	19.8	5.5	19.0	22.7	20.9
	700	39.8	34.5	12.1	30.5	28.6	40.4
	800	62.0	49.2	23.9	37.9	40.7	62.8
	900	78.7	64.8	39.9	43.5	47.8	79.8
100/3/3	500	5.9	3.4	0.0	3.8	0.0	27.8
	600	11.9	10.7	0.0	10.7	0.0	55.9
	700	37.5	23.6	18.8	15.2	55.7	176.8
	800	66.3	49.6	31.5	33.7	49.4	312.4
	900	81.3	67.6	41.3	40.2	50.7	383.1

## 1.1. Efecto de la adición de capas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$

### 1.1.1. Reactores con deposición de Pd tanto en el soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como en las capas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$

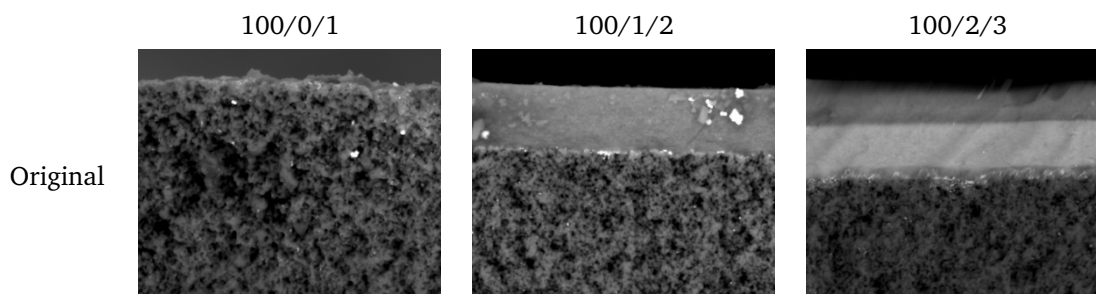


Figura 3A<sup>l</sup>. Micrografías MEB de la zona exterior de los reactores frescos 100/0/1, 100/1/2 y 100/2/3.



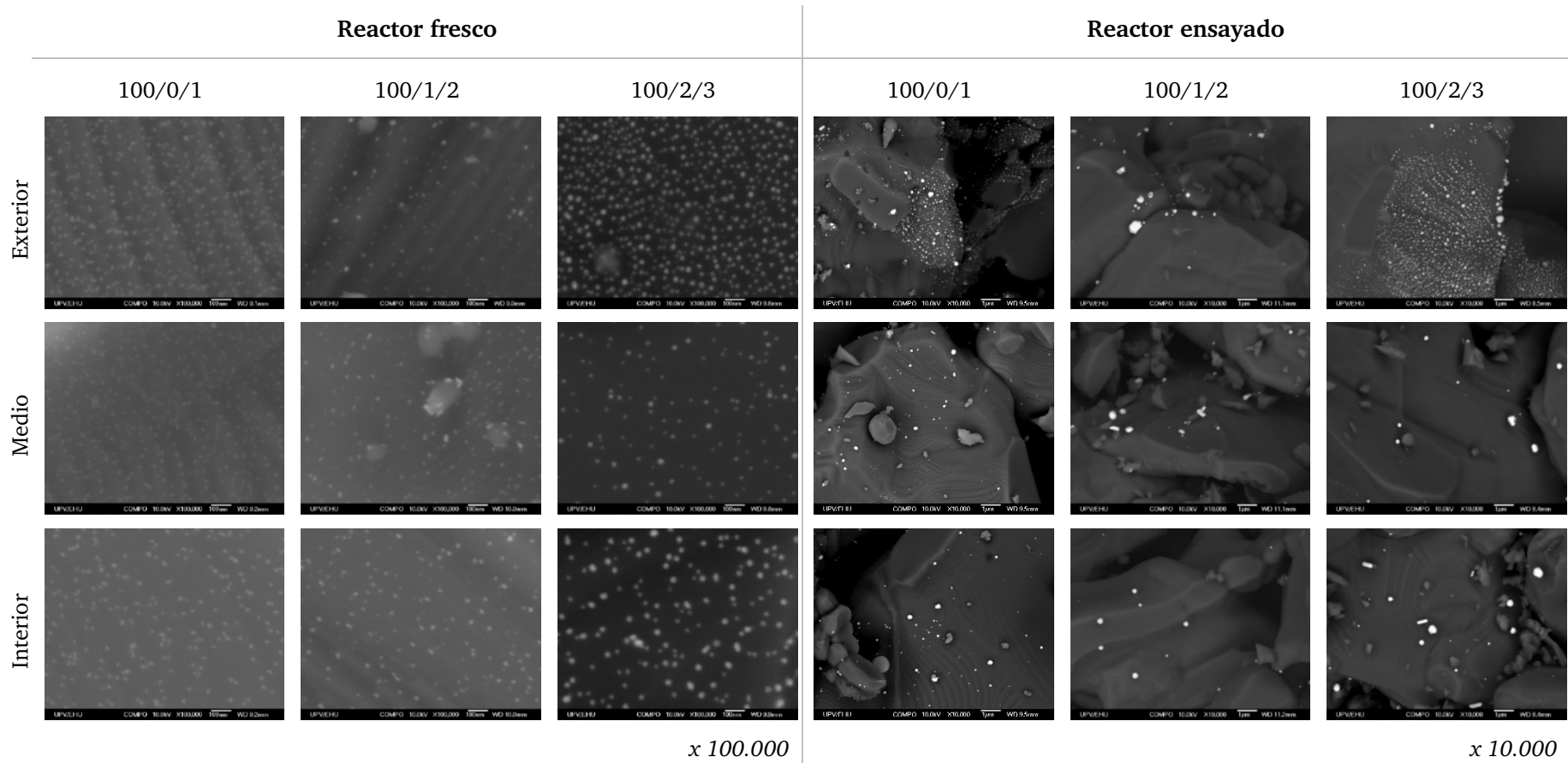


Figura 4A<sup>1</sup>. Micrografías MEB a lo largo de la sección transversal de los reactores 100/0/1, 100/1/2 y 100/2/3 (reactores frescos y ensayados).

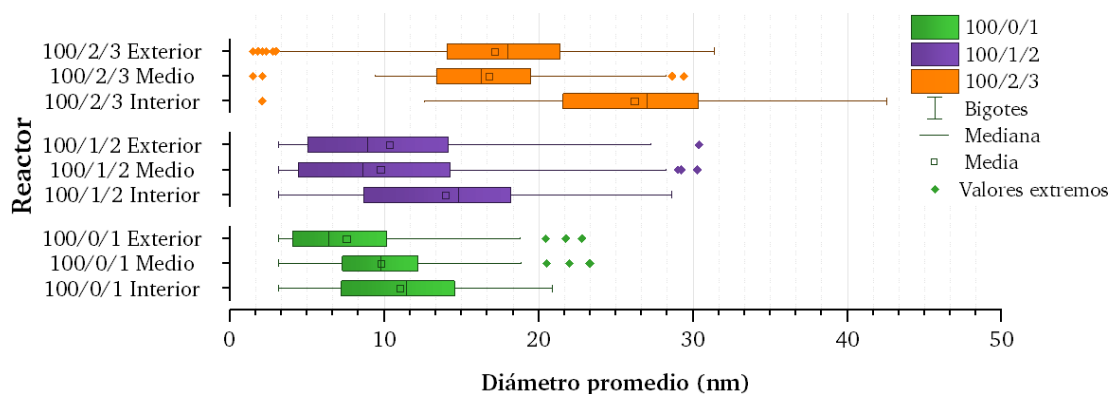


Figura 5A<sup>l</sup>. Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/0/1, 100/1/2 y 100/2/3.

La longitud de los diagramas de cajas o “Boxplot” dan información sobre la homogeneidad de los datos. En consecuencia, se puede evaluar la homogeneidad de las partículas de Pd en una zona particular del soporte (exterior, media o interior), así como la uniformidad del tamaño de las partículas a lo largo de la sección transversal del reactor. Si el tamaño de partícula medio de las tres zonas es similar, el tamaño de partícula de Pd a lo largo de la sección transversal del soporte es homogéneo.

1.1.2. Reactores con deposición de Pd en las capas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  pero no en el soporte

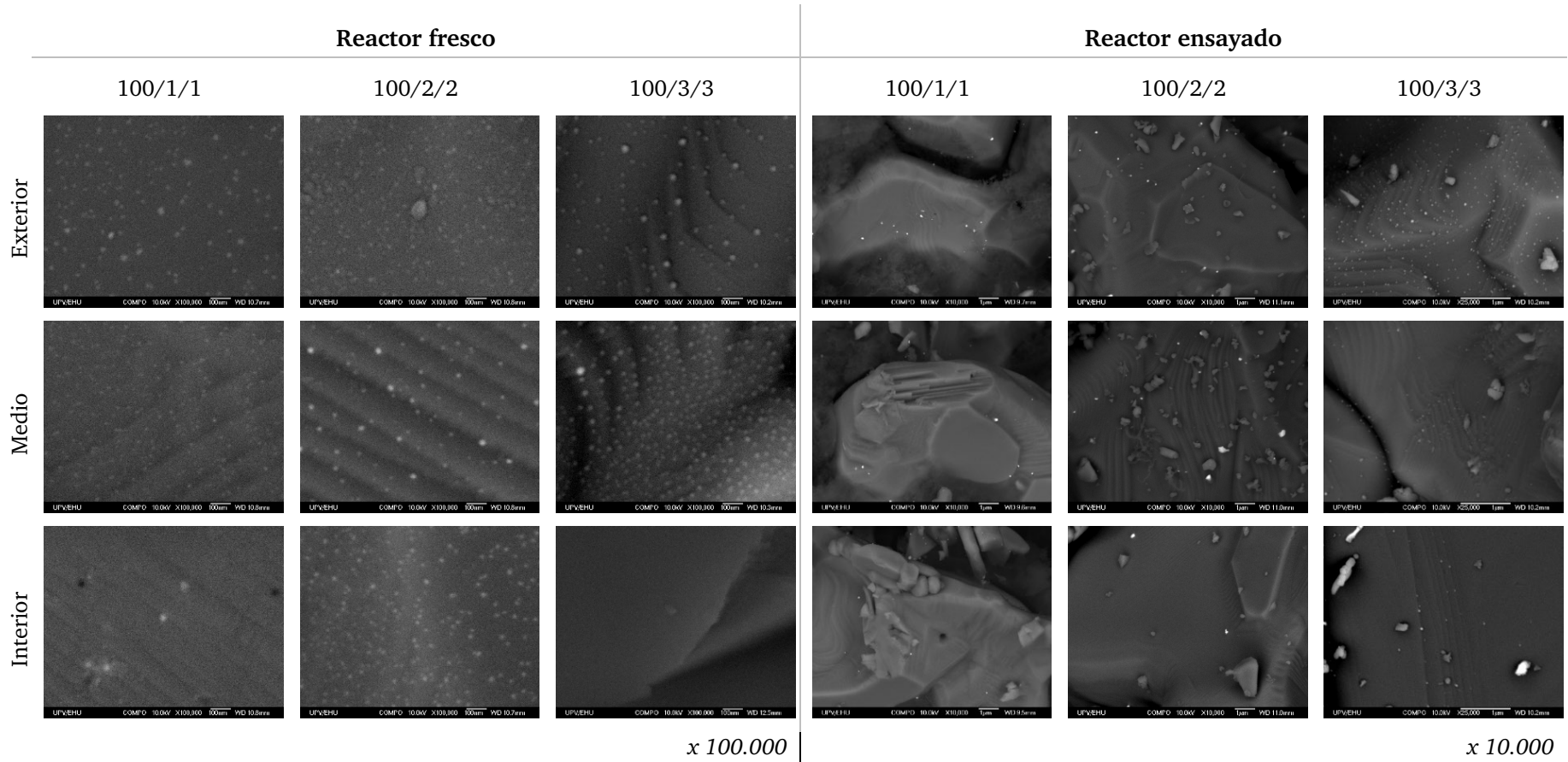


Figura 6A<sup>1</sup>. Micrografías MEB a lo largo de la sección transversal de los reactores 100/1/1, 100/2/2 y 100/3/3 (reactores frescos y ensayados).

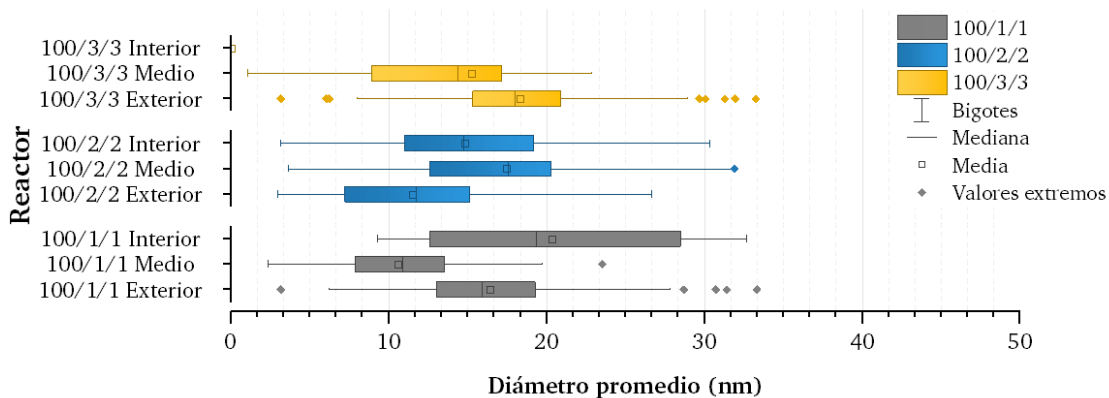


Figura 7A<sup>l</sup>. Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/1/1, 100/2/2 y 100/3/3.

### 1.1.3. Discusión de los resultados del efecto de la adición de las capas

#### $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ

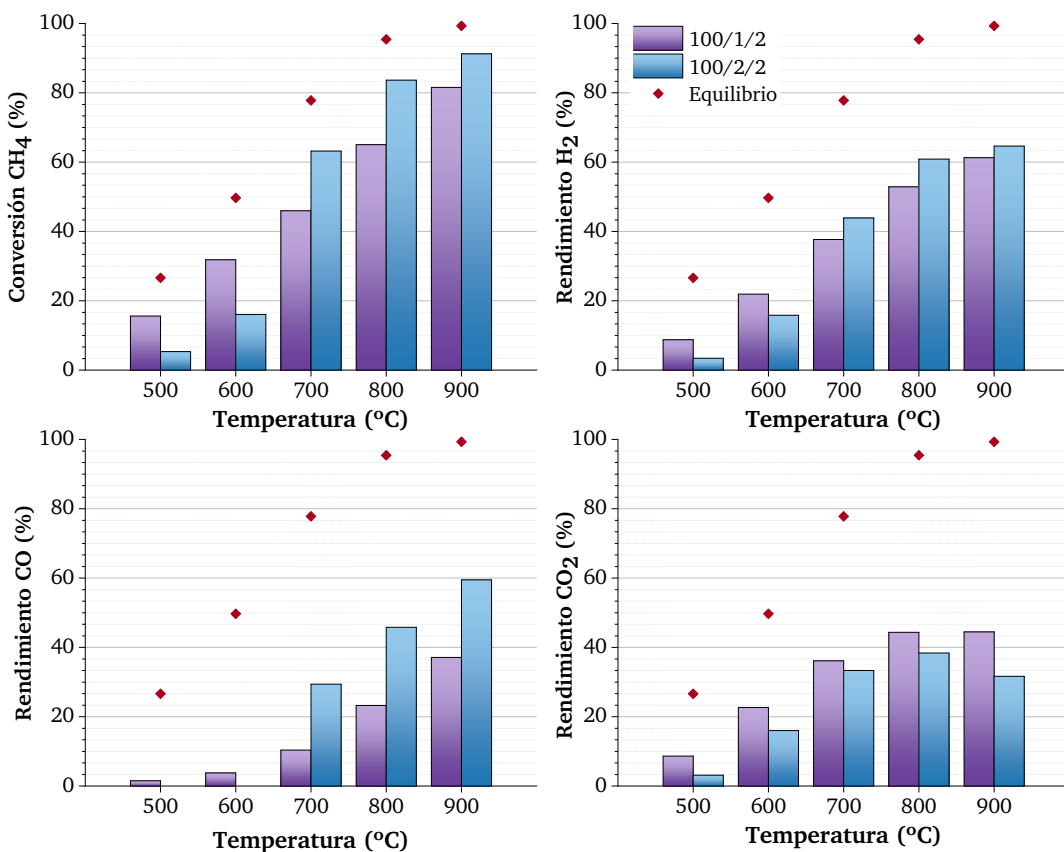


Figura 8A<sup>l</sup>. Resultados de actividad de los reactores 100/1/2 y 100/2/2.

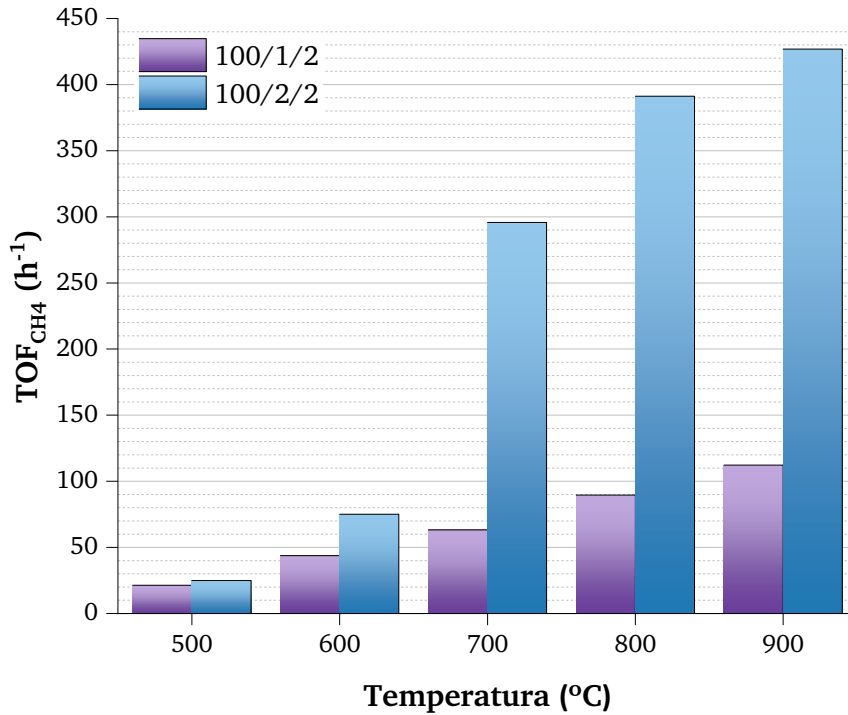


Figura 9A<sup>1</sup>. Resultados del TOF de metano de los reactores 100/1/2 y 100/2/2.

## 1.2. Efecto del número de deposiciones de Pd

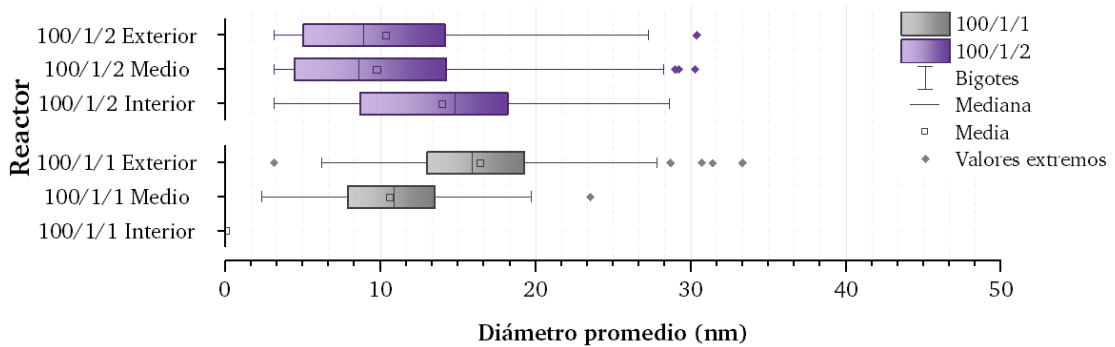


Figura 10A<sup>1</sup>. Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/1/1 y 100/1/2.

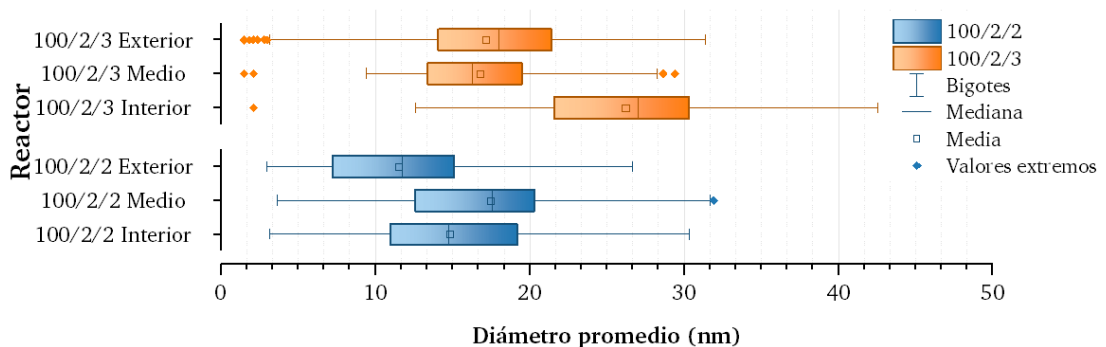


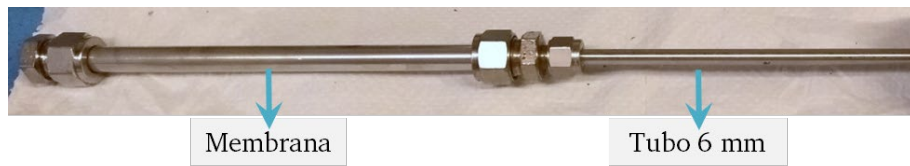
Figura 11A<sup>1</sup>. Diagrama de cajas de las partículas de Pd en los reactores frescos 100/2/2 y 100/2/3.

## **2. Diseño conceptual de los reactores de membrana para el reformado de metano con vapor de agua**

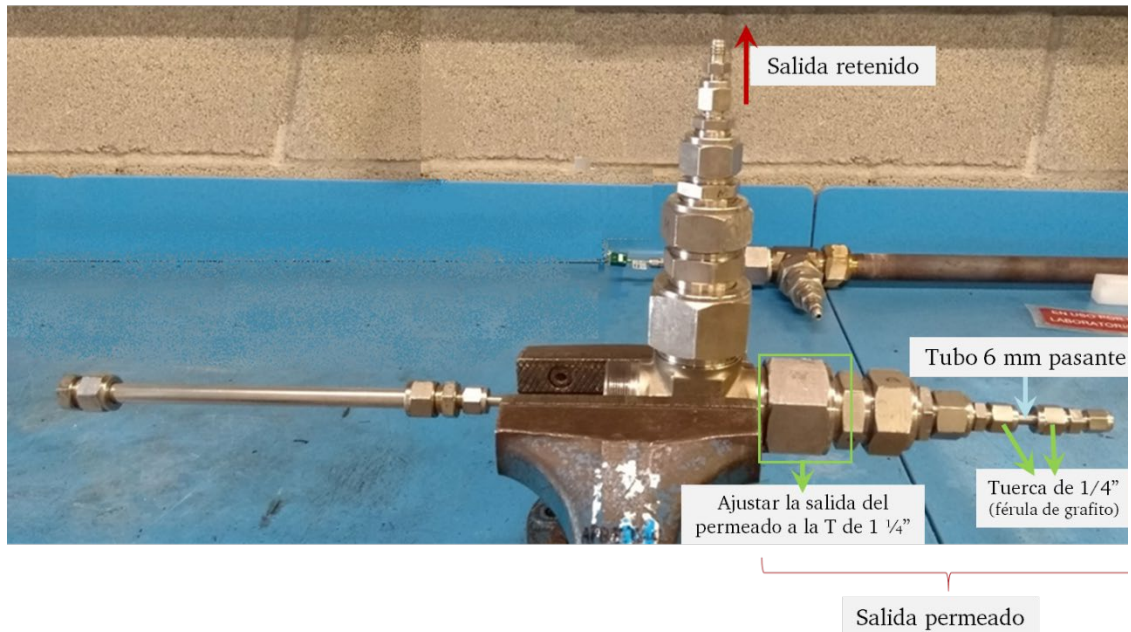
### **2.1. Montaje del reactor R+M y COM**

A continuación, se presenta el procedimiento de la colocación de la membrana en la configuración R+M y COM. Primero se debe calcular la longitud del tubo de 6 mm (salida del permeado) que va conectado a la membrana. Para ello, se tiene en cuenta los 4.8 cm de la parte inferior del horno que están sin resistencia. Con esto, el tubo de 6 mm tiene que tener una longitud de unos 30 cm. Una vez cortado el tubo y con el racoraje pertinente se ajusta la membrana a dicho tubo de 6 mm (Figura 12A<sup>1</sup>a). Tras lo cual, se desmonta la T inferior del reactor, para poder montar la membrana a la salida del mismo. Para ello, se dispone de manera horizontal la salida del permeado en el banco de trabajo. Se introduce la membrana en la salida del permeado y se ajusta el tubo de 6 mm pasante a la salida del permeado teniendo en cuenta la longitud necesaria para que la membrana quede dentro del horno, tal y como se muestra en la Figura 12A<sup>1</sup>b. Además, las tuercas de ¼" llevan férulas de grafito para que el montaje y desmontaje de la membrana sea más sencillo. Luego, se procede a introducir la membrana en la carcasa metálica de 1 ¼" y se ajusta el racoraje pertinente (Figura 12A<sup>1</sup>c). Por último, se coloca el reactor en el horno y se conectan tanto la entrada como las salidas. Asimismo, una vez se chequea que no hay fugas a 10 bares se procede a calefactar aquellas partes del reactor que quedan fuera del horno para evitar puntos fríos y que ocasionen problemas durante los ensayos. Para ello, primero se disponen las mantas calefactoras alrededor del reactor para luego tapparlas con cinta de fibra de vidrio y por último se tapa todo con papel de aluminio.

a) Conexión de la membrana al tubo de 6 mm.



b) Conexión de la membrana a la T inferior de 1 ¼”.



c) Introducción de la membrana en la carcasa metálica y ajuste del racoraje.



Figura 12A'. Pasos del montaje del reactor de membrana R+M y COM.

## 2.2. Montaje del reactor RCP+M

Previo a realizar el montaje del reactor RCP+M se dispone en el banco de trabajo de la carcasa del reactor, el tubo catalítico, la membrana (capilar cerámico) y el utillaje necesario. A continuación, se describen los pasos a seguir para realizar el montaje de las diversas partes que componen este sistema de reacción y separación en la carcasa del reactor.

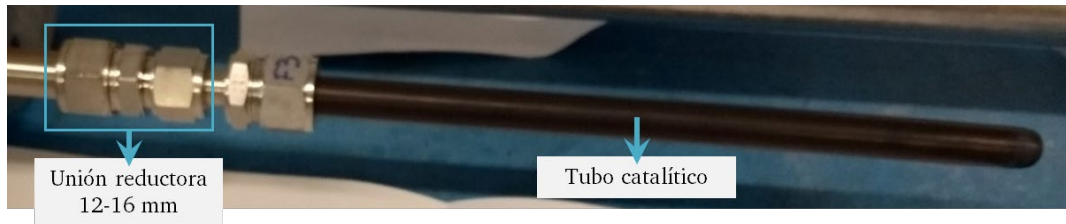
El primer paso es la unión del tubo catalítico con la unión reductora 12-16 mm (Figura 13A'a), para ello se dispone el tubo catalítico en posición horizontal en el banco de trabajo y se procede a apretar las tuercas. En el caso de tratarse del primer montaje se mide la longitud

del tubo de 16 mm que va conectado al tubo cerámico, para que éste quede en el rango de las resistencias del horno tal y como se observa en la Figura 13A<sup>1b</sup>. Por lo que, se tiene en cuenta que 10.9 cm del reactor se encuentran fuera del horno y que otros 2.5 cm del horno están sin resistencia. Luego, se ajusta el tubo de 16 mm pasante a las bridas superiores del reactor por la parte exterior del reactor. Tras lo cual se une este bloque con el tubo catalítico (Figura 13A<sup>1b</sup>). Una vez el tubo catalítico se encuentra en el interior del reactor se procede a ajustar el capilar a la salida del retenido/permeado (pieza SW te de 1/4") (Figura 13A<sup>1c</sup>). En este caso, las férulas que se utilizan son de grafito para evitar la rotura del tubo denso del capilar es de alúmina. Para ello, se dispone la T de manera horizontal en el banco de trabajo. Al introducir el capilar dentro del tubo cerámico se debe tener mucho cuidado, dado que se trata de un material frágil y hay una reducción de sección en la unión del tubo de 16 mm y el tubo cerámico. Luego, se procede a colocar los 4 tornillos del conjunto de bridas superior e inferior del reactor sin olvidar poner la junta entre las dos bridas (Figura 13A<sup>1d</sup>). Los tornillos se aprietan con una llave dinamométrica de forma equilibrada, respetando la simetría como se muestra en la Figura 13A<sup>1d</sup>. Tras lo cual, se conecta la parte de la entrada del reactor. Se dispone de una T de 1/8" para poder incluir el termopar que servirá para controlar la temperatura del horno y la entrada de los reactivos. La punta del termopar se dispone lo más cerca posible del tubo cerámico. Por tanto, el reactor con la membrana integrada queda como se muestra en la Figura 13A<sup>1e</sup>.

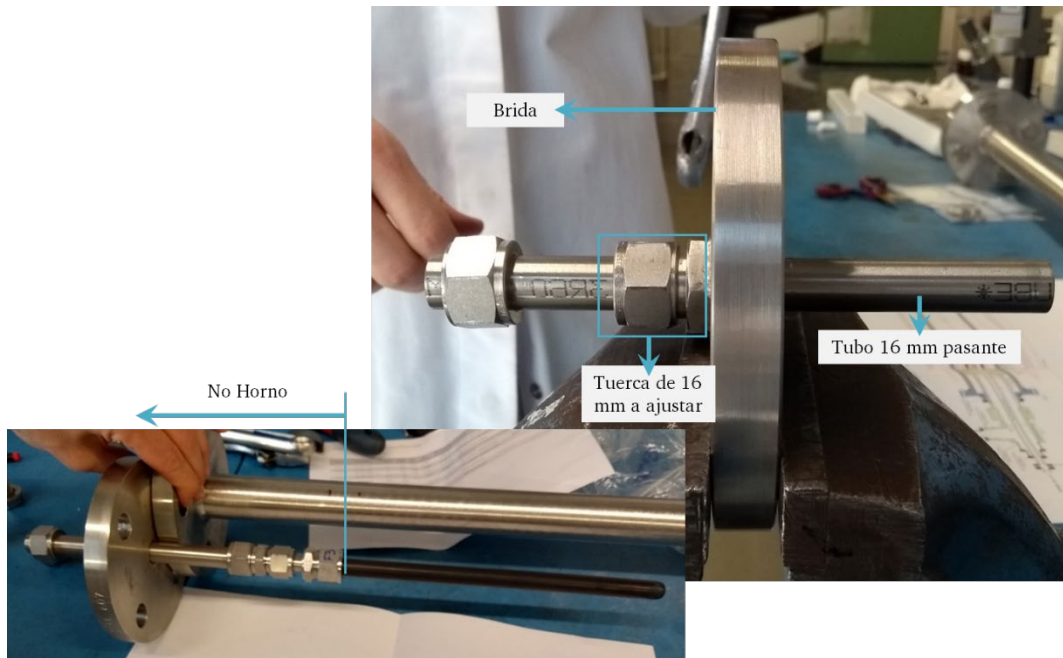
Por último, el reactor se dispone en el horno y se conectan las líneas de entrada y salida. Además, se calefactan dichas líneas, así como las bridas (las cuales disipan mucho calor) y parte del tubo metálico que queda fuera del horno, para evitar puntos fríos y así evitar los problemas que puedan ocasionar. Al igual que en las configuraciones previas, para calefactar el reactor se utilizan primero mantas calefactoras, luego se aíslan con cinta de fibra de vidrio y por último se cubre todo con papel de aluminio. Por lo tanto esta configuración queda tal y como se presenta en la Figura 13A<sup>1f</sup>.



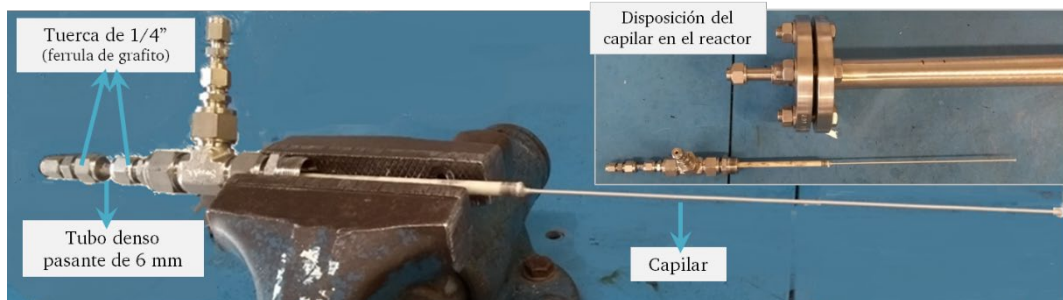
a) Unión tubo cerámico con union reductora 12-16 mm.



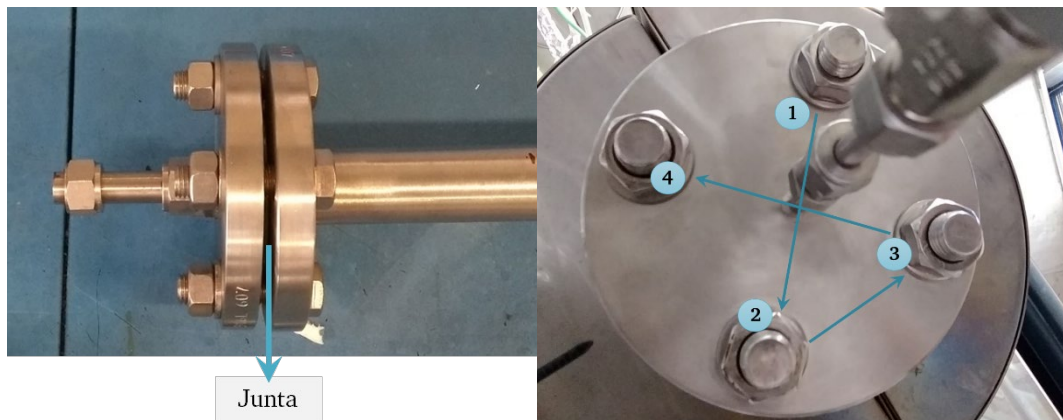
b) Ajuste del tubo del 16 mm pasante a la brida y luego al tubo cerámico.



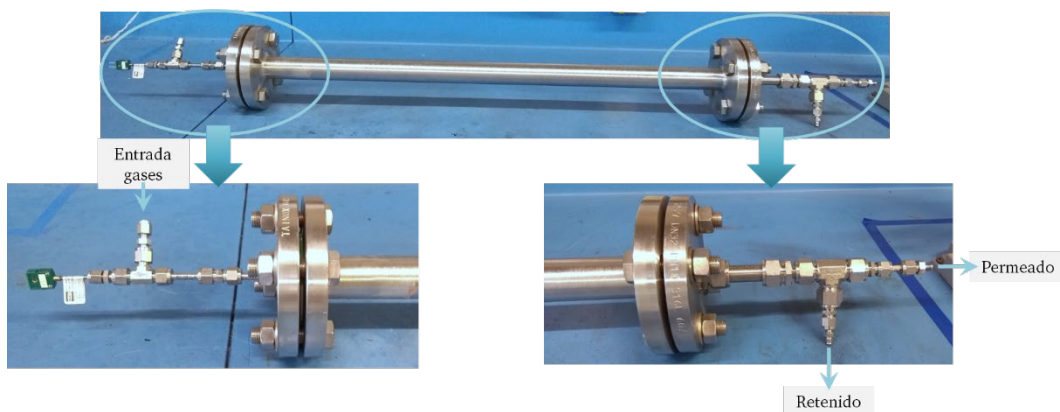
c) Ajuste de la capilar cerámica a la salida del reactor.



d) Introducción de la capilar cerámica en la carcasa metálica y ajuste de los tornillos.



e) Montaje del termopar, entrada de la alimentación y salida de los productos..



f) Disposición del reactor en el horno.

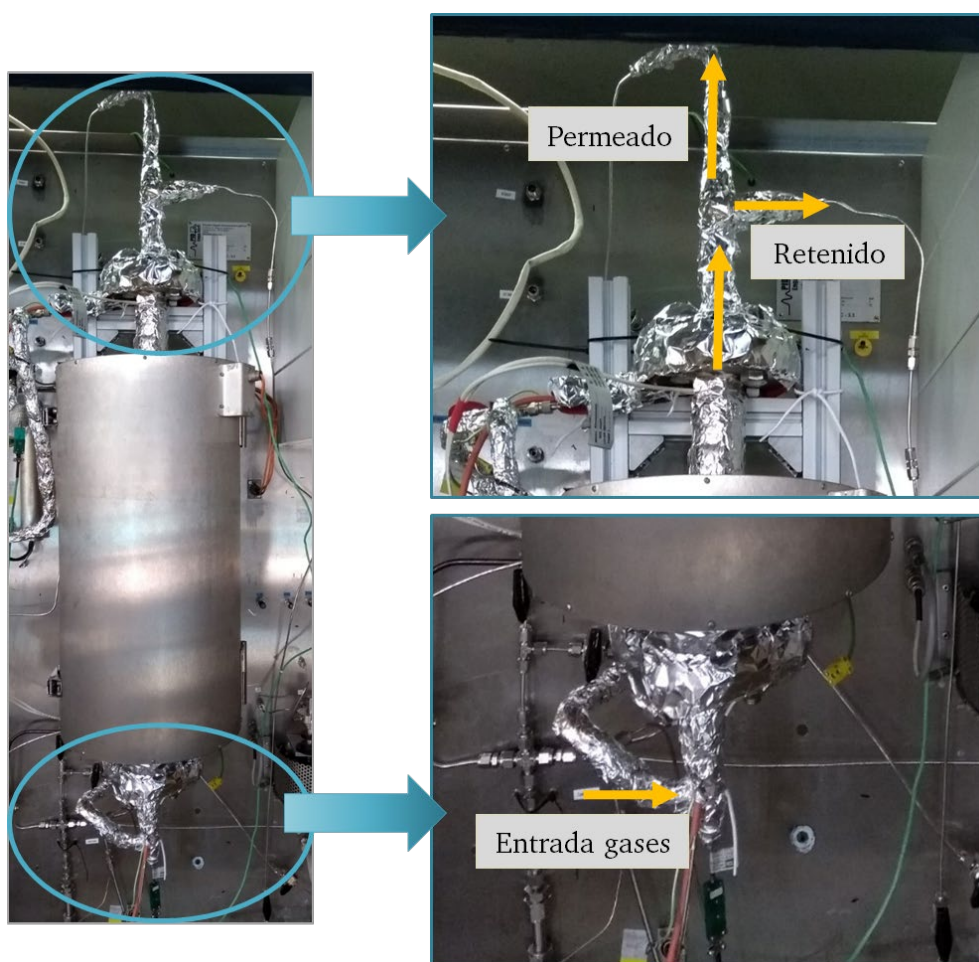


Figura 13A<sup>1</sup>. Pasos del montaje del reactor RCP+M.

## **Anexo II**

*Estudio de catalizadores PtSn para la  
deshidrogenación de propano*



## **Índice de contenido**

1. Catalizadores modificados de PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para la deshidrogenación de propano .....	278
1.1. Resultados de actividad .....	278
1.2. Caracterización físico-química de los catalizadores .....	279
2. Catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos.....	282
2.1. Resultados de actividad .....	282
2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores .....	283

## Índice de tablas

Tabla 1A <sup>II</sup> . Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la temperatura de reacción. ....	278
Tabla 2A <sup>II</sup> . Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la estabilidad del catalizador. ....	279
Tabla 3A <sup>II</sup> . Resultados de los análisis BET de los soportes y la caracterización de ICP-OES, BET y Quimisorción de CO de los catalizadores.....	279
Tabla 4A <sup>II</sup> . Resultados de XPS de los catalizadores. ....	280
Tabla 5A <sup>II</sup> . Resultados de DTP-NH <sub>3</sub> de los catalizadores .....	280
Tabla 6A <sup>II</sup> . Contenido de carbón (%) obtenido de los análisis TGA .....	281
Tabla 7A <sup>II</sup> . Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la temperatura de reacción. ....	282
Tabla 8A <sup>II</sup> . Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la estabilidad del catalizador. ....	282
Tabla 9A <sup>II</sup> . Resultados de la caracterización de ICP-OES, BET y Quimisorción de CO de los catalizadores. ....	283
Tabla 10A <sup>II</sup> . Resultados de XPS de los catalizadores. ....	283
Tabla 11A <sup>II</sup> . Resultados de DTP-NH <sub>3</sub> de los catalizadores.....	284

## **Índice de figuras**

Figura 1A<sup>II</sup>. Curvas TGA para los catalizadores usados (Ensayos de temperatura). ..... 281





En este Anexo se recoge la información complementaria referente al *Capítulo V. Catalizadores de PtSn para la deshidrogenación de propano*. Primero, se presentan datos relacionados con el primer estudio realizado (Estudio de catalizadores modificados de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación de propano), donde se muestran los resultados de los ensayos de actividad realizados para llevar a cabo el estudio de la temperatura de reacción como el de estabilidad de los catalizadores. Y se tabulan los resultados correspondientes a las diferentes técnicas de análisis utilizadas para llevar a cabo la caracterización físico-química de los catalizadores. Luego, de igual manera se recogen los resultados tanto de actividad como de caracterización del estudio de los catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos

# 1. Catalizadores modificados de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación de propano

## 1.1. Resultados de actividad

Tabla 1A<sup>II</sup>. Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la temperatura de reacción.

Catalizador	Masa (g)	T (°C)	$X_{eq}$ (%)	$X_{C_3H_8}$ (%)	$Y_{C_3H_6}$ (%)	$S_{C_3H_6}$ (%)	$S_{CH_4}$ (%)	$S_{C_2H_4}$ (%)	$S_{C_2H_6}$ (%)
PtSn <sup>C</sup>	0.419	550	14.5	9.2	9.0	99.8	0.0	0.1	0.1
		600	32.5	12.5	12.2	99.0	0.4	0.1	0.5
		625	43.6	16.1	15.7	98.2	0.6	0.2	0.9
		650	54.8	17.8	17.5	95.8	1.4	0.4	2.3
PtSnZn <sup>C</sup>	0.413	550	14.5	9.7	9.6	99.5	0.0	0.5	0.1
		600	32.5	20.0	19.5	98.5	0.5	0.5	0.4
		625	43.6	20.9	20.4	97.4	0.8	0.5	1.2
		650	54.8	20.5	20.1	95.0	1.6	0.7	2.7
PtSn <sup>S</sup>	0.405	550	14.5	12.4	12.2	99.7	0.0	0.3	0.1
		600	32.5	24.9	24.6	98.8	0.4	0.5	0.3
		625	43.6	25.5	25.3	97.5	1.0	0.5	1.0
		650	54.8	18.6	17.3	93.8	3.0	0.8	2.4
PtSnZn <sup>S</sup>	0.409	550	14.5	15.1	14.9	97.5	1.0	1.4	0.1
		600	32.5	26.3	26.1	97.9	0.7	0.8	0.5
		625	43.6	27.2	26.7	96.5	1.2	0.9	1.3
		650	54.8	23.4	20.9	91.4	3.9	1.5	3.3
PtSn/La <sup>S</sup>	0.401	550	14.5	9.1	8.5	97.6	1.2	1.0	0.1
		600	32.5	18.5	17.9	98.5	0.6	0.6	0.3
		625	43.6	21.7	21.2	98.3	0.7	0.5	0.5
		650	54.8	21.2	20.4	96.9	1.1	0.7	1.3
PtSnZn/La <sup>S</sup>	0.403	550	14.5	11.2	11.1	97.5	1.1	1.3	0.1
		600	32.5	22.4	21.8	98.2	0.8	0.7	0.3
		625	43.6	25.1	24.9	97.9	0.8	0.6	0.6
		650	54.8	25.1	24.7	95.9	1.7	0.9	1.5

$X_{eq}$ (%): Conversión de equilibrio calculada mediante el software Aspen utilizando un reactor de Gibbs con un método de ecuación de estado y teniendo en cuenta los siguientes compuestos: propano, propileno e hidrógeno.

Tabla 2A<sup>II</sup>. Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la estabilidad del catalizador.

Catalizador	Masa (g)	T (°C)	$X_{C_3H_8}^i$ (%)	$X_{C_3H_8}^f$ (%)	$S_{C_3H_6}^i$ (%)	$S_{C_3H_6}^f$ (%)	$S_{CH_4}^i$ (%)	$S_{CH_4}^f$ (%)	$S_{C_2H_4}^i$ (%)	$S_{C_2H_4}^f$ (%)	$S_{C_2H_6}^i$ (%)	$S_{C_2H_6}^f$ (%)
PtSn <sup>S</sup>	0.404	600	19.6	9.4	99.0	96.3	0.4	2.2	0.4	0.5	0.2	1.0
PtSnZn <sup>S</sup>	0.402	600	26.0	14.3	98.6	96.5	0.5	2.3	0.5	0.5	0.3	0.7
PtSn/La <sup>S</sup>	0.411	600	18.7	9.8	98.3	97.8	0.5	1.0	0.7	0.4	0.4	0.8
PtSnZn/La <sup>S</sup>	0.404	600	20.9	11.8	98.7	98.2	0.5	0.9	0.5	0.3	0.3	0.6

Donde X es la conversión y S la selectividad de los diferentes compuestos obtenidos.

## 1.2. Caracterización físico-química de los catalizadores

Tabla 3A<sup>II</sup>. Resultados de los análisis BET de los soportes y la caracterización de ICP-OES, BET y Quimisorción de CO de los catalizadores.

Soportes/ Catalizador	ICP-OES				BET				Quimisorción-CO		
	Pt (%)	Sn (%)	Zn (%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p^c$ (nm)	Tipo	Dispersión Pt (%)	Área superficial Pt (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño Pt (nm)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	202.0	0.81	7.7	IV	-	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	207.9	0.55	6.2	IV	-	-	-
PtSn <sup>C</sup>	0.47	0.85	-	-	172.5	0.48	6.1	IV	6.7	-	16.9
PtSnZn <sup>C</sup>	0.40	0.72	0.39	-	189.3	0.44	4.6	IV	7.7	15.2	12.2
PtSn <sup>S</sup>	0.44	1.06	-	-	178.1	0.43	4.8	IV	24.7	61.1	4.6
PtSnZn <sup>S</sup>	0.48	1.09	0.51	-	174.8	0.46	5.3	IV	37.4	92.3	3.0
PtSn/La <sup>S</sup>	0.38	0.70	-	3.80	187.9	0.36	3.8	IV	31.2	77.1	3.6
PtSnZn/La <sup>S</sup>	0.38	0.74	0.38	3.98	181.2	0.38	4.2	IV	39.9	98.5	2.4

<sup>a</sup> El área superficial fue calculada con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET); <sup>b</sup> Volumen de poro desorbido Barret-Joyner-Halenda (BJH); <sup>c</sup> Diámetro de poro promedio desorbido BJH.

Tabla 4A<sup>II</sup>. Resultados de XPS de los catalizadores.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)				Ratio atómico	
	Al 2p	La 3d <sub>5/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>		Sn/Al	La/Al
			Sn <sup>0</sup>	Sn <sup>+2</sup> , Sn <sup>+4</sup>		
PtSn <sup>C</sup>	74.2	-	485.6 (40.2%)	487.4 (59.8%)	0.0086	-
PtSnZn <sup>C</sup>	74.2	-	484.6 (31.2%)	486.8 (68.8%)	0.0208	-
PtSn <sup>S</sup>	74.2	-	485.2 (38.9%)	487.1 (61.1%)	0.0077	-
PtSnZn <sup>S</sup>	74.2	-	484.8 (31.3%)	487.1 (68.7%)	0.0108	-
PtSn/La <sup>S</sup>	74.2	835.3	484.4 (35.4%)	486.9 (64.4%)	0.0106	0.0118
PtSnZn/La <sup>S</sup>	74.2	836.2	485.4 (23.6%)	487.2 (76.4%)	0.0127	0.0110

Tabla 5A<sup>II</sup>. Resultados de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores

Catalizador	Acidez total ( $\mu\text{molNH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Área (%)			T <sub>max</sub> (°C)		
		Débil	Medio	Fuerte	Débil	Medio	Fuerte
PtSn <sup>C</sup>	70.8	18.5	35.2	46.3	167.8	224.2	326.5
PtSnZn <sup>C</sup>	77.6	14.4	38.8	46.8	171.8	230.7	338.7
PtSn <sup>S</sup>	73.0	15.0	33.1	51.8	167.4	223.1	339.3
PtSnZn <sup>S</sup>	79.3	12.6	22.5	64.9	167.6	221.3	341.8
PtSn/La <sup>S</sup>	71.4	19.4	27.9	52.8	169.4	216.1	319.0
PtSnZn/La <sup>S</sup>	73.6	15.1	34.0	50.9	175.1	231.9	326.1

Tabla 6A<sup>II</sup>. Contenido de carbón (%) obtenido de los análisis TGA

Catalizador	Contenido C (%)	
	Ensayos T	Ensayos estabilidad
PtSn <sup>C</sup>	3.0	-
PtSnZn <sup>C</sup>	2.0	-
PtSn <sup>S</sup>	5.8	4.0
PtSnZn <sup>S</sup>	5.7	14.7
PtSn/La <sup>S</sup>	2.1	2.3
PtSnZn/La <sup>S</sup>	2.2	1.9

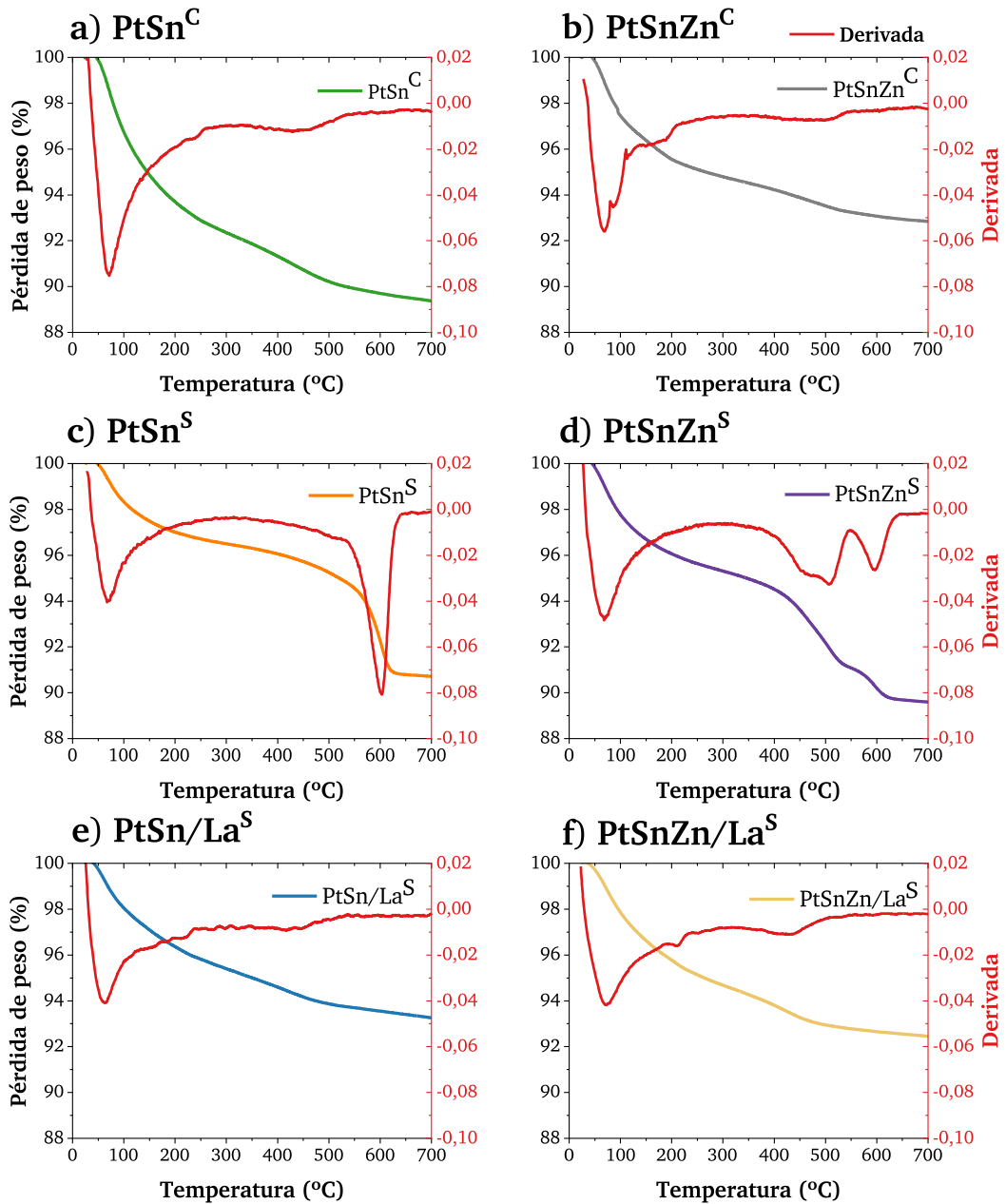


Figura 1A<sup>II</sup>. Curvas TGA para los catalizadores usados (Ensayos de temperatura).

## 2. Catalizadores derivados de compuestos metal-orgánicos porosos

### 2.1. Resultados de actividad

Tabla 7A<sup>II</sup>. Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la temperatura de reacción.

Catalizador	Masa (g)	T (°C)	$X_{C_3H_8}$ (%)	$S_{C_3H_6}$ (%)	$S_{CH_4}$ (%)	$S_{C_2H_4}$ (%)	$S_{C_2H_6}$ (%)
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4045	550	12.1	95.1	2.1	2.6	0.3
		600	21.1	95.5	1.7	1.7	1.1
		625	22.3	94.6	1.9	1.3	2.2
		650	20.7	90.8	3.2	1.4	4.6
PtSn/MOF	0.4039	550	6.8	99.9	0.0	0.1	0.0
		600	14.9	99.8	0.0	0.1	0.1
		625	18.4	99.5	0.0	0.2	0.3
		650	19.1	98.5	0.0	0.5	1.0

Tabla 8A<sup>II</sup>. Condiciones de operación y resultados de los ensayos de actividad para el estudio de la estabilidad del catalizador.

Catalizador	PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtSn/MOF
Masa (g)	0.4022	0.4042
T (°C)	600	600
$X_{C_3H_8}^i$ (%)	21.5	14.6
$X_{C_3H_8}^f$ (%)	10.2	7.0
$S_{C_3H_6}^i$ (%)	96.2	99.7
$S_{C_3H_6}^f$ (%)	92.8	99.4
$S_{CH_4}^i$ (%)	1.4	0.0
$S_{CH_4}^f$ (%)	4.2	0.0
$S_{C_2H_4}^i$ (%)	1.3	0.1
$S_{C_2H_4}^f$ (%)	0.9	0.1
$S_{C_2H_6}^i$ (%)	1.1	0.2
$S_{C_2H_6}^f$ (%)	2.1	0.5

Donde X es la conversión y S la selectividad de los diferentes compuestos obtenidos.

## 2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores

Tabla 9A<sup>II</sup>. Resultados de la caracterización de ICP-OES, BET y Quimisorción de CO de los catalizadores.

Catalizador	ICP-OES		BET			Quimisorción-CO			
	Pt (%)	Sn (%)	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> <sup>c</sup> (nm)	Tipo	Dispersión Pt (%)	Área superficial Pt (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño Pt (nm)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	202.0	0.81	7.7	IV	-	-	-
MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub>			416.1	0.53	11.0	IV	-	-	-
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.34	177.6	0.38	8.2	IV	13.08	32.30	8.66
PtSn/MOF	0.39	0.38	121.7	0.25	9.4	IV	1.17	2.38	117.41

<sup>a</sup> El área superficial fue calculada con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET); <sup>b</sup> Volumen de poro desorbido Barret-Joyner-Halenda (BJH); <sup>c</sup> Diámetro de poro promedio desorbido BJH.

Tabla 10A<sup>II</sup>. Resultados de XPS de los catalizadores.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)			Ratio atómico
	Al 2p	Sn 3d <sub>5/2</sub>		
			Sn <sup>0</sup>	Sn <sup>+2</sup> , Sn <sup>+4</sup>
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.2	485.7 (44.3%)	487.5 (55.7%)	0.0066
PtSn/MOF	74.2	485.9 (44.6%)	487.6 (55.4%)	0.0027

Tabla 11A<sup>ii</sup>. Resultados de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores.

Catalizador	Acidez total ( $\mu\text{molNH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Área (%)			T <sub>max</sub> (°C)		
		Débil	Medio	Fuerte	Débil	Medio	Fuerte
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79.9	16.4	36.2	47.4	173.8	232.7	344.5
PtSn/MOF	49.4	24.5	32.0	43.5	168.3	230.6	385.4



**Planos**



## Índice de planos

**Plano N°1.** Carcasa metálica para reactor R+M y COM

**Plano N°2.** Reactor R+M

**Plano N°3.** Membrana d Pd-Ag y membrana DS con Pd

**Plano N°4.** Reactor COM

**Plano N°5.** Carcasa metálica para reactor RCP+M

**Plano N°6.** Tubo cerámico poroso y capilar cerámico

**Plano N°7.** Reactor RCP+M