

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 259**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/04** (2006.01)  
**B01J 23/38** (2006.01)  
**B01J 23/70** (2006.01)  
**B01J 23/44** (2006.01)  
**C07C 5/32** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)  
**B01J 37/08** (2006.01)  
**B01J 35/00** (2006.01)  
**C23C 16/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2012 PCT/US2012/039343**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12166514**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2012 E 12724514 (0)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2714263**

54 Título: **Composición de catalizador metálico**

30 Prioridad:

**03.06.2011 US 201161520085 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.07.2020**

73 Titular/es:

**NORTH WESTERN UNIVERSITY (100.0%)  
 633 Clark Street  
 Evanston, IL 60208, US**

72 Inventor/es:

**LU, JUNLING;  
 STAIR, PETER C.;  
 FU, BAOSONG;  
 KUNG, HAROLD H. y  
 KUNG, MAYFAIR C.**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 773 259 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Composición de catalizador metálico

- 5 Esta divulgación se refiere a composiciones de catalizador metálico, procedimientos para formar composiciones de catalizador metálico y, en particular, a composiciones de catalizador metálico que reducen la formación de coque durante las reacciones de deshidrogenación de producción de olefinas.
- 10 La deshidrogenación convierte los alcanos en alquenos (es decir, olefinas) mediante el uso de catalizadores metálicos, que aumentan la selectividad de la reacción. Si bien los catalizadores metálicos aumentan la selectividad, son vulnerables a la acumulación de carbono, es decir, "coquización". La coquización desactiva el catalizador metálico en minutos (por ejemplo, 10 minutos (min)), después de que comienza la deshidrogenación y bloquea el flujo de reactivos, lo que resulta en mayores caídas de presión en el reactor.
- 15 Para eliminar el coque, los catalizadores metálicos se someten a un tratamiento de oxidación a altas temperaturas (por ejemplo, superior a 500 grados Celsius (°C)). Esto incrementa el costo de producción de olefinas, reduce la eficiencia del carbono y conduce a la sinterización de las partículas metálicas del catalizador metálico, lo que provoca la degradación del catalizador.
- 20 La Figura (Figura) 1 ilustra una imagen de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM) de la composición de catalizador metálico del Ejemplo (Ej.) 1.  
La Figura 2 ilustra un espectro de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) de quimisorción de monóxido de carbono (CO) con cobertura de saturación en la composición de catalizador metálico del ejemplo 1 tratada a diferentes temperaturas y del catalizador metálico sin revestir del ejemplo comparativo (Ej. Com.) 1.
- 25 La Figura 3 ilustra las mediciones del análisis gravimétrico térmico (TGA) de la formación de coque en la composición de catalizador metálico del Ej. 1 y en el catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1.  
La Figura 4 ilustra las mediciones de TGA de la formación de coque en la composición de catalizador metálico del Ej. 2 y en el catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 2.
- 30 La Figura 5 ilustra imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) para el catalizador revestido del Ej. 3.  
La Figura 6 ilustra imágenes STEM para el catalizador sin revestir del Ej. Com. 1.  
La Figura 7 ilustra imágenes STEM para el catalizador sin revestir del Ej. Com. 2.  
La Figura 8 ilustra la prueba de reacción de deshidrogenación de etano (DHE) que usa la composición de catalizador metálico del Ej. 2.
- 35 La Figura 9 ilustra la distribución del tamaño del poro de la composición de catalizador metálico del Ej. 1 antes y después de la activación.  
La Figura 10A ilustra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1.  
La Figura 10B ilustra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la composición de catalizador metálico del Ej. 1 antes de la activación.  
La Figura 10C ilustra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la composición de catalizador metálico del Ej. 1 después de la activación.  
La Figura 10D ilustra la distribución del tamaño del poro calculado a partir de la rama de adsorción de las isotermas para las Figuras 10A-C.
- 45 "Revestimiento" se refiere a un revestimiento delgado controlado a un nivel atómico que se deposita sobre partículas metálicas de tamaño nano de un catalizador y el soporte del catalizador.
- 50 "Revestimiento de alúmina" se refiere a un revestimiento de alúmina controlado a un nivel atómico que se deposita sobre partículas metálicas de tamaño nano de un catalizador y el soporte del catalizador.
- "Coquización" se refiere a una acumulación de carbono sólido durante la reacción de deshidrogenación.
- 55 "Sustrato" se refiere a una base y/o un soporte.
- "Capa" se refiere a un revestimiento. Una capa puede ser un sustrato y/o puede formarse en un sustrato o en otra capa. Puede formarse una capa a partir de los compuestos de la presente divulgación mediante el uso de un procedimiento de ALD. Teóricamente, un ciclo de ALD forma una capa que tiene un espesor uniforme de un átomo o molécula en una superficie expuesta. Sin embargo, la capa puede no ocurrir en todas las porciones de la superficie expuesta. Se entiende que dicha capa parcial es una capa en la presente memoria.
- 60 "Deposición", "procedimiento de deposición" y "procedimiento de deposición de vapor" se refieren a un procedimiento en el que se forma una capa en una o más superficies de un sustrato y/o una capa.
- 65 "Deshidrogenación" se refiere a una reacción química que implica la eliminación de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y puede incluir reacciones de deshidrogenación que son reacciones oxidativas o no oxidativas.

La "deposición de capas atómicas" (ALD) también incluye los términos relacionados "epitaxia de capa atómica" (ALE), epitaxia de haz molecular (MBE), fuente de gas MBE, MBE organometálico y epitaxia de haz químico cuando se realiza con pulsos alternos de componentes químicos.

5 "Tal como se preparó" se refiere a la composición de catalizador metálico antes de la activación.

"Restos" se refiere a cualquier unidad discreta de la estructura del material, donde las unidades discretas están compuestas de átomos, moléculas, iones o combinaciones de los mismos.

10 "Ligando" se refiere a un ion, molécula o átomo no metálico que está unido a un átomo central de un compuesto de coordinación.

Un procedimiento para formar una composición de catalizador metálico incluye realizar una pluralidad de ciclos de deposición de capas atómicas para formar un revestimiento de alúmina sobre un catalizador metálico soportado, donde uno o más de los ciclos de deposición de capas atómicas incluye etapas secuenciales: (a) poner en contacto una superficie del catalizador metálico soportado con un precursor de alúmina que contiene un ligando durante un tiempo de contacto predeterminado para formar una capa intermedia que tiene una pluralidad de restos de aluminio unidos químicamente a la superficie del catalizador metálico soportado, (b) poner en contacto la capa intermedia con un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, dióxido de carbono y una combinación de los mismos, durante un tiempo de separación intermedio predeterminado que es de 1 s a 300 s, para eliminar los precursores de alúmina que contienen el ligando sin reaccionar, (c) hacer reaccionar los restos de aluminio con agua durante un tiempo de reacción predeterminado que es de 1 s a 300 s, para convertir al menos una porción de los ligandos en grupos hidroxilo, formando para el mismo una capa de revestimiento de alúmina en la superficie del catalizador metálico soportado o una capa formada previamente a la capa de revestimiento de alúmina, (d) antes de replicar los etapas secuenciales (a), (b) y (c) para formar una capa adicional de la capa de revestimiento de alúmina, en contacto con la capa de revestimiento de alúmina formada en la etapa (c) con un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, dióxido de carbono y una combinación de los mismos, durante un tiempo de separación final predeterminado de 1 s a 300 s, para eliminar el agua que no reaccionó, y (e) activar el revestimiento de alúmina, donde dicha activación incluye la calcinación del revestimiento en presencia de un gas no reductor seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, oxígeno, ozono, aire seco y combinaciones de los mismos, a una temperatura dentro de un intervalo de 500 °C a 800 °C durante 60 minutos a 10 horas, después de formar una capa final del revestimiento de alúmina que tiene un espesor de 1 nanómetro a 100 nanómetros, para formar una pluralidad de poros del mismo. Al menos el 80 por ciento (%) de la pluralidad de los poros tiene un diámetro dentro de un intervalo de 0,3 nanómetros (nm) a 5 nm, donde la distribución del tamaño del poro se determina mediante el uso de nitrógeno BET. La composición de catalizador metálico reduce una cantidad de coque formado durante una reacción de deshidrogenación o de deshidrogenación oxidativa, en comparación con los mismos catalizadores metálicos soportados sin el revestimiento de alúmina.

La composición de catalizador metálico incluye el catalizador metálico soportado que tiene el soporte con la pluralidad de partículas metálicas, y un revestimiento de alúmina depositado sobre una superficie del catalizador metálico soportado por deposición de capas atómicas seguido de la activación del revestimiento de alúmina, de acuerdo con los procedimientos de la invención. La activación del revestimiento de alúmina forma poros en el revestimiento de alúmina, al menos el 80 por ciento (%) de la pluralidad de poros tiene un diámetro dentro de un intervalo de 0,3 nanómetros (nm) a 5 nm, y donde el revestimiento de alúmina tiene un espesor dentro de un intervalo de 1 nm a 100 nm. Las composiciones de catalizadores metálicos divulgadas reducen una cantidad de coque formado durante una reacción de deshidrogenación, en comparación con los catalizadores metálicos sin el revestimiento de alúmina.

ALD es una técnica de deposición en la cual los vapores generados durante cada ciclo pueden dirigirse secuencialmente y/o pueden hacer contacto secuencialmente con una superficie para formar, por ejemplo, una capa que contiene alúmina en la superficie. Los catalizadores metálicos soportados pueden compararse comercialmente o formarse con ALD. La formación de catalizadores metálicos soportados con ALD se divulga en la publicación internacional número WO 2011/031288, titulada "METAL CONTAINING COMPOSITES".

El documento WO 2010/135107 divulga que las películas porosas ultrafinas se depositan sobre un sustrato en un procedimiento que incluye depositar un polímero orgánico, material inorgánico o material inorgánico-orgánico mediante una técnica de deposición de capas atómicas o de capas moleculares, y después tratar la película resultante para introducir poros. Las películas se caracterizan por tener espesores extremadamente pequeños de poros que típicamente tienen un tamaño muy inferior a 50 nm.

60 Los catalizadores metálicos soportados incluyen un sustrato que soporta un soporte, por ejemplo, un soporte de óxido, y partículas metálicas que están químicamente unidas al soporte. Las partículas metálicas proporcionan un sitio de activación para la reacción catalítica.

65 Los ejemplos de las partículas metálicas de los catalizadores metálicos soportados incluyen, pero no están limitados a, paladio, platino, rodio, iridio, rutenio, renio, oro, plata, cobre, níquel y combinaciones de los mismos. La partícula metálica es preferentemente paladio.

Ejemplos del soporte incluyen, pero no están limitados a, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de niobio, óxido de cobre, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de circonio, aerogel de carbono y combinaciones de los mismos. El soporte es preferentemente óxido de aluminio. Además, el soporte del catalizador metálico soportado puede ser poroso o no poroso.

El sustrato puede tener la misma composición química o diferente composición química que el soporte. Los ejemplos del sustrato incluyen, pero no están limitados a, silicio, vidrio, metales, polímeros, matrices de hospedadores porosos (aerogeles, gel de sílice, sílice mesoporosa), nitruro, sulfuro, carbono, nanocables, óxidos y combinaciones de los mismos.

El revestimiento de alúmina está formado por capas secuenciales de los precursores de alúmina que contienen el ligando (también denominados en la presente memoria "precursores de alúmina") y reactivos oxidantes depositados mediante ALD. La deposición de cada una de las capas proporciona una tasa de crecimiento de capa consistentemente uniforme para el revestimiento de alúmina. Hay una tasa de crecimiento esencialmente constante del revestimiento de alúmina para cada uno de los ciclos de ALD usados en la formación del revestimiento de alúmina, de modo que el espesor del revestimiento de alúmina se controla al nivel atómico.

ALD se realiza en un sistema de reactor de flujo viscoso, como se describe por J.W. Elam, M. D. Groner y S.M. George, "Viscous Flow Reactor with Quartz Crystal Microbalance for Thin Film Growth by Atomic Layer Deposition", Rev. Sci. Instrum. 73, 2981-2987 (2002). Otros sistemas ALD también son adecuados para realizaciones de esta divulgación. El sistema ALD mantiene una temperatura dentro de un intervalo de 20 °C a 600 °C.

El revestimiento de alúmina se forma sobre el catalizador metálico soportado mediante ALD, como se describe en la presente memoria. Para ALD, los vapores usados para formar el revestimiento de alúmina se pulsan secuencialmente en un reactor del sistema ALD. Los "vapores" incluyen líquidos y/o sólidos volátiles y/o de alta presión de vapor.

Cada ciclo de ALD de la presente divulgación incluye las siguientes etapas. Un ciclo de ALD incluye poner en contacto una superficie del catalizador metálico soportado con un precursor de alúmina que contiene el ligando durante un tiempo de contacto predeterminado para formar una capa intermedia que tiene una pluralidad de restos de aluminio que se unen químicamente a la superficie del catalizador metálico soportado. El tiempo de contacto predeterminado es de 1 segundo (s) a 300 s, preferentemente 60 s. Los precursores de alúmina que contienen el ligando se seleccionan de compuestos que tienen la fórmula  $Al(R^1)_3$ , donde cada  $R^1$  es independientemente metilo, etilo, propilo, cloruro, bromuro, dialquilamino o alcóxido.

El ciclo de ALD incluye poner en contacto la capa intermedia con un gas inerte durante un tiempo de separación intermedio predeterminado para eliminar los precursores de alúmina que contienen el ligando sin reaccionar. El tiempo de separación intermedio predeterminado es de 1 s a 300 s, preferentemente 60 s. El gas inerte se selecciona del grupo que consiste de helio, nitrógeno, argón, neón, dióxido de carbono y una combinación de los mismos.

El ciclo de ALD incluye hacer reaccionar los restos de aluminio con un reactivo de oxidación durante un tiempo de reacción predeterminado para convertir al menos una porción de los ligandos en grupos hidroxilo formando así una capa de revestimiento de alúmina sobre la superficie del catalizador metálico soportado o una capa formada previamente de la capa de alúmina. El tiempo de reacción predeterminado es de 1 s a 300 s, preferentemente 60 s. El reactivo oxidante es agua.

Antes de formar una capa adicional al revestimiento de alúmina, el ciclo de ALD incluye poner en contacto la capa de revestimiento de alúmina formado previamente con un gas inerte durante un tiempo de separación final predeterminado para eliminar los reactivos de oxidación que no reaccionaron. El tiempo final de separación predeterminado es de 1 s a 300 s, preferentemente 60 s.

Cada ciclo de ALD puede realizarse dos o más veces. Pueden realizarse diferentes números de ciclos de ALD para obtener un espesor óptimo para diversas aplicaciones. Si bien pueden realizarse varios ciclos de ALD, la accesibilidad de las partículas metálicas del catalizador metálico soportado puede contribuir a determinar el número de ciclos de ALD para aplicaciones particulares. Por ejemplo, si el espesor del revestimiento de alúmina es demasiado pequeño (por ejemplo, menos de 1 nm), el revestimiento de alúmina puede no minimizar la coquización y la sinterización. Por otro lado, si el espesor del revestimiento de alúmina es demasiado grande (por ejemplo, mayor de 15 nm) las partículas metálicas pueden no ser accesibles para los reactivos durante las reacciones de deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa; esto hace que el catalizador sea ineficaz.

El espesor del revestimiento depende del número de ciclos de ALD que depositó el revestimiento y es controlado por el nanómetro. El revestimiento de alúmina tiene un espesor de 1 nm a 100 nm, preferentemente de 1 nm a 15 nm, más preferentemente de 9 nm.

El procedimiento incluye activar el revestimiento de alúmina. La activación forma poros en el revestimiento de alúmina y permite que las partículas metálicas sean accesibles para los reactivos. Durante la activación, el revestimiento de alúmina sufre una transformación estructural desde la superficie del revestimiento de alúmina a las partículas metálicas,

y elimina el residuo de carbono acumulado del procedimiento de ALD, que forma los poros y expone la partícula metálica.

5 Al menos el 80 % de los poros en el revestimiento de alúmina tienen un diámetro dentro de un intervalo de 0,3 a 5 nm, preferentemente dentro de un intervalo de 0,5 nm a 3 nm. En algunas realizaciones, al menos el 90 % de los poros en el revestimiento de alúmina tienen un diámetro dentro de un intervalo de 0,3 nm a 5 nm, preferentemente dentro de un intervalo de 0,5 nm a 3 nm. El diámetro pequeño minimiza una cantidad de olefinas producidas que pueden alcanzar las partículas metálicas y ayuda a prevenir la formación de coque.

10 La activación incluye la calcinación y opcionalmente también puede incluir la reducción. Calcinar, también se refiere a calcinación, es el calentamiento de un sólido a una temperatura por debajo de su punto de fusión que provoca una descomposición térmica y/o disociación. La calcinación en los procedimientos de la invención se produce en presencia de un gas no reductor a una temperatura dentro de un intervalo de 500 °C a 800 °C durante 60 minutos a 10 horas, y más preferentemente a 700 °C durante 2 horas. Los gases no reductores adecuados se seleccionan del grupo que  
15 consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, oxígeno, ozono, aire seco y combinaciones de los mismos. La calcinación puede realizarse en el sistema ALD o en un reactor separado, donde el reactor separado produce y mantiene las condiciones de calcinación como se divulga en la presente memoria.

20 La reducción puede ocurrir en presencia de hidrógeno, hidrocarburos, monóxido de carbono, formalina y combinaciones de los mismos. La reducción puede ocurrir en presencia de un gas no oxidante a una temperatura dentro de un intervalo de 30 °C a 1.000 °C durante un intervalo de tiempo dentro de un intervalo de 3 min a 5 días. Para algunas aplicaciones, la reducción ocurre a una temperatura dentro de un intervalo de 500 °C a 800 °C durante 60 minutos a 10 horas, y más preferentemente a 700 °C durante 2 horas. Los gases no oxidantes adecuados incluyen helio, nitrógeno, argón, neón, hidrógeno y combinaciones de los mismos.

25 Se divulga un procedimiento para reducir la formación de coque durante la deshidrogenación o la deshidrogenación oxidativa. El procedimiento incluye poner en contacto un alcano con la composición de catalizador metálico en presencia de gas inerte, oxígeno y combinaciones de los mismos a una temperatura dentro de un intervalo de 300 °C a 800 °C, donde la composición de catalizador metálico se forma realizando una pluralidad de ciclos de ALD sobre una superficie del catalizador metálico soportado, como se describe en la presente memoria. Los alcanos pueden incluir, pero no están limitados a, alcanos de átomos de carbono C2 a C20, solos o en mezclas, que preferentemente tienen de dos a ocho átomos de carbono. Los alcanos adecuados incluyen, pero no están limitados a, etano, propano, n-butano isobutano, n-pentano, isoamilenos, n-hexano, isohexanos, n-heptano, isoheptano, octano e isoocitanos. Los alcanos pueden incluir tanto alcanos lineales como ramificados.

35 Los problemas que conducen a la coquización incluyen la migración de partículas metálicas y olefinas producidas que polimerizan en la partícula metálica. Se cree que el revestimiento de alúmina inhibe los problemas que conducen a la coquización. Por ejemplo, el revestimiento actúa como una barrera de manera que se inhibe la migración de las partículas metálicas. Dado que es más probable que las partículas metálicas más grandes produzcan más coque que las partículas metálicas pequeñas, minimizar el crecimiento de partículas metálicas, para evitar la migración, ayuda a minimizar la formación de coque. Además, el revestimiento de alúmina restringe el acceso de las olefinas producidas a las partículas metálicas. Al tener poros con un diámetro de 2 nm o menos, el acceso de las olefinas producidas se restringe a la partícula metálica y evita que la concentración requerida de olefinas producidas necesarias para polimerizar, se acumule en la partícula metálica.

## 45 Ejemplos

50 Los materiales incluyen trimetilaluminio (TMA),  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ , ensayo 97 %, Sigma-Aldrich ®; catalizador paladio sobre alúmina ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nanopartículas de Pd con un tamaño promedio de  $3,2 \pm 0,67$  nm y una carga de 1,88 %, sintetizado por impregnación húmeda en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; formalina ( $\text{HCOH}$  AL 37 % y  $\text{CH}_3\text{OH}$  AL 15 % en solución acuosa), Sigma-Aldrich ®; agua ultrapura (Millipore™); hexafluoroacetilacetato de paladio (II),  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ , (Sigma-Aldrich ®); gel de sílice S10040M, (SiliCycle ®); gas inerte: nitrógeno; Nitrato de paladio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ), Solución al 10 %, Johnson Matthey®; Ácido cítrico; Gamma-alúmina (180 m<sup>2</sup>/g, 0,6 cc/g), Sasol®.

55 El equipo incluye un sistema de reactor de flujo viscoso (J.W. Elam y como se divulga en la presente memoria; montar una microbalanza de cristal de cuarzo (Maxtek Inc.), con monitor de espesor modelo TM-400R y sensores QCM CCAT1BK-1007-000 (Colorado Crystal Corporation), en la carcasa del sensor de horneado Maxtek BSH-150 (INFICON) y sellado con epoxi Epotek P1011 (Epoxy Technology, Inc.). Operar el reactor a una presión de 133,3-266,6 Pa (1-2 Torr) con el flujo de nitrógeno a 360 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). Monitorear la presión con un manómetro de capacitancia de 10 Torr Baratron para mantener la velocidad de flujo de 2,5 metros/segundo. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM), (JEOL ® JEM-2100F FAST TEM); Análisis gravimétrico térmico (TGA), (instrumento TA); Espectroscopía de infrarrojo (IR) de reflectancia difusa (DRIFTS), (Thermo Nicolet Nexus 870 instrument ® con un detector MCT) y Nitrógeno BET (ASAP 2020, Micromeritics ®).

65 **Ej. 1: 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se expuso secuencialmente el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 45 ciclos de ALD que incluye TMA y agua ultrapura a 200 °C. Cada ciclo de ALD incluye una exposición a TMA de 60 s, y una exposición a agua ultrapura de 60 s, siga cada exposición mediante una purga de gas inerte de 60 s con nitrógeno. La composición de catalizador metálico tal como se preparó resultante tiene una carga del 1,03 %. Las mediciones de TEM mostraron que hay un revestimiento de alúmina de aproximadamente 9 nm en la superficie del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de los 45 ciclos de ALD, como se observa en la Figura 1.

Se activó el revestimiento de alúmina calcinando la composición de catalizador metálico tal como se preparó a 700 °C durante 2 horas en 10 % de oxígeno en helio y después reduce en 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 minutos.

### **Ej. 2: 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD**

Se sintetizó un catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ALD mediante el uso de Pd(C<sub>5</sub>HF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) y formalina a 80 °C durante un ciclo de ALD. El tamaño de partícula de las nanopartículas de Pd fue de 1,1 ± 0,5 nm y tiene una carga de 0,41 %. Se expuso secuencialmente el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado a 45 ciclos de ALD como se describe en el Ej. 1. La composición de catalizador metálico tal como se preparó resultante tiene una carga del 0,23 %.

Se activó el revestimiento de alúmina calcinando la composición de catalizador metálico tal como se preparó a 700 °C durante 2 horas en 10 % de oxígeno en helio y después reducir en 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 minutos.

### **Ej. 3: 30Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD**

Se repitió el Ej. 2, pero con cambios. Se realizaron 30 ciclos de ALD en lugar de 45 ciclos.

### **Ej. Com. 1: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se disolvió 3,0 g de ácido cítrico en 2 mL de agua. Añadir 7 mL de Pd a una solución al 10 % de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> al ácido cítrico para formar una solución de ácido cítrico-Pd. La solución de ácido cítrico-Pd se añadió gota a gota a 15 g de gamma-alúmina y se secó durante 1 hora a aproximadamente 20 °C y después durante la noche a 125 °C para formar el catalizador. Se calcinó 5 g del catalizador en aire que fluye a 300 °C durante 5 horas. Reducir el catalizador calcinado en el flujo de hidrógeno (200 sccm/min) calentándolo a 100 °C durante 30 min, después aumentar la temperatura a 175 °C durante 30 min y finalmente a 250 °C durante 30 min, purgar con He y enfriar a aproximadamente 20 °C.

### **Ej. Com. 2: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD**

Se sintetizó un catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ALD mediante el uso de Pd(C<sub>5</sub>HF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) y formalina a 80 °C durante un ciclo de ALD.

### **Accesibilidad del Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 200 °C**

Se determinó la accesibilidad del 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tal como se preparó del Ej. 1 mediante el uso de DRIFTS con CO como molécula de sonda después de reducir en 5 % de hidrógeno a 200 °C durante 30 min. Las mediciones DRIFTS de la quimisorción de CO se realizaron a 20 °C mediante el uso de un instrumento Thermo Nicolet Nexus 870 con un detector MCT. Se usó una trampa fría negativa a aproximadamente (-) 80 °C en la línea de entrada de gas para eliminar todos los carbonilos de hierro. Los espectros de fondo se tomaron después de purgar la muestra con helio de pureza ultra alta (99,999 %) durante 30 minutos a un caudal de aproximadamente 80 sccm. Después se introdujo CO puro (Airgas, grado de investigación) a un caudal de aproximadamente 40 sccm en la celda DRIFTS durante 20 minutos para saturar la superficie de Pd. Después de la saturación de CO, se realizaron otros 5 minutos de purga de helio a un caudal de aproximadamente 70 sccm para eliminar el CO en fase gaseosa en la celda DRIFTS. Se registró el espectro (512 escaneos, una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>) después de la purga de helio.) El espectro DRIFT de la quimisorción de CO para 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-200 °C en la cobertura de saturación se muestra en la Figura 2.

### **Accesibilidad del Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 500 °C**

Se activó el revestimiento de alúmina calcinando el 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tal como se preparó en el Ej. 1 a 500 °C durante 2 horas en 10 % de oxígeno en helio y después se redujo en 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 min. Se repitió la accesibilidad del Ej. (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 1 a 200 °C con cambios. El Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 500 °C reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 200 °C. El espectro DRIFT de la quimisorción de CO para 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 °C en la cobertura de saturación se muestra en la Figura 2.

### **Accesibilidad del Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 700 °C**

Se activó el revestimiento de alúmina calcinando el 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del Ej. 1 a 700 °C durante 2 horas en 10 % de oxígeno en helio y después se redujo en 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 min. Después se repitió la

Accesibilidad del Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 200 °C con cambios. El Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 700 °C reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 200 °C. El espectro DRIFT de la quimisorción de CO para 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700 °C en la cobertura de saturación se muestra en la Figura 2.

#### 5 **Accesibilidad del Ej. Com. 1 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Se determinó la accesibilidad del catalizador metálico sin revestimiento del Ej. Com. 1. Se repitió la accesibilidad del Ej 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 200 °C con cambios. El catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 200 °C. Los espectros DRIFT de quimisorción de CO para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la cobertura de saturación se muestra en la Figura 2.

#### 10 **Análisis de accesibilidad**

15 Como se observa en la Figura 2, los resultados indican que el catalizador 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-200 °C estaba completamente cubierto por el revestimiento de alúmina, para minimizar así la accesibilidad de la molécula de CO. Los resultados para el 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 °C y 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700 °C indican que a medida que aumenta la temperatura durante la calcinación, también aumenta la accesibilidad de la molécula de CO. La capacidad del pico de CO de 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700 °C está en el mismo orden de la muestra que no se reviste Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que indica que el revestimiento de alúmina se volvió poroso para permitir que las nanopartículas de Pd sean accesibles después de los tratamientos de calcinación.

#### 20 **Reducción de la formación de coque: Usar el Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Se realizó *in situ* TGA para cuantificar la reducción de la formación de coque mediante el uso de 20 miligramos (mg) de la composición de catalizador metálico del Ej. 1 durante una reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (ODHE) a 650 °C durante 90 min. Los caudales de etano, oxígeno y helio diluyente son 10,5, 3,5 y 66,5 sccm, respectivamente. Antes de la reacción ODHE, la muestra se calentó con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en 10 % de oxígeno/helio (80 sccm) a 700 °C y después se mantuvo isotérmica durante 2 horas. Se enfrió la muestra a 650 °C en helio (80 sccm) y después mantenerla isotérmica durante 1 hora. Después del tratamiento, la mezcla de reactivos se introdujo en la muestra durante 90 minutos a 650 °C. El resultado se ilustra en la Figura 3.

#### 30 **Formación comparativa de coque: Usar el Ej. Com. 1 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Se repitió la reducción de la formación de coque: Se usó el Ej. 1 con cambios. El catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1. El resultado se ilustra en la Figura 3.

#### 35 **Análisis**

40 Como se observa en la Figura 3, los resultados de TGA ilustran que hubo 11,83 mg de formación de coque en los 20 mg del catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1 después de 60 minutos de la reacción a 650 °C. Para la composición de catalizador metálico del Ej 1, hubo 0,40 mg de formación de coque en los 20 mg de la composición de catalizador metálico del Ej. 1 después de 1 hora de la reacción a 650 °C. La cantidad de formación de coque en la composición de catalizador metálico del Ej 1 después de 60 minutos fue aproximadamente de 6,2 % de formación de coque en el catalizador sin revestir del Ej. Com. 1. La cantidad de formación de coque en la composición de catalizador metálico del Ej. 1 aumentó lentamente durante el período de reacción de 90 minutos, pero aún es significativamente menor que la formación de coque en el catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1.

#### 45 **Reducción de la formación de coque: Usar el Ej. 2 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD)**

Se repitió la reducción de la formación de coque: Se usó el Ej. 1 con cambios. La composición de catalizador metálico del Ej. 2 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1. El resultado se ilustra en la Figura 4.

#### 50 **Formación de coque comparativo 1: Usar el Ej. Com. 2 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD)**

Se repitió la reducción de la formación de coque: Se usó el Ej. 1 con cambios. El catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 2 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1. El resultado se ilustra en la Figura 4.

#### 55 **Análisis**

60 Como se observa en la Figura 4, los resultados de TGA ilustran que hubo 4,36 mg de formación de coque en el catalizador metálico sin revestir de 20 mg del Ej. Com. 2 después de 1 hora de la reacción a 650 °C. Para la composición de catalizador metálico del Ej. 2, hubo 0,05 mg de formación de coque en la composición de catalizador metálico de 20 mg del Ej. 1 después de 1 hora de la reacción a 650 °C. La cantidad de formación de coque en la composición de catalizador metálico del Ej. 2 fue aproximadamente el 2,0 % de la formación de coque en el catalizador sin revestir del Ej. Com. 2. La cantidad de formación de coque en la composición de catalizador metálico del Ej. 2 aumentó lentamente durante el período de reacción de 180 minutos, pero aún es significativamente menor que la formación de coque en el catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 2.

**Estabilidad Térmica: Usar el Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

5 Se diluyó la composición de catalizador metálico tal como se preparó en el Ej. 1 con pedacitos de cuarzo fino y calentarla lentamente con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Calcinar en 10 % de oxígeno a 700 °C durante 2 horas. Se realizó una deshidrogenación oxidativa de etano (ODHE) a 675 °C durante 28 horas. Los caudales de etano, oxígeno y helio diluyente son 9, 3 y 48 sccm, respectivamente. Se utilizaron mediciones de STEM para determinar cualquier cambio en la morfología de las nanopartículas de Pd. No se observaron cambios visibles en la morfología de las nanopartículas de Pd en el catalizador utilizado.

**Estabilidad Térmica: Usar el Ej. 2 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD)**

10 Se repitió la estabilidad térmica: Se usó el Ej. 1 con cambios. La composición de catalizador metálico del Ej. 2 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1. No se observaron cambios visibles en la morfología de las nanopartículas de Pd en el catalizador utilizado.

**Estabilidad Térmica: Usar el Ej. 3 (30 Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD)**

15 Se repitió la estabilidad térmica: Se usó el Ej. 1 con cambios. La composición de catalizador metálico del Ej. 3 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1. Los resultados se ilustran en la Tabla 1 y las imágenes STEM se muestran en la Figura 5. Se observaron cambios morfológicos considerables, las imágenes STEM se muestran en la Figura 5.

20 Como se observa en la Figura 5, (A) ilustra el catalizador 30Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD después de la reacción ODHE con bajo aumento y (B) ilustra el catalizador 30Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD después de la reacción ODHE con gran aumento.

**Estabilidad Térmica: Usar el Ej. Com. 1 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

25 Se repitió la estabilidad térmica: Se usó el Ej. 1 con cambios. El catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 1 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1 y la reacción ODHE se ejecutó durante 30 minutos porque la formación de coque bloqueó el reactor y paró la reacción. Las mediciones de STEM demostraron que había formación de nanocables y una sinterización considerable en el catalizador usado. Las imágenes STEM se muestran en la Figura 6.

30 Como se observa en la Figura 6, (A) ilustra el catalizador fresco no usado Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (B) y (C) ilustran los catalizadores usados Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la reacción ODHE con diferente aumento.

**Estabilidad Térmica: Usar el Ej. Com. 2 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD)**

35 Se repitió la estabilidad térmica: Se usó el Ej. 1 con cambios. El catalizador metálico sin revestir del Ej. Com. 2 reemplazó la composición de catalizador metálico del Ej. 1 y la reacción ODHE se realizó durante 30 minutos debido a la formación de coque. Las mediciones de STEM demostraron que había formación de nanocables y una sinterización considerable en el catalizador usado. Las imágenes STEM se muestran en la Figura 7.

40 Como se observa en la Figura 7, (A) ilustra el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD no usado reciente y (B) y (C) ilustran el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD usado después de la reacción ODHE con diferente aumento.

**Deshidrogenación de etano (DHE): Usar el Ej. 2 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD)**

45 Se realizó una reacción de DHE con la composición de catalizador metálico a 675 °C durante 5 horas con un flujo de etano a 9 sccm y N<sub>2</sub> a 41 sccm. Se encontró que la conversión de etano era de 4,9 %, con una selectividad de etileno de 97,6 %, lo que se muestra en la Figura 8. No hubo una disminución visible de la actividad en el período de 5 horas durante la reacción de DHE y la selectividad del etileno solo disminuyó ligeramente del 100 % al 97,6 % después de 2 horas. Esta prueba de reacción de DHE a largo plazo sugiere que las composiciones del catalizador metálico inhiben la formación de coque en las reacciones de DHE, en comparación con la reacción que usa catalizadores que no tienen la capa de revestimiento normalmente desactivada en unos pocos minutos debido a la gran deposición de coque.

**Porosidad del revestimiento aplicado mediante ALD**

50 Se usó silicycle S10040M SiO<sub>2</sub> que tiene una superficie de aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo (m<sup>2</sup>/g), un tamaño de partícula primario de 75-200 micrómetros (µm) como soporte. Se cargaron 500 mg del soporte en un soporte para polvo y mantenerlo en el sistema ALD a 200 °C. Se expuso secuencialmente el soporte a TMA y agua ultrapura a 200 °C durante 45 ciclos de ALD. Cada ciclo de ALD incluye una exposición a TMA de 60 s, y una exposición a agua ultrapura de 60 s, y siguió cada exposición mediante una purga de gas inerte de 60 s con nitrógeno. Se usó nitrógeno BET para determinar la distribución del tamaño del poro del revestimiento de alúmina tal como se preparó y después de la calcinación a 700 °C en aire durante 2 horas. Los resultados se muestran en la Figura 9.

5 Como se observa en la Figura 9, la distribución del tamaño de poro del soporte revestido tal como se preparó y el soporte revestido después de las calcinaciones ilustran que la población de poros con un tamaño de aproximadamente 2 nm aumentó significativamente después del tratamiento a alta temperatura, que era evidentemente idéntico al tamaño de los poros formados en el catalizador 45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del mismo tratamiento. Por lo tanto, la formación de los poros dentro de los revestimientos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ALD se deban probablemente a la eliminación de residuos de carbono del procedimiento de ALD. Ciertamente, los cambios estructurales en el revestimiento amorfo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también podrían contribuir a la formación del poro mediante el tratamiento térmico.

#### 10 **Porosidad del catalizador metálico revestido: Usar el Ej. 1 (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

15 Se determinó la porosidad del revestimiento de alúmina por nitrógeno BET. Para abordar los cambios en el área de superficie y la distribución del tamaño del poro, se normalizaron la cantidad de nitrógeno adsorbido y el área de superficie en base al peso de un catalizador sin revestir (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El área de superficie BET, como se deduce de las isothermas de adsorción-desorción del catalizador sin revestir (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la composición de catalizador metálico tal como se preparó en el Ej. 1, y la composición de catalizador metálico del Ej. 1 después de activar el revestimiento se muestran en las Figuras 10A, 10B y 10C, respectivamente. Como se observa en las Figuras 10A y 10B, el área superficial disminuyó de 253 m<sup>2</sup>/gramo a 30 m<sup>2</sup>/gramo como consecuencia de aplicar 45 ciclos de ALD. El gran lazo de histéresis observado en la Figura 10B indica que se formaron poros en forma de hendidura después de los ciclos de  
20 ALD.

25 Sin embargo, después de activar el revestimiento de alúmina mediante calcinación a 700 °C durante 2 horas bajo 10 % de oxígeno en helio seguido de reducción bajo 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 min (45Al/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700C), la superficie BET volvió a 213 m<sup>2</sup>/gramo, que se muestra en la Figura 10C.

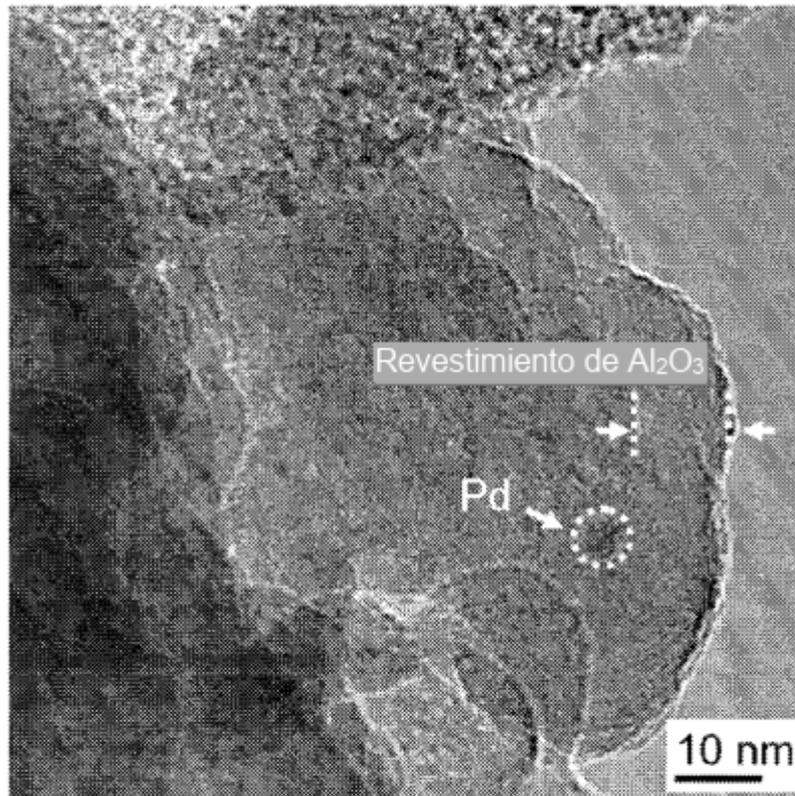
30 La Figura 10D ilustra la distribución del tamaño del poro calculada a partir de la rama de absorción de las isothermas de las muestras en las Figuras 10A-10C. La Figura 10D muestra que el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del catalizador sin revestimiento de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era mesoporoso con un tamaño de poro promedio de 6,6 nm. Después de 45 ciclos del revestimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ALD, los mesoporos desaparecieron, esto reveló la dramática disminución del área de superficie BET. Esto no es sorpresa, ya que el espesor del revestimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ALD (aproximadamente 9 nm, como se muestra en la Figura 1) es mayor que el diámetro característico de los mesoporos. Después del tratamiento a alta temperatura, se restauraron los mesoporos con un diámetro de 6,6 nm, y se formaron nuevos poros a aproximadamente 2 nm (Figura 10D). Los poros se formaron por cambios estructurales en el revestimiento amorfo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causado por el tratamiento térmico, la eliminación de residuos de carbono del procedimiento de ALD y la deshumectación del revestimiento Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la superficie de las nanopartículas de Pd causado por el gran desajuste de la red entre paladio y alúmina. Estos poros hacen posible que las nanopartículas de Pd incrustadas sean accesibles mientras que la capa superior imparte una alta estabilidad térmica.  
35

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de una composición de catalizador metálico, que comprende:  
 5 realizar una pluralidad de ciclos de deposición de capas atómicas para formar un revestimiento de óxido metálico sobre un catalizador metálico soportado, donde uno o más de los ciclos de deposición de capas atómicas incluyen etapas secuenciales:
- (a) poner en contacto una superficie del catalizador metálico soportado con un precursor de óxido metálico que contiene un ligando durante un tiempo de contacto predeterminado para formar una capa intermedia que tiene una pluralidad de restos metálicos que se unen químicamente a la superficie catalizadora metálica soportado;
- 10 (b) poner en contacto la capa intermedia con un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, dióxido de carbono y una combinación de los mismos, durante un tiempo de separación intermedio predeterminado que es de 1 s a 300 s, para eliminar el precursor sin reaccionar de óxido metálico que contiene el ligando;
- 15 (c) hacer reaccionar los restos metálicos con agua durante un tiempo de reacción predeterminado que es de 1 s a 300 s, para convertir al menos una porción de los ligandos en grupos hidroxilo formando así una capa de revestimiento de óxido metálico, hidróxido metálico u oxihidróxido metálico sobre la superficie del catalizador metálico soportado o sobre una capa formada previamente del revestimiento de óxido metálico, hidróxido metálico u oxihidróxido metálico;
- 20 (d) antes de replicar los etapas secuenciales (a) y (b) y (c) para formar una capa adicional del revestimiento de óxido metálico, poner en contacto la capa del revestimiento de óxido metálico, hidróxido, oxihidróxido formado en la etapa c) con un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, dióxido de carbono y una combinación de los mismos, durante un tiempo de separación final predeterminado que es de 1 s a 300 s para eliminar el agua sin reaccionar; y
- 25 (e) activar la capa de revestimiento de óxido metálico, hidróxido metálico u oxihidróxido metálico, donde dicha activación incluye la calcinación del revestimiento en presencia de un gas no reductor seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, oxígeno, ozono, aire seco y combinaciones de los mismos, a una temperatura dentro de un intervalo de 500 °C a 800 °C durante 60 minutos a 10 horas, después de formar una capa final de dicho revestimiento que tiene un espesor de 1 nanómetro a 100 nanómetros, para formar una pluralidad de poros del mismo, donde al menos el 80 por ciento de la pluralidad de poros tiene un diámetro dentro de un intervalo de 0,3 nanómetros a 5 nanómetros, donde la distribución del tamaño del poro se determina mediante el uso de nitrógeno BET;
- 30 y en el que la composición de catalizador metálico reduce una cantidad de coque formado durante una reacción de deshidrogenación o una deshidrogenación oxidativa, en comparación con los mismos catalizadores metálicos soportados sin el revestimiento de óxido metálico;
- 35 y en el que el óxido metálico es óxido de aluminio.
2. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor de óxido metálico que contiene el ligando es seleccionado del grupo que consiste en  $M(R^1)_3$ , donde M es el metal y donde cada  $R^1$  es independientemente metilo, etilo, propilo, cloruro, bromuro, dialquilamino o alcóxido.
- 40 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador metálico soportado incluye un soporte que tiene partículas metálicas.
4. Una composición de catalizador metálico preparada de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, y en el que la composición de catalizador metálico reduce la cantidad de formación de coque durante una reacción de deshidrogenación o una reacción de deshidrogenación oxidativa, en comparación con los catalizadores metálicos soportados sin el revestimiento de alúmina.
- 45 5. El catalizador metálico de la reivindicación 4, en el que el revestimiento de alúmina tiene un espesor dentro de un intervalo de 1 nanómetro a 15 nanómetros.
- 50 6. El catalizador metálico de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en el que el precursor de alúmina que contiene el ligando es trimetilaluminio.
- 55 7. Un procedimiento de reducción de la formación de coque durante una reacción de deshidrogenación, que comprende:  
 poner en contacto un alcano con una composición de catalizador metálico en presencia de gas inerte, oxígeno y combinaciones de los mismos, y a una temperatura dentro de un intervalo de 300 grados Celsius a 800 grados Celsius, donde la composición de catalizador metálico se forma realizando una pluralidad de ciclos de deposición de capas atómicas para formar un revestimiento de alúmina sobre un catalizador metálico soportado, donde uno o más de los ciclos de deposición de capas atómicas incluyen secuencialmente;
- 60 poner en contacto una superficie de catalizador metálico soportado con un precursor de alúmina que contiene un ligando durante un tiempo de contacto predeterminado para formar una capa intermedia que tiene una pluralidad de restos de aluminio que se unen químicamente a la superficie del catalizador metálico soportado;
- 65 poner en contacto la capa intermedia con un gas inerte durante un tiempo de separación intermedio predeterminado para eliminar los precursores de alúmina que contienen ligando sin reaccionar;

hacer reaccionar los restos de aluminio con agua durante un tiempo de reacción predeterminado para convertir al menos una porción de los ligandos en grupos hidroxilo formando así una capa del revestimiento de alúmina sobre la superficie del catalizador metálico soportado o una capa previamente formada del revestimiento de alúmina;

- 5 poner en contacto la capa del revestimiento de alúmina formada con un gas inerte durante un tiempo de separación final predeterminado para eliminar el agua sin reaccionar; y
- 10 activar el revestimiento de alúmina, donde dicha activación incluye la calcinación del revestimiento en presencia de un gas no reductor, seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, neón, oxígeno, ozono, aire seco y combinaciones de los mismos, a una temperatura dentro de un intervalo de 500 °C a 800 °C durante 60 minutos a 10 horas, después de formar una capa final del revestimiento de alúmina con un espesor de 1 nanómetro a 100 nanómetros, para formar una pluralidad de poros en el revestimiento de alúmina, donde al menos el 80 por ciento de la pluralidad de poros tiene un diámetro dentro de un intervalo de 0,3 nm a 5 nanómetros, donde la distribución del tamaño del poro se determina mediante el uso de nitrógeno BET;
- 15 y donde la composición de catalizador metálico reduce una cantidad de coque que formado durante una reacción de deshidrogenación o una reacción de deshidrogenación oxidativa, en comparación con los catalizadores metálicos soportados sin el revestimiento de alúmina.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el alcano se selecciona del grupo que consiste en un alcano C2 y un alcano C3.
- 20 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la activación se lleva a cabo calentando a 700 °C durante dos horas bajo 10 % de oxígeno en helio seguido de reducción por debajo del 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 minutos.
- 25 10. El catalizador metálico de una cualquiera de las reivindicaciones 4 y 6, en el que la activación se lleva a cabo calentando a 700 °C durante dos horas bajo 10 % de oxígeno en helio seguido de reducción bajo 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 minutos.
- 30 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en el que la activación se lleva a cabo calentando a 700 °C durante dos horas bajo 10 % de oxígeno en helio seguido de reducción bajo 5 % de hidrógeno en helio a 300 °C durante 30 minutos.



**Figura 1**

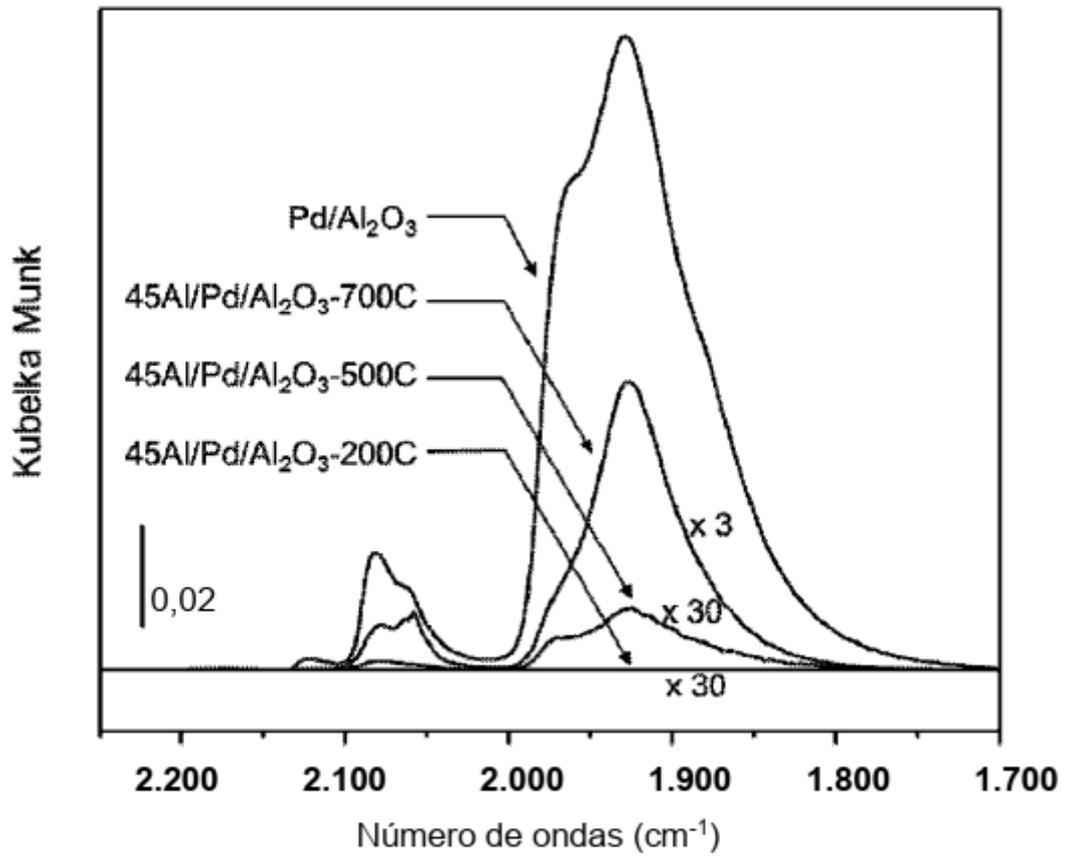


Figura 2

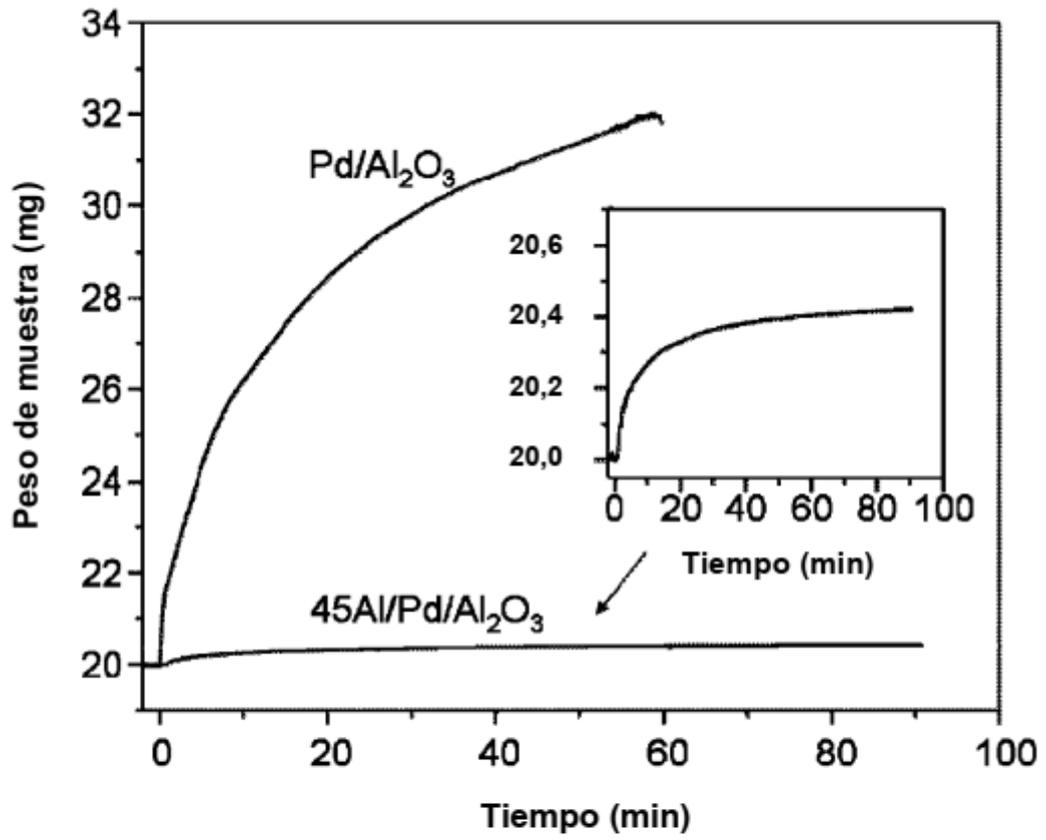


Figura 3

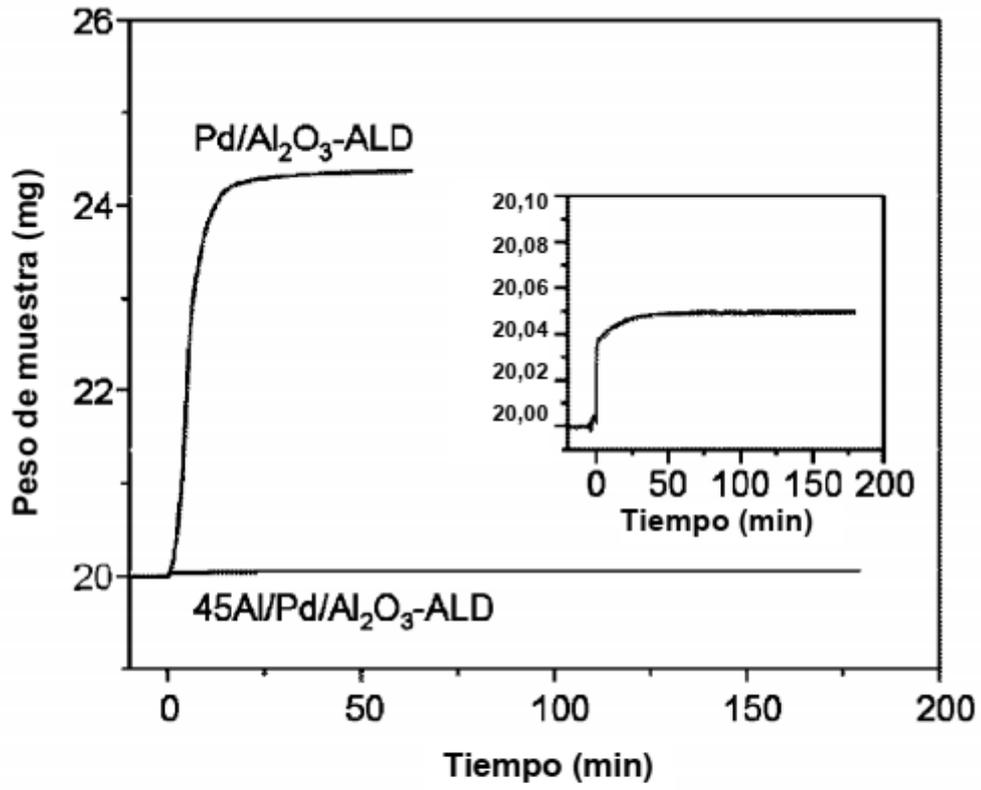
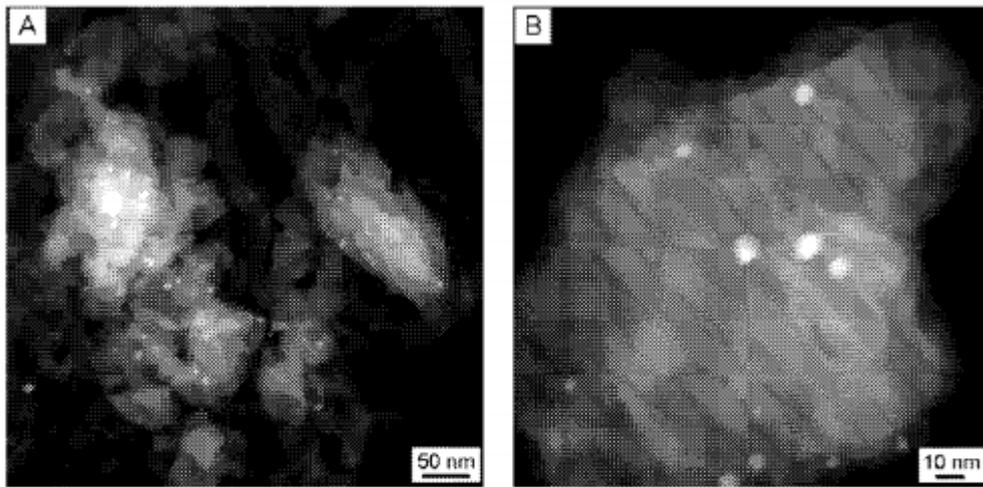
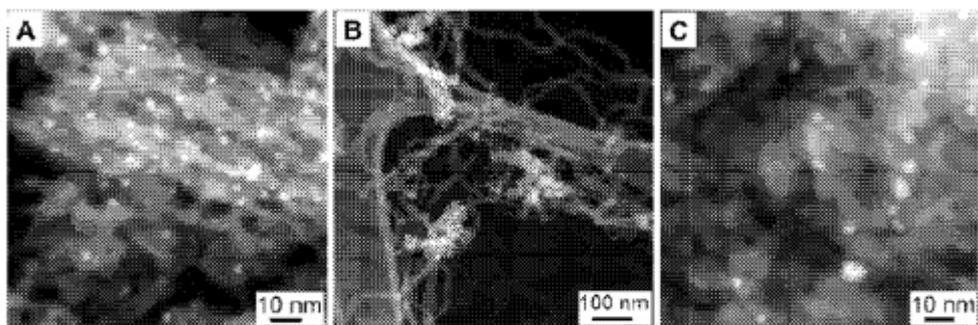


Figura 4



**Figura 5**



**Figura 6**

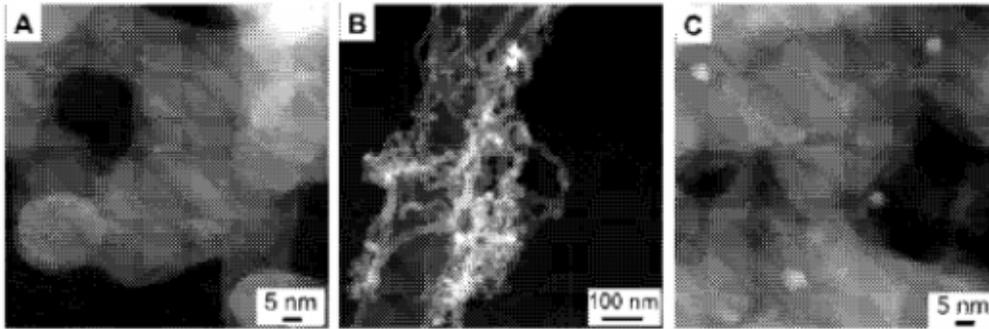


Figura 7

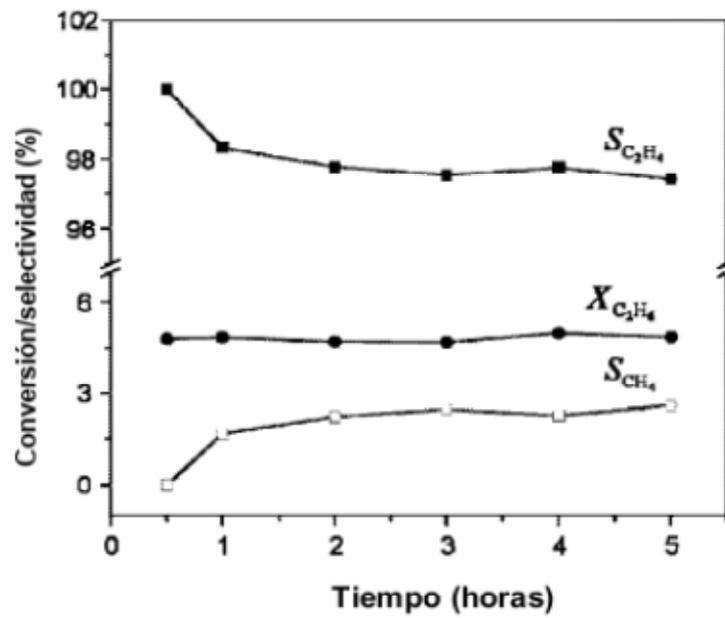


Figura 8

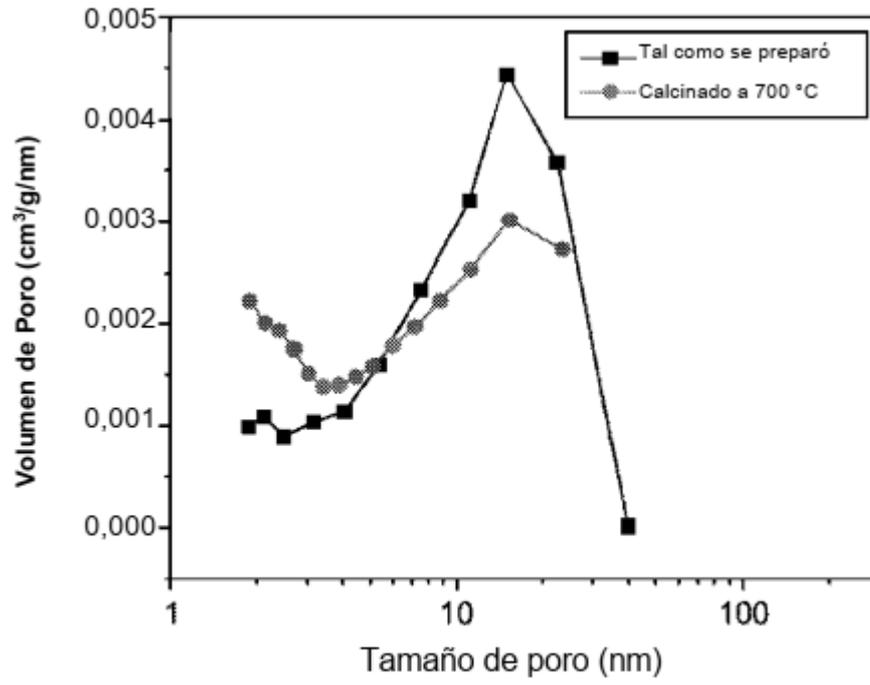


Figura 9

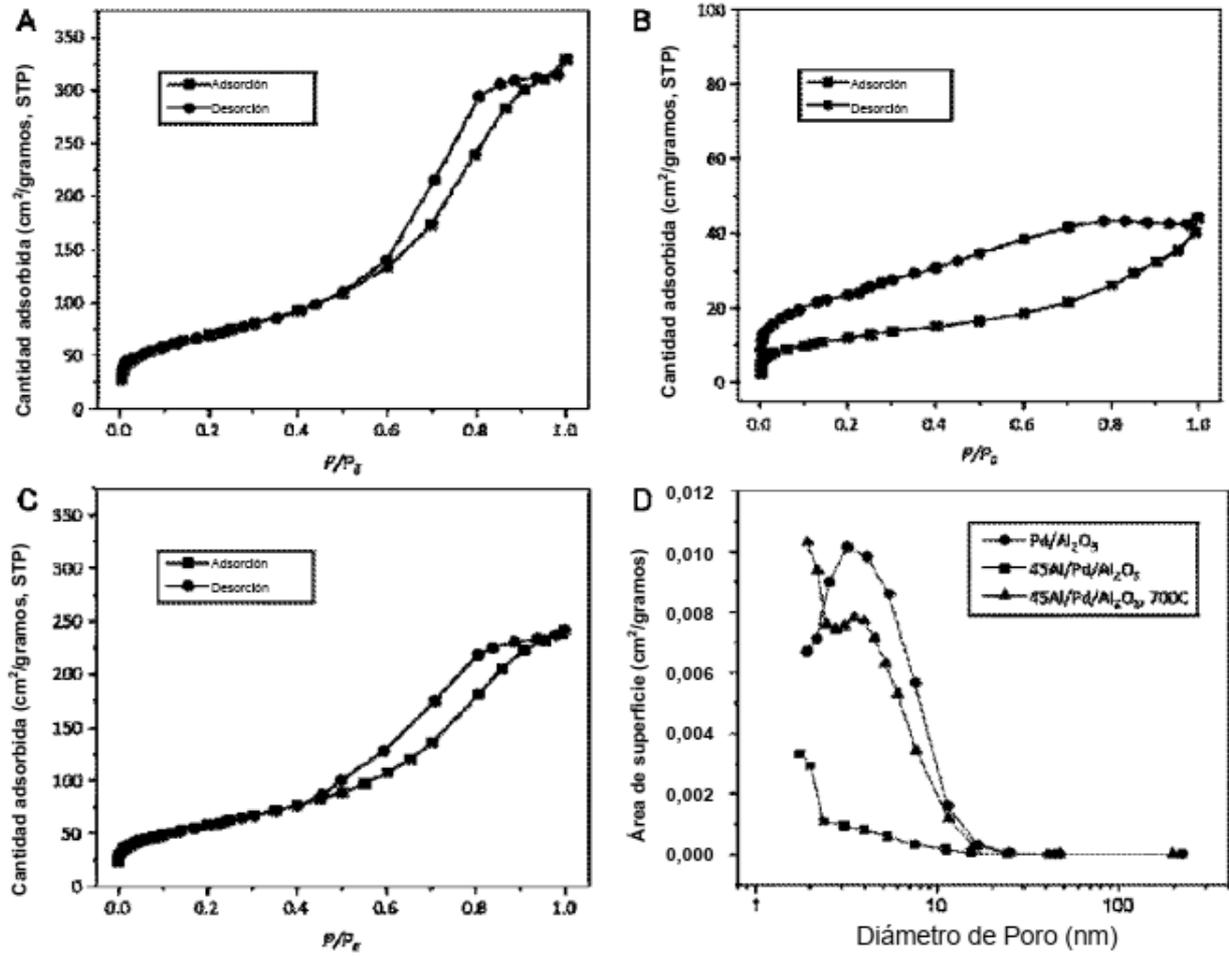


Figura 10