

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS para la obtención del grado académico de:

**DOCTORADO EN QUÍMICA**

En el campo de: **Catálisis Heterogénea**

Titulo de la Tesis:

**SEMI-HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE  
ALQUINOS USANDO METALES SOPORTADOS**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
(INCAPE, FIQ, UNL – CONICET)

**Autor: Lic. Cecilia R. Lederhos**

*Director de Tesis:* Ing. Pablo C. L'Argentièrre  
*Co-Director de Tesis:* Dra. Mónica E. Quiroga

*Miembros del Jurado de la Tesis:*

Ing. Qca. Graciela T. Baronetti  
Ms. Sc. Elio E. Gonzo  
Dr. Adrián Bonivardi  
Ing. Pablo C. L'Argentièrre

Año de presentación: **2008**

## AGRADECIMIENTOS

---

Esto representa el final de una de las etapas más importantes en mi vida y el inicio de otra que será aun más enriquecedora. ... "*Sólo tú puedes lograr que tu sueño se haga realidad*", pero muchas personas han contribuido, de una u otra forma, en la elaboración de este trabajo. A todas ellas quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer a mi Director, Ing. Pablo C. L'Argentièrre y mi Co-Directora, Dra. Mónica E. Quiroga, por compartir sus conocimientos conmigo, guiarme a lo largo de la tesis, por acompañarme en este camino que hoy culmina, por asesorarme y orientarme en la elaboración de esta tesis, también les agradezco por apoyarme en todo momento. También debo agradecer a mis compañeros de laboratorio con los que comparto el día a día, Carlos M. por haberme guiado, brindado su amistad todo este tiempo, sus constantes consejos en la consecución de este trabajo y estar siempre dispuesto; a Juan M. B., que con paciencia, charlas y comentarios, algunos técnicos y otros no tanto, me han servido de apoyo.

Al Ing. Alberto Castro, Director del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, por permitirme llegar a este lugar donde pude desarrollar mi trabajo. A Fernando Coloma-Pascual del Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante por su colaboración en la interpretación de los resultados de XPS. Al CENACA por la disponibilidad de equipamiento. Al equipo de taller de INCAPE, por estar siempre dispuestos.

De forma especial quiero agradecer a una persona que forma parte de mí, Victoria, que ha seguido cada uno de mis pasos, quien ha sabido comprender y tener paciencia. Gracias por enseñarme un poquito más de la vida, cada día.

A mi mamá y mi papá por ser los mejores y estar conmigo incondicionalmente, gracias porque sin ellos y sus enseñanzas no estaría aquí ni sería quien soy ahora, a ellos les dedico esta tesis. Muchas gracias a toda mi familia, especialmente a mi hermana y su familia, por comprenderme y apoyarme con su amor.

A mis nuevos amigos logrados durante esta dura tarea de ser doctor, compañeros de cursos, compañeros de congresos, compañeros de edificio, compañeros de la vida, a mis amigos de siempre, los que perduran con el tiempo... a todos, gracias por permitirme conocerlos y ser parte de su vida, por ayudarme y estar conmigo a lo largo de la carrera. También deseo destacar el apoyo recibido de todas las personas del INCAPE, a todos con

## *AGRADECIMIENTOS*

---

los que comparto muchas horas de mi vida, que supieron ganarse mi amistad, y que me han brindado la suya... GRACIAS.

Agradezco a todos los que formaron parte de mis conocimientos no sólo como profesional sino también como persona, y a los que no lo han hecho, gracias porque aprendí de ello también.

Gracias a todos!!

Gracias por ayudarme a lograrlo.

**... « Aquí se piensa, también aquí se lucha, aquí se ama »**

**Cecilia**

## ***DEDICATORIA***

***A mi hija VICTORIA***

*Quien con su amor, paciencia, aprendizaje,  
espera constante e inocencia me enseñó tanto.*

***A mi FAMILIA***

*El apoyo incondicional de mis padres, Carmen y Pablo,  
a mi hermana y su familia, que supieron “estar” siempre,  
aportando con todo su amor.*

## INDICE GENERAL

### PARTE 1: INTRODUCCION

#### Capítulo I: Generalidades

I.1) Motivación .....	I.1
I.2) La reacción de hidrogenación .....	I.3
I.3) Aplicaciones industriales de los alquenos .....	I.11
I.4) Antecedentes .....	I.13
I.5) Objetivos .....	I.34

#### Capítulo II: Metales y Soportes

II.1) Introducción .....	II.37
II.2) Metales en hidrogenación.....	II.39
II.3) Soportes.....	II.42
II.3-a) Particularidades.....	II.42
II.3-b) Alúmina .....	II.46
II.3-c) Carbón Activado.....	II.52

### PARTE 2: EXPERIMENTAL

#### Capítulo III: Preparación de catalizadores

III.1) Introducción.....	III.65
III.2) Preparación de los Catalizadores .....	III.70
III.3) El catalizador de <i>Lindlar</i> : su preparación.....	III.74
Tabla III.1: Identificación de los catalizadores.....	III.76

#### Capítulo IV: Caracterización de los Catalizadores

IV.1) Introducción.....	IV.78
IV.2) Determinación del contenido metálico por análisis químico.....	IV.78
IV.3) Quimisorción de Gases.....	IV.83
IV.4) Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	IV.86
IV.5) Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS).....	IV.87

## Capítulo V: Estudio Catalítico

V.1) Reacción de hidrogenación .....	V.90
--------------------------------------	------

## PARTE 3: RESULTADOS

### Capítulo VI: Concentración metálica, Dispersiones y Diámetro de Partícula

Tabla VI.1.....	VI.95
-----------------	-------

### Capítulo VII: Perfiles de RTP

Figura VII.1: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin calcinar .....	VII.97
Figura VII.2: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.98
Figura VII.3: Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.98
Figura VII.4: Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45, Ru <sub>(0,4%)</sub> /GF-45 y GF-45.....	VII.99
Figura VII.5: Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.100
Figura VII.6: Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45.....	VII.100
Figura VII.7: PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.101
Figura VII.8: Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.101
Figura VII.9: M/CNR, (Pd, Ni, Ru y CNR).....	VII.102
Figura VII.10: Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(0,5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.103
Figura VII.11: PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VII.104

### Capítulo VIII: Resultados de XPS

Figura VIII.1: Señal Ru 3d <sub>5/2</sub> Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin calcinar (T <sub>RED</sub> : 573 K).....	VIII.105
Figura VIII.2: Señal Ru 3d <sub>5/2</sub> Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K).....	VIII.106
Figura VIII.3: Señal Ru 3d <sub>5/2</sub> Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 373 K).....	VIII.107
Figura VIII.4: Señal Ru 3d <sub>5/2</sub> Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K) .....	VIII.108
Figura VIII.5: Señal Ru 3d <sub>5/2</sub> Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K).....	VIII.109
Figura VIII.6: R Señal Ru 3d <sub>5/2</sub> u <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K).....	VIII.110
Figura VIII.7: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K) .....	VIII.111
Figura VIII.8: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K) .....	VIII.112

Figura VIII.9: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd <sub>(3%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K) .....	VIII.113
Figura VIII.10: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd <sub>(1%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K) .....	VIII.114
Figura VIII.11: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K) .....	VIII.115
Figura VIII.12: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K).....	VIII.116
Figura VIII.13: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K).....	VIII.117
Figura VIII.14: Señal Ni 2p <sub>1/2</sub> Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K).....	VIII.118
Figura VIII.15: Señal Ni 2p <sub>1/2</sub> Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K).....	VIII.119
Figura VIII.16: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VIII.120
Figura VIII.17: Señal Pd 3d <sub>5/2</sub> Pd-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	VIII.121
Tabla VIII.1: Resultados de XPS .....	VIII.122

## Capítulo IX: Evaluación Catalítica

IX.1) Efecto del Tratamiento de Calcinación.....	IX.125
Figura IX.1: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado y sin calcinar.....	IX.126
IX.2) Efecto de la Temperatura de Pretratamiento (T <sub>RED</sub> : 373 y 573 K) .....	IX.126
Figura IX.2: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.127
Figura IX.3: Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.128
Figura IX.4: Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45.....	IX.129
IX.3) Efecto de la Temperatura de Reacción (T <sub>REACCION</sub> : 280 y 303 K) .....	IX.129
Figura IX.5: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.130
Figura IX.6: Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45.....	IX.131
Figura IX.7: Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.132
Figura IX.8: Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45.....	IX.133
IX.4) Efecto del Soporte.....	IX.133
Figura IX.9: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45.....	IX.134
Figura IX.10: Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45 .....	IX.135
Figura IX.11: Ru <sub>(0,4%)</sub> /GF-45 y Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR .....	IX.136
IX.5) Efecto de la concentración de los metales soportados .....	IX.136
Figura IX.12: Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.137

Figura IX.13: Pd <sub>(3%)</sub> /CNR, Pd <sub>(1%)</sub> /CNR y Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR .....	IX.138
Figura IX.14: Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.139
IX.6) Efecto de los metales.....	IX.139
Figura IX.15: Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.140
Figura IX.16: Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45 y Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45.....	IX.141
Figura IX.17: Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.142
Figura IX.18: Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR, Ru <sub>(5%)</sub> /CNR y Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR .....	IX.143
IX.7) Efecto de las sales precursoras .....	IX.143
Figura IX.19: Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IX.144
Figura IX.20: Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR y PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR .....	IX.145
IX.8) Catalizadores Bimetálicos .....	IX.145
IX.8-a) Efecto de la Temperatura de Pretratamiento.....	IX.145
Figuras IX.21 y IX.22: PdN <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
IX.8-b) Efecto de la concentración del segundo metal .....	IX.147
Figuras IX.23 y IX.24: PdN <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(x%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
IX.9) Catalizador de Lindlar.....	IX.149
Figuras IX.25 y IX.26: Lindlar	
Tablas IX.1-23 .....	IX.151
Tablas IX.24: Valores de TOF (s <sup>-1</sup> ).....	IX.159

## PARTE 4: DISCUSION

### Capítulo X: Concentración metálica, Dispersiones y Diámetro de Partícula

X.1) Discusión de Resultados.....	X.161
-----------------------------------	-------

### Capítulo XI: Perfiles de RTP

Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XI.169
Ru/GF-45.....	XI.170
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XI.171
Pd/GF-45.....	XI.173



PdN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XI.173
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XI.174
M/CNR (M: Pd, Ni, Ru) .....	XI.176
Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XI.178
Pd-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XI.179

## Capítulo XII: XPS

### Monometálicos:

Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - T <sub>RED</sub> : 373 y 573 K .....	XII.181
Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45 - T <sub>RED</sub> : 373 y 573 K .....	XII.184
Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - T <sub>RED</sub> : 573 K .....	XII.185
Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR - T <sub>RED</sub> : 373 K .....	XII.185
Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - T <sub>RED</sub> : 373 y 573 K .....	XII.186
Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45 - T <sub>RED</sub> : 373 y 573 K .....	XII.187
Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - T <sub>RED</sub> : 573 K .....	XII.188
Pd <sub>(3%)</sub> /CNR - Pd <sub>(1%)</sub> /CNR - Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR - T <sub>RED</sub> : 373 K .....	XII.189
PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR .....	XII.190
Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR .....	XII.191

### Bimetálicos:

Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XII.192
Pd-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 45 - T <sub>RED</sub> : 393, 573 y 773 K .....	XII.193
Catalizador de Lindlar .....	XII.193
Tabla XII.1: Especies asignadas por XPS .....	XII.194

## Capítulo XIII: Evaluación Catalítica

XIII.1) Efecto del Tratamiento de Calcinación .....	XIII.196
XIII.2) Efecto de la Temperatura de Pretratamiento .....	XIII.198
XIII.3) Efecto de la Temperatura de Reacción .....	XIII.202
XIII.4) Efecto del Soporte .....	XIII.205
XIII.5) Efecto de la concentración de los metales soportados .....	XIII.211

XIII.6) Efecto de los metales .....	XIII.215
XIII.7) Efecto de las sales precursoras.....	XIII.221
XIII.8) Catalizadores Bimetálicos .....	XIII.223
XIII.8-a) Efecto de la Temperatura de Pretratamiento.....	XIII.224
XIII.8-b) Efecto de la concentración del segundo metal.....	XIII.226
XIII.9) Catalizador de <i>Lindlar</i> .....	XIII.229
<b>Parte 5: CONCLUSIONES</b> .....	233
<b>Parte 6: FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN</b> .....	243
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	247

## CAPITULO I: GENERALIDADES

### I.1) MOTIVACION

A lo largo del siglo XX se produce un crecimiento exponencial de procesos catalíticos principalmente en el área de química orgánica, que adquieren especial relevancia por su utilización en la fabricación de polímeros y el sector de producción de combustibles.

La catálisis es una ciencia multidisciplinaria útil en un amplio rango de industrias que involucra entre otras, petroquímica, farmacéutica de química fina, intermediarios y ciencias de la vida.

Más del 90 % de los procesos industriales involucran alguna etapa catalítica. Los volúmenes de producción y la complejidad de algunos de estos productos imponen nuevos retos en la búsqueda de procedimientos más económicos desde el punto de vista energético, y más seguros para la protección del hombre y del ambiente [Moulijn y col., 1993].

Las mezclas de hidrocarburos de los cortes de petróleo contienen compuestos insaturados y varios compuestos aromáticos. La no utilización de los hidrocarburos acetilénicos lleva a la obtención de los compuestos olefínicos por hidrogenación, los cuales poseen mayor número de aplicaciones que los compuestos que le dan su origen (alquinos) [Peterson, 1977].

Una abundancia de procesos y aplicaciones en las industrias petroquímicas, biotecnología, farmacéutica y agroquímica están basados en la hidrogenación catalítica de hidrocarburos insaturados por catalizadores heterogéneos. Los objetivos principales de estos procesos es conseguir reacciones químicas con el máximo rendimiento posible en

condiciones de presión y temperaturas razonables, y a un costo reducido. Muy importante es también que las reacciones sean muy selectivas y den origen a un solo producto no contaminado con productos secundarios, debido a que las etapas de separación suelen resultar muy caras. La hidrogenación selectiva de triples enlaces es una de las reacciones fundamentales para la síntesis y manufactura de químicos industriales y de química fina.

La eliminación de hidrocarburos con múltiples insaturaciones de las corrientes de craqueo es de importancia en las industrias del petróleo. Los procesos de hidrogenación selectiva, llamados hidrorefinamiento, incrementan la productividad de los procesos y evitan la contaminación del producto final. Una hidrogenación similar (hidrorefinamiento de la gasolina) es usada para estabilizar la gasolina, esto es, prevenir la formación de gomas. Las principales impurezas a ser removidas son acetileno, propadieno, metilacetileno, 1,3-butadieno, vinilacetileno y 1-butino. La dificultad de estos procesos es llevar a cabo la hidrogenación selectiva de las impurezas al correspondiente alqueno, sin llegar a la formación de alcanos.

La síntesis selectiva de alquenos es un paso crucial en procesos de polimerización cuyo objetivo es la eliminación completa de alquinos y dienos que se encuentran como impurezas en corrientes de alimentación de alquenos. Por ejemplo, el corte de  $C_2$  típicamente contiene 90 % de etileno y 0,5 - 3 % de acetileno, mientras que el corte de  $C_3$  contiene 90 % de propileno y 2 - 8 % de propino y propadieno. Aplicaciones a gran escala involucran hidrogenación de alquinos en la industria de polietileno. Con aproximadamente 0,35 % de estas impurezas se conduce a un polímero con propiedades indeseables. Existen dos propuestas para reducir las cantidades de acetileno hasta valores del orden de ppm: separación y reacción. La separación de acetileno del etileno es muy difícil y un proceso muy costoso. Por esta razón, la hidrogenación selectiva es una ruta mucho más atractiva.

Las reacciones de hidrogenación selectiva han sido ampliamente estudiadas desde hace muchos años a escala mundial por su importancia científica e industrial, ya que permiten valorizar productos de diferentes procesos y a la vez obtener productos relevantes para la industria química en general (como se mencionó anteriormente). Conocimientos sobre el tema son importantes en un país como la Argentina, pues permitiría la sustitución de importaciones. Además, el uso de catalizadores reduce el número de procesos en la obtención del producto deseado, evitando la formación, separación y almacenamiento de subproductos, y la utilización de menores cantidades de solventes, importantes pautas también para fomentar una producción tecnológica más limpia.

## **I.2) REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN**

Los alquenos pueden obtenerse por varias rutas de síntesis. En general, los alquenos no superiores a cuatro átomos de carbonos pueden obtenerse puros en la industria petrolera; mientras que los superiores deben sintetizarse a través de varios métodos [Morrison R., 1998] como: (i) deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo; (ii) deshidratación de alcoholes; (iii) deshalogenación de dihalogenuros vecinales; (iv) reducción de alquinos, que puede llevarse a cabo con sodio o litio en amoníaco; ó empleando catalizadores.

La reacción de hidrogenación de un alquino terminal, básicamente, puede esquematizarse como sigue:

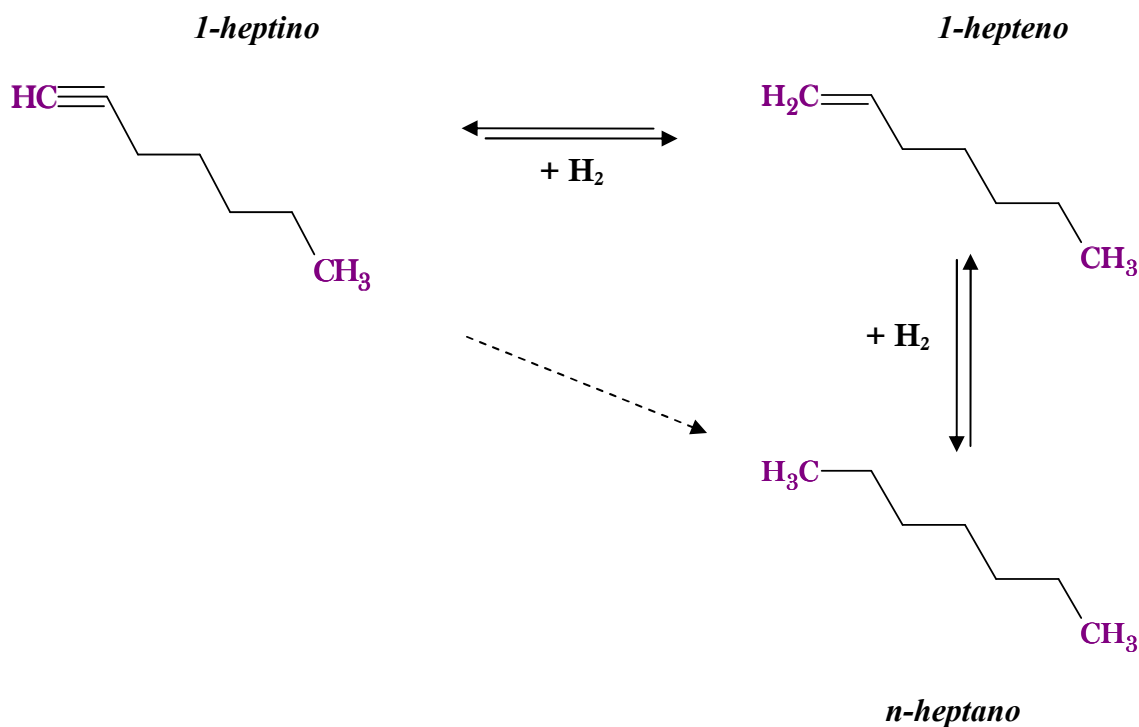
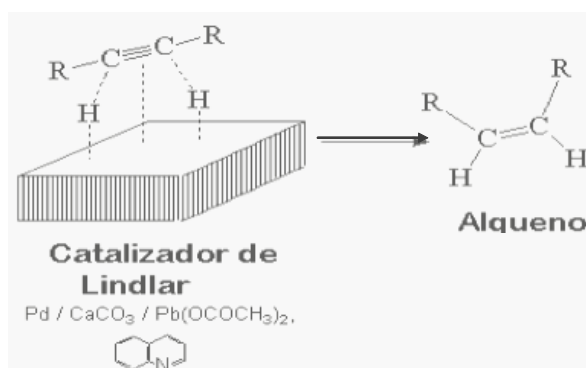


Figura I.1: Esquema de la reacción de hidrogenación

El catalizador comercial usado comúnmente para la semihidrogenación de alquinos es el clásico catalizador de *Lindlar* [Lindlar y Dubuis; 1966], formado por paladio



soportado sobre carbonato de calcio, modificado por la adición de plomo y a menudo, quinoleína, para aumentar o mejorar la selectividad. Algunos trabajos han indicado que los iones de Pb en el catalizador de *Lindlar* bloquean los sitios

de hidrogenación más activos sobre el paladio, inhabilitando así la hidrogenación del alqueno. El uso de modificadores secundarios, tales como la quinoleína, y la elección de

un apropiado solvente, pueden también jugar roles muy importantes directamente sobre la selectividad de la reacción de semihidrogenación [Marín-Astorga y col., 2004].

Algunas características particulares del reactivo (1-heptino) y productos en estudio (1-hepteno y *n*-heptano) se presentan a continuación: son compuestos líquidos incoloros, insolubles en agua, pero solubles en solventes orgánicos, son inflamables y producen irritación por exposición al vapor o al líquido. En las **Figuras I.2 a I.4** se muestran algunos parámetros de enlaces como ángulos (azul), enlaces C-C (verde), C-H (rojo) que fueron calculadas con un método computacional *Gaussian 03W*. Las estructuras fueron optimizadas con el método de Hartree-Fock (HF) con un set de bases LanL2DZ.

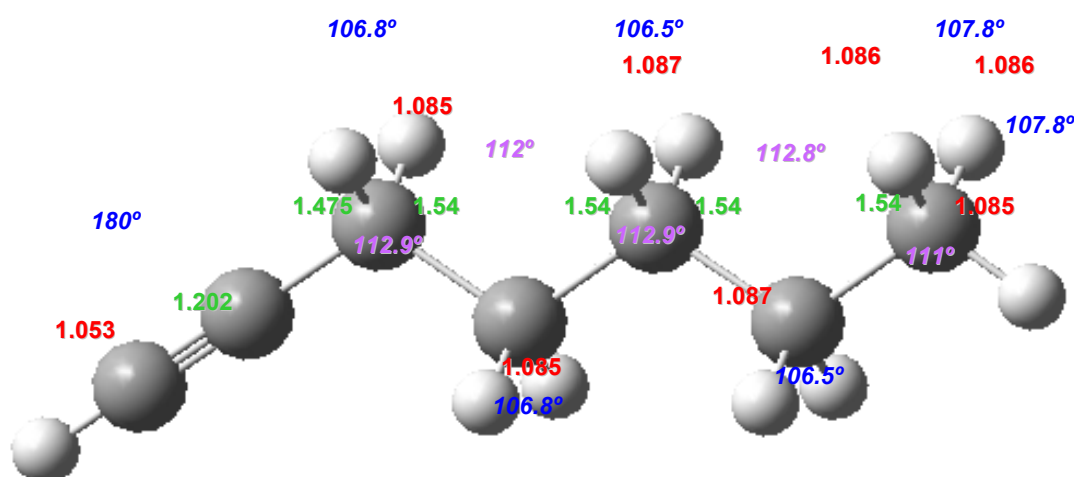


Figura I.2: Parámetros de enlace para la molécula de 1-heptino

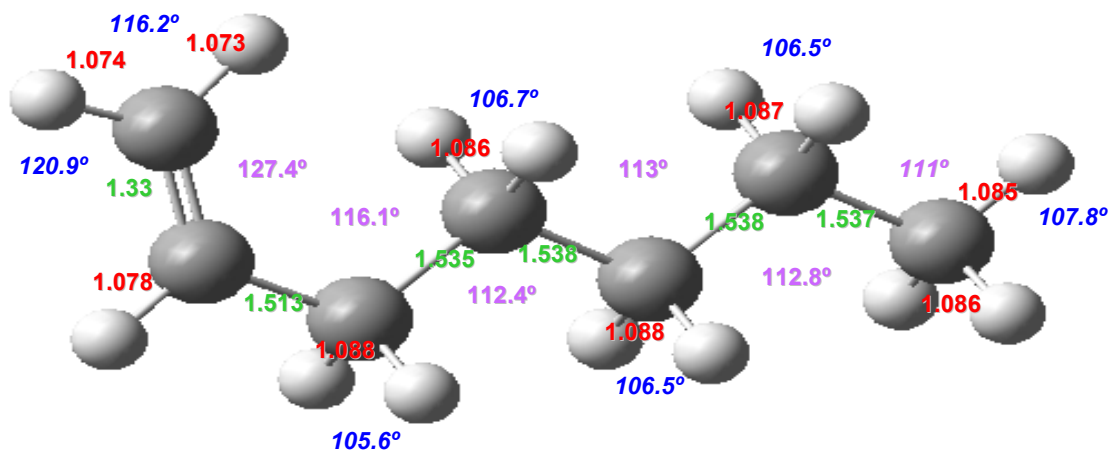
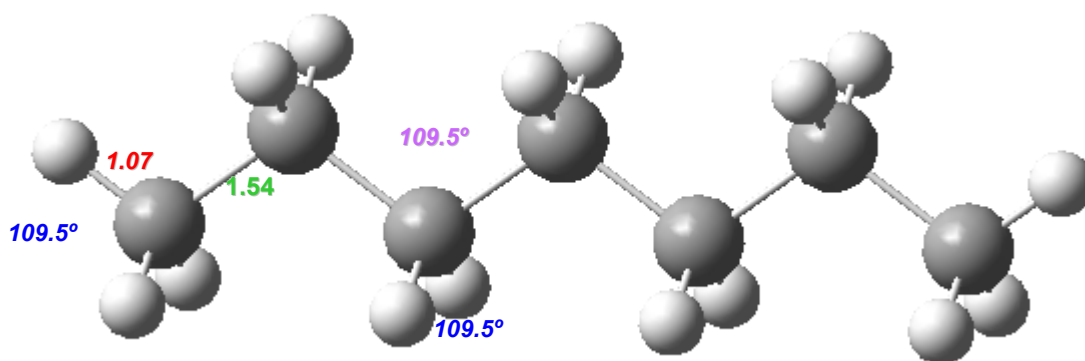


Figura I.3: Parámetros de enlace para la molécula de 1-hepteno



**Figura I.4:** Parámetros de enlace para la molécula de n-heptano

Los parámetros de enlace hallados por el método de HF de las moléculas de reactivo y productos coinciden con los datos bibliográficos [Morrison R., 1998].

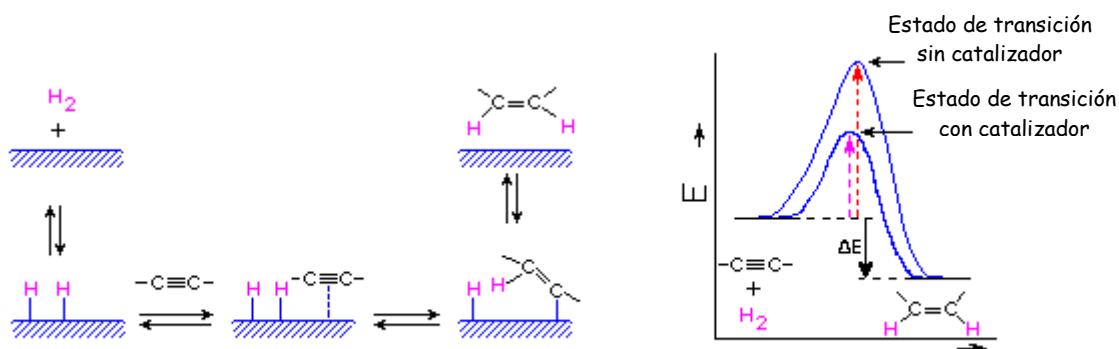
Básicamente, la reacción de hidrogenación selectiva, catalizada, de alquinos consiste en la adición electrofílica de una molécula de H<sub>2</sub>, previamente dissociada y adsorbida sobre la superficie del metal del catalizador utilizado, al triple enlace C-C del hidrocarburo en estudio. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido elegido como catalizador. Para que el proceso catalítico pueda proceder es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema de reactivos y productos que no modifique la naturaleza química del catalizador.

En general, los compuestos acetilénicos son hidrogenados para dar compuestos saturados sobre una variedad de catalizadores bajo condiciones suaves con dos moles de hidrógeno. El consumo del segundo mol de hidrógeno es siempre más rápido que el del primero. Sin embargo, las olefinas intermediarias son usualmente formadas muy selectivamente mientras los acetilenos de partida estén presentes; debido a su mayor calor de adsorción, los alquinos son adsorbidos al catalizador mucho más fuertemente que las



correspondientes olefinas y pueden desplazar efectivamente las olefinas formadas sobre la superficie del catalizador para prevenir su hidrogenación hacia compuestos saturados [Nishimura, 2001].

Las etapas consecutivas, desde que el reactivo (fase fluida) llega a la superficie del catalizador mediante el fenómeno de adsorción, hasta que se obtiene el producto final se esquematiza en la **Figura I.5**. En un primer paso, la molécula de hidrógeno se disocia y adsorbe sobre la superficie del metal del catalizador. Luego, se adsorbe la molécula del alquino, así el triple enlace  $C \equiv C$  reacciona con estos átomos de H adsorbidos sobre la superficie, formando los dos nuevos enlaces  $C - H$ , que generan el alqueno correspondiente.



**Figura I.5:** Hidrogenación catalizada de alquinos  
y diagrama de energía esquemático

Los procesos de hidrogenación son altamente exotérmicos, la alta energía de activación que presenta evita que la reacción tome lugar bajo condiciones normales. Sin embargo, esta restricción puede ser superada mediante el uso de un catalizador como se muestra la **Figura I.5**. Puede observarse, durante el transcurso de la reacción, la diferencia de energía de los estados de transición cuando se usa y no un catalizador. El catalizador modifica la velocidad de reacción, disminuyendo esta energía de activación puesta en juego.

Las hidrogenaciones deben ser controladas cuidadosamente durante un aumento en la temperatura de reacción, especialmente en reacciones a gran escala y/o uso de grandes cantidades de catalizador. El control de la temperatura entre el rango de 293 a 313 K es crítico, ya que la sobrehidrogenación o hidrogenación total de los compuestos acetilénicos ocurre cuando la temperatura supera los 313 K [Nishimura, 2001].

Gran parte de las reacciones catalíticas en la industria hacen uso de catalizadores heterogéneos donde la actividad, selectividad y durabilidad son características que favorecen el uso de los mismos en un amplio rango de reacciones químicas bajo diferentes condiciones de presión y temperatura.

Existe una gran diversidad de catalizadores a ser usados en el proceso de hidrogenación selectiva, ya que es una de las rutas de síntesis orgánica más versátil. Los catalizadores no soportados han sido ampliamente empleados a escala laboratorio, especialmente en hidrogenaciones usando los metales del grupo del platino. Finamente divididos, los metales del grupo del platino, frecuentemente referidos como “negros” (“blacks”), han sido preferidos para hidrogenaciones a muy pequeña escala y han jugado un rol importante en la transformación o determinación de la estructura de productos naturales que están disponibles solo en pequeñas cantidades. Los catalizadores soportados son usualmente más resistentes a los venenos que los catalizadores no soportados.

Los catalizadores heterogéneos clásicos para las hidrogenaciones de enlaces múltiples carbono - carbono, involucran metales nobles, como Pd, Pt, Ru, Rh, los cuales presentan en general buena actividad y selectividad, pero su costo es elevado [Díaz Auñón, 2006; Teschner y col., 2006; Kacér y col., 2004; Choundary y col., 1999]. También se han utilizado otros metales de menor costo, como Ni [Choi y Yoon, 1996]. Diversos procesos industriales emplean

catalizadores de paladio soportado para llevar a cabo la semi-hidrogenación de alquinos a alquenos; en este sentido mucho esfuerzo se ha hecho para modificar estos catalizadores de manera de incrementar la selectividad. Actualmente el uso de catalizadores de Au soportados ha tenido un crecimiento importante en el estudio de las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos, como es el caso de Au/CeO<sub>2</sub> [Segura y col., 2007].

Industrialmente, se suele incrementar la selectividad agregando modificadores de reacción al sistema reaccionante. Comúnmente el efecto de un modificador puede explicarse a partir de su adsorción competitiva, ya que se adsorbe mucho menos fuertemente que aquellos compuestos a ser hidrogenados (como lo es el alquino en nuestras reacciones) pero más fuerte que los productos deseados (alquenos), de este modo se previene la adsorción del producto y su posterior hidrogenación. El efecto del modificador es, nada más que, sencillamente la reducción de la velocidad de reacción global y por ende la reducción del efecto de la transferencia de masa sobre la reacción [Nijhuis y col., 2003, b]. Los modificadores de reacción pueden ser divididos en dos grupos principales: (i) iones de metales (sales) y aniones fuertemente adsorbidos y (ii) compuestos orgánicos que poseen un heteroátomo como O, S, N, P [Mallat y Baiker, 2000]. Uno de los modificadores más estudiados en las reacciones de hidrogenación de alquinos es la quinoleína [Nijhuis y col., 2003, a; b].

El proceso de reducción puede llevarse a cabo en fase homogénea o heterogénea. Aunque la catálisis homogénea constituye un área de gran actividad de investigación, la tendencia general es la de intentar desplazarla. La catálisis heterogénea es empleada hoy día en la mayoría de los procesos industriales, sobre todo a gran escala. Ésta presenta una serie de ventajas y desventajas frente a la catálisis homogénea [Peterson, 1977], como ser:

- ✓ Los catalizadores son fácilmente manipulados y almacenados, pudiendo emplearse en gran variedad de reactores.
- ✓ El catalizador puede ser separado fácilmente de reactivos y productos. Esto constituye una ventaja económica y, ambientalmente, es muy importante en catálisis industrial.
- ✓ Requiere que el catalizador tenga una fase activa muy dispersa para que los sustratos tengan fácil acceso a los sitios activos, de otro modo esto sería una limitación del sistema. Los catalizadores con alta dispersión, conteniendo pequeños cristales de metal, tienen una alta actividad por gramo de catalizador y, por tanto, se puede conseguir un mayor rendimiento.
- ✓ Existen problemas difusionales en catálisis heterogénea, pero pueden controlarse trabajando en condiciones apropiadas y usando soportes adecuados.
- ✓ La recuperación de la fase activa es más factible que en la catálisis heterogénea.
- ✓ Debido a las diferentes etapas que intervienen en la preparación de un catalizador heterogéneo, resulta difícil lograr una reproducibilidad del 100%.
- ✓ Favorece la interacción con posibles promotores al entrar en contacto directo con los metales de la fase activa.
- ✓ Limita el efecto de envenenamiento por la elevada superficie específica del soporte.

### I.3) APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS ALQUENOS

Dentro de las reacciones de hidrogenación selectiva tiene importancia la semi-hidrogenación de hidrocarburos acetilénicos. Muchos productos así obtenidos son útiles en la síntesis de productos naturales, tales como compuestos biológicamente activos. Este tipo de reacciones requiere de catalizadores selectivos, ya que de lo contrario la hidrogenación procedería hasta obtenerse el alcano correspondiente.

La hidrogenación selectiva de triples enlaces carbono - carbono es una de las reacciones fundamentales en química fina y la industria química en general, además de ser una ruta de síntesis orgánica medioambientalmente limpia. La gran mayoría de los procesos y aplicaciones en las industrias farmacéutica, agroquímica y petroquímica se basan en hidrogenaciones catalíticas de hidrocarburos insaturados por vía heterogénea.

Como se mencionó anteriormente, las reacciones de hidrogenación selectiva se utilizan para obtener productos químicos de alto valor agregado a partir de un derivado del petróleo y los productos tienen diversas aplicaciones industriales. Los alquenos son la materia prima de diferentes procesos, por ejemplo:

- producción continua de diversos polímeros en fase gas (como polipropileno) [Lange y col., 2001],
- producción de polipropileno expandido: el propileno es una de las resinas termoplásticas que más rápidamente está creciendo [Bandera y Venegoni, 2003];
- industria farmacéutica;
- producción de ácidos grasos y alcoholes, plastificantes y aditivos de aceites de lubricación;
- fabricación de detergentes;

- síntesis de éteres de carbonos de elevada masa molecular [Snelling y col., 2003];
- en particular, la polimerización de 1-hepteno y 1-pentadeceno para la producción de aceites lubricantes [Dazeley y Hall, 1948];
- alquenos con dos a cuatro átomos de carbono e intermediarios reactivos, tales como óxidos de etileno, cloruros vinílicos, óxido de propileno, acrilonitrilo, etc, son los bloques más importantes en la industria petroquímica moderna;
- alquenos de pesos moleculares más elevados son también altamente valuados como materia prima, usados en polimerización, alquilación, producción de MTBE (metil terbutil éter) y TAME (ter-amil metil éter), ozonólisis, etc. [Molnár y col., 2001].

Existe mucha menor información sobre hidrogenación selectiva de alquinos de cadenas largas; la mayor parte de la literatura hasta el momento ha estado abocada a la investigación de la semi-hidrogenación de alquinos de baja masa molecular [Wongwaranon y col., 2008; Wood y col., 2007; Hong y col., 2007; Huang y col., 2007 a y b, 2005; Kovnir y col., 2006; Mei y col., 2006; Ahn y col., 2007 y 2006; Zea y col., 2005; Semagina y col., 2005; Kennedy y col., 2004; McLeod y Blackwell, 2004; Podkolzin y col., 2004; Lamb y col., 2004; Chen y col., 2004; Guimon y col., 2003; Kim y col., 2004 y 2003; Sárkány y Révay, 200 a y b; Sárkány y col., 2002; Kang y col., 2000 y 2002; Praserthdam y col., 2002; Vincent y col., 2001; Jin y col., 2001; Rodríguez y col., 2001; Almanza y Martínez, 2001; Gordon y col., 2001; Ziegler y col., 2001; Lambert y col., 2000; Praserthdam y col., 2000; Borodziński y Cybulski, 2000; Romeo y col., 1999; Monzón y col., 1999; Albers y col., 1999; Molero y col., 1999; Yi y Weinberg, 1998; Szukiewicz y col., 1998; Tracey y col., 1998; Shin y col., 1998; Duca y col., 1998 y 1996; Larsson y col., 1998; Maetz y Touroude, 1997; Duca y col., 1996; Hub y col., 1988].

Por todas estas razones, esta Tesis estará entonces relacionada al diseño de catalizadores que pueden usarse durante la hidrogenación selectiva de un alquino

terminal de cadena lineal relativamente larga: el 1-heptino. Se comparará el efecto del soporte usando un mismo metal y bajo las mismas condiciones de operación.

Se evaluará además, el efecto de los tratamientos térmicos a que son sometidos los catalizadores sobre la actividad y selectividad, un punto importante que no ha sido estudiado en la bibliografía.

Por otro lado, hay muy pocas referencias bibliográficas sobre la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores utilizados en esta reacción, tales como el estado electrónico del metal y la selectividad al alqueno buscado. Tampoco hay mucho material que incluya el efecto del soporte, el cual puede modificar el estado electrónico del metal y alterar la capacidad de adsorción del alquino (reactivo) y del alqueno (producto).

Así mismo, se puede remarcar que no existen muchos estudios que investiguen el efecto del tratamiento térmico al que es sometido el catalizador sobre la actividad y la selectividad del mismo durante la hidrogenación de alquinos. Es sabido que los tratamientos térmicos pueden afectar la dispersión y/o el estado electrónico de los metales.

#### **I.4) ANTECEDENTES**

En el grupo de trabajo se ha estudiado la reacción de semihidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno usando como catalizadores diferentes complejos de metales de transición soportados y no soportados. Uno de los complejos utilizados fue el de paladio (II) con ligandos tridecilamina (TDA) y cloruro. El complejo en fase homogénea o soportado sobre  $\gamma$ -alúmina o diferentes soportes (GF-45, RX-3 EXTRA) fueron evaluados en dicha reacción y comparados con el clásico catalizador de *Lindlar*. Los catalizadores fueron preparados en el laboratorio por reacción del  $\text{PdCl}_2$  con la amina  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$

en tolueno, con una relación molar de TDA/PdCl<sub>2</sub> = 2. Luego de purificados, fueron anclados siguiendo la técnica de humedad incipiente sobre los diferentes soportes, para una la concentración de Pd del 0,3 % (p/p). Los resultados de XPS mostraron que el complejo de paladio tanto soportado como no, es tetracoordinado. Se evaluaron diferentes presiones (125, 150 y 200 kPa) y temperaturas de trabajo (296, 303, 308 y 323 K) demostrando que las mismas juegan un rol importante en el comportamiento catalítico; las condiciones óptimas halladas fueron: 150 kPa y 303 K. A iguales condiciones operativas, encontraron que el catalizador heterogéneo (complejo de paladio soportado) fue más activo y selectivo que el *Lindlar* y que el complejo no soportado. Este último además presenta la desventaja de que la solución reactante debe ser purificada luego de la reacción a través de un procedimiento caro para lograr la recuperación del catalizador. Las mayores actividades y selectividades encontradas para el complejo soportado fueron atribuidas a efectos electrónicos y geométricos, debido a la posible interacción entre las especies de coordinación y el soporte [L'Argentière y col., 2002]. Se encontró que el complejo soportado sobre el carbón activado RX-3 fue el más activo y altamente selectivo, frente a los demás [Cagnola y col., 2003].

Otro efecto estudiado por el grupo fue la longitud de de la cadena del ligando amina [L'Argentière y col., 2003]. Para ello se utilizó como ligando hexilamina (HA), obteniendo el complejo [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. El mismo fue evaluado en la reacción de semihidrogenación de 1-heptino llevada a cabo a 303 K y 150 kPa en condiciones homogéneas o soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrando que el catalizador soportado tiene mayor rendimiento que el catalizador de *Lindlar* o que el complejo homogéneo.

En las mismas condiciones y para la misma reacción, se evaluó el efecto del metal. Para ello se preparó un complejo de rodio, [RhCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], y se lo evaluó en



condiciones homogéneas o heterogéneas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , GF-45 y RX-3 EXTRA [Quiroga y col., 2005]. Los autores encontraron que el catalizador de Rh (I) en fase homogénea o heterogénea fue más activo que el catalizador de *Lindlar*.

En otro trabajo se preparó un complejo de Rh (I) con ligandos hexilamina (HA) y cloruro (relación molar HA/RhCl<sub>3</sub>=6) [Liprandi y col., 2006]. El complejo soportado sobre alúmina fue comparado con el mismo complejo no soportado y con el clásico de *Lindlar*. La reacción de hidrogenación selectiva de 1-heptino a 1-hepteno fue llevada a cabo en las condiciones óptimas encontradas [L'Argentière y col., 2002]. El complejo obtenido presentó una buena selectividad al correspondiente alqueno y un mejor rendimiento que el propio *Lindlar*, a iguales condiciones operativas. El complejo soportado obtuvo mejores resultados que el utilizado en condiciones homogéneas. También se estudió la reutilización de los complejos y el que fue soportado mostró la posibilidad de ser usado al menos tres veces.

Además, para la misma reacción, se evaluaron diferentes complejos de rodio y paladio como catalizadores a fin de determinar la influencia de átomo del metal, de los ligandos utilizados y de las condiciones homo/heterogéneas [Quiroga y col., 2007]. Los catalizadores en estudio fueron [RhCl(HA)<sub>3</sub>], [RhCl(TDA)<sub>3</sub>], [PdCl<sub>2</sub>(HA)<sub>2</sub>] y [PdCl<sub>2</sub>(TDA)<sub>2</sub>], con una concentración metálica de 0,3 % (p/p) en el catalizador final. Los mismos fueron evaluados en las condiciones de P y T óptimas halladas. Todos los catalizadores mostraron una buena performance hacia la semihidrogenación de 1-heptino; excepto [PdCl<sub>2</sub>(HA)<sub>2</sub>] en condiciones homogéneas, los demás catalizadores resultaron mejores que el *Lindlar*. El mejor comportamiento se encontró para el siguiente sistema catalítico: [RhCl(TDA)<sub>2</sub>]/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En un trabajo reciente del grupo de trabajo [Liprandi y col., 2008], se estudia la hidrogenación selectiva de alquinos no terminales como lo es el 3-hexino, a fin de evaluar la actividad y selectividad de diferentes complejos frente a la estereoselectividad de estos reactivos. Se preparó un complejo de Pd(II) con ligandos tridecilamina y cloruro. Se evaluó la influencia de la temperatura de reacción sobre la estereoselectividad de 3-hexino a 150 kPa de  $P_{H_2}$  en condiciones homogéneas o soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El complejo de Pd soportado resultó ser un sistema activo selectivo para la producción de (Z)-3-hexeno. La máxima conversión a (Z)-3-hexeno se obtuvo, independientemente del sistema catalítico, a 303 K. Las selectividades fueron elevadas, mayores al 90 %.

De los trabajos realizados por otros autores sobre alquinos de elevada masa molecular, se presentan los expuestos en los últimos años.

Mastalir Á. y col. han llevado a cabo diversas investigaciones de catalizadores en la hidrogenación selectiva de alquinos. En su último trabajo [2008] han sintetizado nanopartículas de Pt en MCM-41 aplicando un surfactante catiónico, que actúa como agente direccionante de estructura y como estabilizante. La estrategia de esta síntesis no permite la formación de contenidos de Pt superior a 0,1 %. Luego de la preparación, los catalizadores fueron pretratados en forma estática con  $H_2$  a  $10^5$  Pa por 1 h y testeados en la hidrogenación selectiva en fase líquida de 1-pentino y 1-hexino, en condiciones suaves de temperatura y presión: 298 K y  $10^5$  Pa. Las velocidades de reacción fueron afectadas por las limitaciones difusivas, lo cual fue atribuido a la predominancia de las partículas de Pt encapsuladas dentro de los mesoporos. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor con vibración automatizada a una velocidad de 1400 rpm, a fin de eliminar las limitaciones de transporte de masa. Los autores encontraron que la actividad catalítica más alta fue para el reactivo de tamaño más pequeño, el 1-pentino; y que la actividad

decrece al disminuir cuando las dimensiones de los reactivos aumentan, indicando que Pt-MCM-41 es un catalizador selectivo de forma. La selectividad fue similar en ambas reacciones de hidrogenación arrojando valores de 86 – 89%.

En sus publicaciones anteriores, Mastalir y col., han desarrollado este tipo de catalizadores, como los descritos en el párrafo anterior: nanopartículas de Pd en MCM-41 [2008], nanopartículas de Pd en hidrotalcita [2003], Pd organofílico sobre montmorillonita [2000; 2004]. Las diferentes reacciones que estos autores utilizaron para testear estos catalizadores fueron: semihidrogenación de fenilacetileno, 4-octino, 1-fenil-1-butino [Papp y col., 2005; Mastalir y col., 2000; 2004; 2007], 3-butin-1-ol [Papp y col., 2005], 1-pentino, 1-hexino, 3-hexino [Mastalir y col., 2007; 2008]. Todas las reacciones las han llevado a cabo a 298 K y 10<sup>5</sup> Pa. En uno de sus trabajos [2003], donde preparan el catalizador de Pd sobre hidrotalcitas (Pd<sub>(0,1%)</sub>-HT1 y Pd<sub>(0,42%)</sub>-HT2), realizan las hidrogenaciones selectivas de fenilacetileno, 4-octino y 1-fenil-1-pentino y comparan los resultados obtenidos con Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(5%)</sub>/C (C: carbón activado). Encontraron selectividades similares para ambos catalizadores soportados, pero en cuanto a actividad catalítica, el soportado sobre carbón es significativamente mayor que el soportado sobre alúmina. Esto lo atribuyen en parte al carácter organofílico del carbón, que asegura una dispersión más fácil de esta muestra en el solvente (tolueno) que aquella de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. los autores encontraron que el catalizador de Pd/C posee mayor actividad que los catalizadores de Pd-HT.

Segura y col. [2007] estudiaron la competencia que se produce durante la semihidrogenación de propino en mezclas conteniendo propino y propileno, mezclas presentes en los procesos industriales. Utilizaron simulaciones con programas computacionales, empleando la teoría de la funcional de la densidad (DFT) para tratar de aclarar las razones fundamentales que están detrás del carácter altamente selectivo cuando un metal como el oro (2,6%) es depositado sobre CeO<sub>2</sub> y es evaluado en la

reacción de hidrogenación de un triple enlace. Los cálculos sobre las nanopartículas de oro son comparados con una superficie de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La reacción se llevó a cabo en un micro-reactor de cuarzo a presión atmosférica. El catalizador fue testeado isotérmicamente a intervalos de 50 K en un rango de temperatura de 373 - 573 K. Estos autores encontraron que, sobre Pd, dobles y triples enlaces compiten por los sitios activos; mientras que sobre nanopartículas de Au, las moléculas conteniendo dobles enlaces dejan el catalizador, y sólo triples enlaces pueden ser hidrogenados. Estos resultados pueden generalizarse para moléculas en las cuales ambos grupos funcionales (grupos -ino y -eno) están presentes. Esta conclusión es muy significativa en la industria de la química fina, donde las hidrogenaciones de moléculas múltiplemente insaturadas serían conducidas quimioselectivamente. Esta adsorción preferencial sobre las partículas de Au puede ser explicada porque la selectividad es independiente de la temperatura. Ambos catalizadores presentan un diferente rango de temperaturas óptimas (473 - 573 K para Au/CeO<sub>2</sub> y 293 - 393 K para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que puede ser probablemente relacionado con la fácil disociación del hidrógeno sobre el paladio, que no permite un sencillo pasaje en la solución en reactores de hidrorefinamiento actuales. Los catalizadores basados en oro puestos a punto para la hidrogenación selectiva de alquinos a baja temperatura con una estable performance es un aspecto decisivo para una exitosa implementación en la industria.

Teschner y col. [2006] han realizado importantes investigaciones acerca de la semihidrogenación de alquinos, como el 1-pentino, y sobre qué sitio de un catalizador comercial de Pd<sub>(1%)</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dispersión: 31,1%) realmente ocurre. La reacción se realizó en un sistema de micro-reactor de flujo de pulso a 308 K y en un rango de presiones de 1.33 a 5,3.10<sup>4</sup> Pa (estudio de bajas y altas presiones). A altas presiones y en exceso de hidrógeno, encontraron que el alcano es por lejos el producto principal. A bajas presiones y/o relaciones de H<sub>2</sub>/C<sub>5</sub> más bajas, la hidrogenación es mucho más lenta, pero es casi

totalmente selectiva a 1-penteno. Estos autores proponen y demuestran a través de diferentes técnicas (hidrogenación a pulso, XPS, XPS *in situ*, TEOM *in situ*, HRTEM) que este vuelco de la selectividad está relacionado con la retención de carbón y propusieron que el rol del carbón disuelto y la fase superficial Pd-C es excluir el hidrógeno disuelto del bulk participe en la reacción de hidrogenación..

Pri-Bar y col. [2005] realizaron la semihidrogenación, a baja presión, de un alquino sólido, PEB (1,4-Difeniletinilbenceno), utilizando Pd<sub>(5%)</sub>/C (carbón disponible comercialmente) como catalizador y en ausencia de un solvente. Estos autores mezclaron el catalizador y el PEB (1:2 wt.%) moliendo ambos sólidos o por adición del catalizador en polvo a una solución de PEB en THF y luego evaporando el solvente a baja presión. Realizaron un estudio cinético y encontraron que la reacción catalizada a baja presión involucra dos etapas: un paso inicial lento relacionada a la activación del catalizador metálico seguido de una etapa de propagación más rápida. La iniciación es directamente afectado por el tratamiento del catalizador metálico: la desoxigenación del catalizador ayuda a disminuir el paso de iniciación, mientras que un envenenamiento parcial del catalizador resultó en una prolongación más lenta del paso de iniciación. En la propagación, los triples enlaces son hidrogenados para dar inicialmente una mezcla de los productos fenilalquenil y fenilalcanil; esta etapa está comprometida con la movilidad del hidrógeno (spillover del hidrógeno) dentro del reticulado sólido reaccionante. La quimioselectividad de la hidrogenación depende de la presión de hidrógeno y del modo de preparación del polvo reaccionante: catalizador/reactivo reaccionante.

Lennon y col. [2000] prepararon un catalizador de paladio al 1 % sobre carbón, por humedad incipiente con una solución de nitrato de paladio. El mismo fue reducido en una mezcla H<sub>2</sub>/He a 473 K por 30 min. La reacción en estudio fue la hidrogenación de propino

que fue llevada a cabo a 298 K y  $2 \cdot 10^6$  Pa. Estos autores encontraron que la concentración de hidrógeno durante la reacción de hidrogenación juega un rol importante en la determinación de la producción catalítica y que altas selectividades de alqueno requieren relativamente bajas concentraciones de hidrógeno, y que esto está asociado a la obtención de bajas conversiones. Realizando estudios de pulso de propino sobre catalizadores de metal soportados estos autores afirman que bajo condiciones operacionales a las que trabajan los catalizadores forman un recubrimiento hidrocarbonoso que juega un rol importante en el control de la performance catalítica.

Marshall y col. [2005] continuaron el trabajo de Lennon [2000] y estudiaron la hidrogenación selectiva de propino sobre dos catalizadores de paladio al 1 %. soportados sobre carbón (Norit RX3): (Pd/C-1 y Pd/C-2). Impregnaron con soluciones de nitrato de paladio y las dispersiones fueron determinadas por quimisorción de CO e indicaron 11 y 7,6 % respectivamente. La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones operativas, con una relación molar de  $H_2:C_3H_4$  de 3:1. Llegaron a las mismas conclusiones, atribuyendo a una modificación gradual de la superficie del catalizador debido a la deposición de una capa hidrocarbonosa, resultando en una superficie más activa. La conversión de propino alcanzó un 17 %. Pero con la salvedad de que sólo se obtiene propeno como producto final, lo que se refleja en la selectividad de 100 %. No hubo evidencias de propano o cualquier otro oligómero de  $C_3$  de mayor peso molecular.

Semagina y col. [2007] utilizan nanopartículas de paladio (~ 8nm) monodispersas sobre fibras de carbón activado (ACF) y son evaluadas en la reacción semihidrogenación de 1-hexino. Estos catalizadores son preparados vía un método de microemulsión modificado donde el paladio es depositado sobre las ACF, utilizando una solución de  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  de pH = 8,5 y un agente reductor (hidrato de hidracina), la concentración

final en el catalizador fue de 0,45 % (p/p) de Pd. La reacción fue llevada a cabo en un reactor semibatch a 303 K y 1,3 MPa. Los autores realizaron un modelado cinético y para ello se trabajó en un rango de temperatura de 293 - 323 K y de presión de 0,4 - 1,7 MPa. Encontraron que la actividad inicial que presentó el catalizador en dicha reacción fue de 0,14 kmol<sub>H<sub>2</sub></sub>.kg<sup>-1</sup><sub>Pd</sub>.s<sup>-1</sup>. Asumiendo una cinética de Langmuir-Hinshelwood con un débil adsorción de hidrógeno, el modelo desarrollado por los autores es consistente con los datos experimentales; calcularon además los parámetros cinéticos principales como ordenes de reacción, entalpía de adsorción y energía de activación.

En otro trabajo, estos autores [Semağina y col., 2005] utilizaron estas nanopartículas de Pd (2nm) pero estabilizadas en el centro de la micela de un polímero en bloque PEO-b-P2VP [poli-2-vinilpiridina con cadenas laterales de poli(óxido de etileno)] para la hidrogenación parcial de 2-butino-1,4-diol. El catalizador fue preparado en medio acuoso agregando solución de K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> y luego los iones de Pd fueron reducidos con NaBH<sub>4</sub> lo cual conduce a la formación de las nanopartículas. El contenido de Pd en el catalizador coloidal fue de 0,6 kg/m<sup>3</sup>. Otro catalizador fue preparado soportándolo sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo, por impregnación incipiente de las micelas conteniendo el Pd reducido, con un contenido de 0,042 % de Pd y una dispersión de ≈ 54%. La reacción fue llevada a cabo en un reactor batch de acero inoxidable a 323 K y 0,6 MPa. Ambos catalizadores mostraron cerca del 100% de selectividad a 2-buten-1,4-diol hasta una conversión del 94%. Estudiando la cinética de la reacción utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood encontraron una adsorción de hidrógeno débil. La reutilización del catalizador micelar mostró una actividad estable indicando la estabilidad de las nanopartículas de Pd en el centro de la micela. El catalizador soportado sobre alúmina, reveló una desorción de la micela menor del 5% durante la reacción, pero esto no disminuyó la actividad catalítica.

Marín-Astorga y col. [2006] realizan la hidrogenación selectiva de fenilacetileno y 1-fenil-1-hexino a los respectivos alquenos utilizando catalizadores de paladio soportados sobre sílicas mesoestructuradas (MCM-41, MSU-X, HMS) para estudiar el efecto del soporte sobre la performance catalítica. Estos soportes fueron impregnados con Pd(acac)<sub>2</sub> en tolueno al 1 % (p/p), secados, calcinados y reducidos a 573 K. La reacción de hidrogenación selectiva de los reactivos mencionados fue llevada a cabo a 298 K y 1 bar de presión de H<sub>2</sub>. Los resultados encontrados por estos autores mostraron que el efecto del soporte es muy importante, ya que se encuentran diferencias entre los catalizadores preparados durante la caracterización. Se encontró que el paladio sobre estas diferentes sílicas mesoestructuradas son muy buenos catalizadores para estas reacciones de semihidrogenación. El catalizador más eficiente fue Pd(1%)/HMS y su comportamiento es atribuido a la presencia de canales agujeros interconectados del soporte que permiten un incremento en la accesibilidad en comparación con los otros soportes estudiados. La actividad catalítica es modificada debido a un efecto del material mesoestructurado y la adsorción preferencial de las moléculas de fenil alquinos. El producto de hidrogenación principal fue el *cis*-1-fenil-1-hexeno y estireno, y la sobrehidrogenación a alcanos solo aparece a elevados niveles de conversión.

Marín-Astorga y col. [2005,a] hidrogenaron estereoespecíficamente 1-fenil-1-propino, 1-fenil-1-butino y 1-fenil-1-pentino, usando como catalizadores Pd al 1% soportado sobre Ca-Montmorillonita y Al-PILC's obtenidos por procesos de pillaring. Los mismos fueron reducidos en flujo de hidrógeno durante 1 h a 573 K. Se usó *Lindlar* comercial para comparar estos catalizadores. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor batch a 298 K y 10<sup>5</sup> Pa, usando THF como solvente. El producto principal de la hidrogenación fue *cis*-alqueno. Estos autores estudiaron el efecto del soporte sobre la selectividad catalítica y encontraron que paladio soportado sobre estas arcillas apicaradas



(PILC's) fueron catalizadores efectivos en la hidrogenación estereoespecífica de estos alquinos en fase líquida. El catalizador de Pd/Al-PILC fue más activo y más estereoselectivo que el soportado sobre Ca-Mont, debido a una expansión de la estructura de capas. La actividad catalítica decreció con el incremento de la relación molar reactivo:producto debido a la adsorción preferencial de las moléculas de alquino. Comparando estos catalizadores con el catalizador de Lindlar encontraron la misma actividad a menor contenido de paladio. La hidrogenación de los fenil-alquil-acetilenos a los *cis*-alquenos puede ser considerada como "reacción insensible a la estructura". Para todas las reacciones estudiadas, las estereoselectividades alcanzaron un valor mayor al 80% para todas las relaciones molares de *reactivos:productos* (3500; 5000; 7500).

Estos autores [Marín-Astorga y col., 2005,b] trabajaron sobre esta misma mezcla de fenil alquil acetilenos (1-fenil-1-propino, 1-fenil-1-butino y 1-fenil-1-pentino) utilizando catalizadores de 1%Pd/MCM-41 ( $S_{\text{BET}}$ : 984 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>;  $V_{\text{poro}}$ : 0,89 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) y 1%Pd/SiO<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}}$ : 85 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>;  $V_{\text{poro}}$ : 0,16 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>). La reacción de semihidrogenación a los respectivos alquenos fue llevada a cabo a 298 K y 1 bar. Los resultados obtenidos por estos autores muestran que la reacción competitiva conduce a un incremento en la velocidad de reacción para el fenil alquil acetileno con tamaño de cadena alquílica más corta. Esto fue atribuido a un incremento en la molécula de alquino adsorbido fuertemente en la reacción de hidrogenación competitiva. Para un sistema 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-propino revela que la hidrogenación de 1-fenil-1-propino está más favorecida. Esto sucede como consecuencia de la transferencia de hidrógeno de la superficie con cada fenil alquil acetileno adsorbido que actúa como un agente de transferencia de hidrógeno al otro reactivo. El análisis de la cinética que realizan revelan que con frecuencia el hidrogeno de los fenil alquil acetilenos es de orden cero con respecto al alquino en un ambiente competitivo. El 1-fenil-1-propino fue el más sensible a la presencia del segundo fenil alquil

acetileno. La hidrogenación competitiva incrementa la selectividad a los respectivos alquenos como esperaban los autores debido a la competición por los sitios.

Kačer y col. [2003] estudiaron el efecto de coadsorción del enlace alquénico durante la reacción de hidrogenación de un sustrato alquínico utilizando catalizadores de paladio y platino soportados sobre carbón. El sistema en estudio fueron ésteres alquínicos y alquénicos, se utilizó éster dimetil del ácido acetilendicarboxílico como reactivo en 1-propanol como solvente. Pd<sub>(3%)</sub>/C-Cherox 4100ch y Pt<sub>(5%)</sub>/C-Secomet AN fueron usados como catalizadores. La reacción se llevó a cabo en un reactor semibatch agitado a 298 K y presión atmosférica. Cuando se utilizó Pd/C: la hidrogenación del enlace alquínico se observó una mayor adsorción de los triples enlaces sobre la superficie catalítica comparada con los dobles enlaces; este catalizador no exhibió selectividades elevadas suficientes como para separar completamente las dos reacciones consecutivas ( $C\equiv C \rightarrow C=C$  y  $C=C \rightarrow C-C$ ). El comportamiento del paladio lo atribuyen al tipo de estructura del catalizador, ya que mostró un elevado valor de tamaño de partícula de metal y la presencia de la fase  $\beta$ -PdH; es decir, decrece la cantidad efectiva de hidrógeno superficial. El comportamiento para el catalizador de Pt/C fue marcadamente diferente al de paladio, existe un continuo cambio en el comportamiento de adsorción de los sustratos alquénicos y alquínicos. Las ecuaciones cinéticas que aplicaron estos autores fueron las de L-H, con ello pudieron explicar la fuerte adsorción de los triples enlaces frente a los dobles enlaces. También exponen un modelo cinético exponencial, en el cual determinaron el orden cero de reacción basado en la dependencia de la velocidad de reacción sobre la concentración inicial de reactivo; pero que cambia a orden uno después del 80 % de conversión. Este fenómeno lo atribuyen al decrecimiento de la relación alquino/catalizador, la superficie del catalizador no está completamente ocupada por el reactivo.

Nijhuis y col. [2003,a] realizaron un estudio cinético de la reacción de hidrogenación selectiva de 3-metil-1-pentín-3-ol con catalizadores de paladio soportados sobre sílica, modelando la misma en presencia y en ausencia de un modificador de reacción como la quinoleína. Las condiciones de reacción fueron a 298 K,  $1.10^5$  Pa y 1500 rpm en un reactor slurry de vidrio utilizando etanol como solvente. Los autores encontraron que los efectos de transferencia de masa influyen fuertemente sobre la máxima producción del producto deseado. Aplican la expresión cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H), típica para este tipo de reacciones, a diferentes experimentos variando la concentración de alquino. Estos observaron que la máxima producción relativa de alqueno decrece con una menor concentración inicial de reactivo, por lo que este tipo de comportamiento no puede ser explicado por L-H. Para diferentes tamaños de partícula del catalizador se obtienen diferentes velocidades y selectividades, indicando que la reacción no está controlada cinéticamente y que la transferencia de masa debería ser tomada en cuenta. Al realizar experimentos a diferentes velocidades de agitación (elevadas,  $> 1000$  rpm) y diferentes concentraciones de catalizador resulta en actividades y selectividades catalíticas idénticas, excluyendo así las limitaciones de transferencia de masa internas. La mejora de la selectividad es debido al agregado de un modificador de reacción y en gran parte por el resultado de los efectos de transferencia de masa. El efecto que lograron no es más que una simple reducción de la velocidad de reacción total al adicionar quinoleína, ya que aparentemente, esta se adsorbe siempre más fuertemente que el alqueno. Esta menor velocidad de reacción en las partículas del catalizador permite que el alqueno que está siendo producido tenga más tiempo de difundir fuera de las partículas antes de que sea reabsorbido e hidrogenado más tarde. Así una menor actividad catalítica resulta en una mayor selectividad; una manera de incrementar la

producción del producto deseado es reducir la velocidad de reacción y puede ser a través de la reducción de la temperatura o del contenido del metal sobre el catalizador.

En otro trabajo, Nijhuis y col. [2003,b] utilizaron como catalizadores: paladio al 2 % sobre diferentes sílicas (tres sílicas en polvo mesoporosas: Davisil 643, 645 y 710; Degusta polvo Aerosol como microesferas aglomeradas no porosas y un soporte monolítico de sílice macroporosa) como soportes; y bimetálicos de paladio (2 %) y cobre (a diferentes concentraciones: 0,16; 0,51 y 1,1 %.) sobre el mismo soporte. El paladio fue depositado por medio de un procedimiento de intercambio iónico a partir de acetato de paladio, opcionalmente el cobre fue agregado como una solución de un compuesto organocuprado (metasil cobre y *p*-toluil cobre) de manera de obtener una relación molar de Cu:Pd = 1:1. Los catalizadores fueron reducidos a temperatura ambiente agitando a 1200 rpm, usando un agitador de inducción de gas, durante 10 h. La reacción en estudio fue la hidrogenación selectiva de 3-metil-1-pentin-3-ol al correspondiente alqueno en etanol como solvente, y fue llevada a cabo en un recipiente de vidrio, conteniendo tres baffles y una pared de camisa doble conectada a un baño termostático, a 298 K y  $1,1 \cdot 10^5$  Pa. Los autores encontraron que tanto variando velocidades de agitación así como también usando diferentes cantidades de catalizador se logran los mismos valores de actividades, esto es atribuido parcialmente a limitaciones de transferencia de masa internas. Muestran que a altos valores de concentración inicial del reactivo alquino se obtuvo una fuerte influencia sobre la máxima producción (%) del alqueno deseado. Para los catalizadores de paladio soportados sobre las diferentes sílicas se encontró que la actividad y la selectividad incrementan con el incremento del tamaño de partícula, indicando limitaciones de transferencia de masa internas. El soporte Davisil fue encontrado como el mejor, debido a sus propiedades de manejo superiores. De todas maneras, el soporte no tuvo influencia sobre la actividad y selectividad.

Estudiando los catalizadores bimetálicos Pd-Cu (preparados a partir del metasil cobre) sobre sílica (Davisil 643) Nijhuis y col. [2003, a] han concluido que el agregado de cobre al catalizador incrementa la selectividad hacia el alqueno deseado a expensas de un decrecimiento de la actividad total. Con respecto a las diferentes cantidades de cobre agregado a los catalizadores de paladio estos autores demuestran que a pequeñas cantidades de cobre agregado (0,16 %) la velocidad de hidrogenación del alquino permanece constante, mientras el alqueno es hidrogenado a una velocidad significativamente más baja, resultado en una máxima producción más elevada de producto deseado. El catalizador bimetálico preparado a partir de *p*-toluil cobre no tuvo una actividad catalítica significativa. Los catalizadores fueron comparados con el clásico de Lindlar.

Nijhuis y col. [2003, a y b] trabajaron sobre el agregado de un modificador de reacción como la Quinoleína, que ayuda a incrementar la producción al alqueno deseado. A pequeñas cantidades de quinoleína decrece drásticamente la velocidad de hidrogenación del alqueno y la hidrogenación total hacia alcano es casi completamente bloqueada a una concentración de este modificador de 0,2 mol/L. Es decir, se bloquean los sitios de adsorción del catalizador resultando en una actividad más baja y cambiando las influencias de la transferencia de masa. Además, los efectos electrónicos de la quinoleína cambian la fuerza de adsorción relativa de las moléculas de reactivos y productos. Los autores recomiendan usar, preferentemente, un catalizador bimetálico Pd-Cu a usar un modificador de reacción, debido a que éste introduce una etapa de separación adicional al proceso.

Varga y col. [2002] hidrogenaron 1-pentino y 2-pentino en fase gas para estudiar el efecto del triple enlace terminal e interno, catalizados con aleaciones de PdZr y PdCuZr.

Estudiaron el efecto del agregado de Cu, el cual se conoce como beneficioso sobre la selectividad y la hidrogenación competitiva de los isómeros de pentino. Los catalizadores fueron reducidos en hidrógeno a 423 K durante 30 min. a una presión de  $20 \cdot 10^3$  Pa. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un sistema de circulación estático conteniendo un reactor de vidrio que puede ser cerrado y llenado mientras se mantiene al vacío el resto del sistema. El rango de temperatura de trabajo fue de 313 – 373 K con una presión parcial de pentinos variando entre  $1,3 \cdot 10^3$  –  $1,3 \cdot 10^4$  Pa. Las reacciones de hidrogenación competitivas fueron estudiadas a 313 K con una mezcla de 1-pentino (655 Pa), 2-pentino (655 Pa) e hidrógeno ( $2,7 \cdot 10^3$  Pa). Estos autores encontraron una mayor actividad para el catalizador de PdZr cuando cualquier alquino es usado. Además, el 2-pentino es más reactivo por un orden de magnitud que el 1-pentino sobre PdZr. Estas diferencias no son tan pronunciadas cuando se utiliza PdCuZr como catalizador. Para ambas reacciones se observa que PdCuZr presenta menor actividad catalítica frente a PdZr debido a que es probable que ocurra una dilución de los sitios activos de paladio por el cobre. Este fenómeno usual se ha observado para catalizadores bimetalicos usados en reacciones de hidrogenación de hidrocarburos con múltiples insaturaciones. El cobre puede cambiar la estructura electrónica del paladio o podría bloquear selectivamente esos sitios activos. El incremento significativo que han observado en la selectividad a 2-penteno en el catalizador de PdCuZr fue atribuido a un efecto de tamaño conjunto: la población de los conjuntos de tamaño apropiado, necesaria para la formación de múltiples especies adsorbidas importantes para el producto saturado, decrece por la adición de cobre.

La hidrogenación de 2-butino-1,4-diol (B<sub>3</sub>D) fue investigada por Telkar y col. [2002] utilizando catalizadores de platino y paladio sobre varios soportes. La reacción fue llevada a cabo a 323 K y 2,48 MPa en un sistema batch para ambos catalizadores y en un sistema continuo sólo para el catalizador de Pt<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> en polvo pero pelletizado.

$\text{Pd}_{(1\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_{(1\%)} / \text{C}$ ,  $\text{Pd}_{(5\%)}\text{-Pb}_{(2,5\%)} / \text{CaCO}_3$  (*Lindlar*) y  $\text{Pt}_{(1\%)} / \text{CaCO}_3$  fueron evaluados en actividad y selectividad en la hidrogenación de  $\text{B}_3\text{D}$  en un equipo batch (reactor Parr). Los catalizadores de paladio, que presentan los mayores valores de TOF, dan el alcano ( $\text{B}_1\text{D}$ ) como producto principal y una selectividad total (a  $\text{B}_1\text{D}$  y  $\text{B}_2\text{D}$ ) del 75 - 80 %. El catalizador de *Lindlar* dio una selectividad a  $\text{B}_2\text{D}$  del 77 % sin formar  $\text{B}_1\text{D}$ , pero sí otros subproductos. El catalizador de Pt sobre carbonato de calcio mostró ser el más selectivo al alqueno,  $\text{B}_2\text{D}$ , con un 83 %; esta selectividad aumenta al agregarle amoníaco al catalizador, pero esto produce una disminución del 20 % en el TOF. Esto puede deberse, expresan los autores, a que el  $\text{NH}_3$  pueda estar bloqueando los sitios vacantes disponibles, inhibiendo la formación de especies tipo carbinos causando un incremento en la selectividad al alqueno.

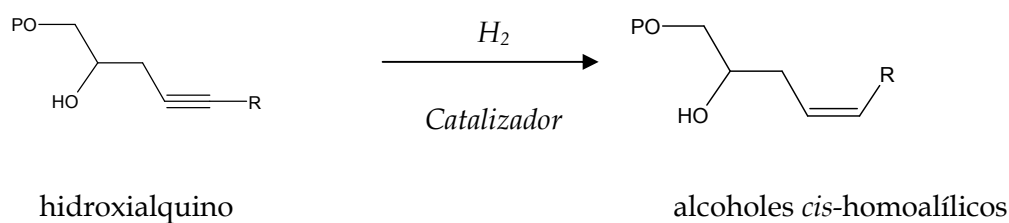
Estos autores también realizaron la hidrogenación de  $\text{B}_3\text{D}$  en un reactor de lecho fijo en un rango de temperatura de 323 a 373 K y una velocidad de flujo de alimentación de 20 - 60  $\text{cm}^3/\text{h}$ . El hidrógeno y la solución acuosa del reactivo estuvieron en contacto en flujo descendente de co-corriente, el catalizador usado fue  $\text{Pt}_{(1\%)} / \text{CaCO}_3$  en pellets. La selectividad, en comparación con el reactor batch ( $S_{\text{B}_1\text{D}}:17\%$ ;  $S_{\text{B}_2\text{D}}:83\%$ ), fue totalmente diferente dando mayores valores para  $\text{B}_1\text{D}$  ( $S = 70\%$ ). Mencionan diversos factores que afectan a la selectividad encontrada para  $\text{B}_1\text{D}$  en un reactor de lecho fijo, a saber: (i) mayor resistencia a la difusión intra-partícula debido al mayor tamaño del pellet del catalizador, (ii) la resistencia a la transferencia de masa puede también ser más elevada debido a las menores velocidades del líquido y del gas comparadas a la situación que presenta la buena mezcla en un reactor batch, (iii) el mojado parcial de las partículas del catalizador, debido a la evaporación del solvente, particularmente a elevadas temperaturas, (iv) formación la formación de especies tipo carbinos vía  $\text{B}_1\text{D}$ .

Hamilton y col. [2002] estudiaron un catalizador de paladio soportado sobre carbón en las reacciones de hidrogenación competitivas de 1-pentino, 2-pentino, fenilacetileno y 1-fenil-1-propino, y analizaron las velocidades de reacción. El catalizador fue preparado por impregnación incipiente con una solución de nitrato de paladio sobre polvo de carbón con una concentración tal que se obtuvo 1 % wt. de paladio sobre el catalizador final. El mismo sólo fue calcinado en aire a 423 K por 3 h y reducido *in situ* a 323 K por 2 h. La dispersión del catalizador fue de 18 % determinada por quimisorción de CO (CO:Pd = 1:2). Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo a una presión constante de 0,23 MPa. Los resultados encontrados por estos autores muestran que las reacciones competitivas resultan en una reducción de la velocidad de hidrogenación para ambos alquinos (1-pentino/2-pentino y fenilacetileno/1-fenil-1-propino). En efecto, las velocidades de hidrogenación combinadas son más bajas que la velocidad de hidrogenación para cada uno de los dos alquinos individualmente. Esto hecho lo explican por una reducción en la concentración de hidrógeno disponible en la reacción de hidrogenación competitiva. Sin embargo, la cupla 1-pentino/2-pentino reveló un aumento en la velocidad para ambos alquinos, aunque el alquino terminal es considerablemente más favorecido. Se piensa que es debido a una mejor transferencia de hidrógeno de la superficie con cada uno de los alquinos adsorbidos actuando como un agente de transferencia de hidrógeno. El análisis cinético de las reacciones reveló que frecuentemente la hidrogenación de un alquino interno cambiará de orden cero a primer orden de reacción en un ambiente competitivo. En general, los alquinos terminales redujeron la velocidad de reacción más efectivamente que los alquinos internos. La hidrogenación competitiva incrementó la selectividad a los respectivos alquenos como se esperaba por competición de los sitios y por una probable disminución en el hidrógeno



superficial pero no tuvo ningún efecto sobre la relación de los alquenos *cis:trans* y por lo tanto de la relación de isomerización.

Gruttadauria y col. [1999] analizaron la selectividad de un catalizador de paladio soportado sobre piedra pómez (3%) y la comparan con un catalizador de Pd/C (10%) y con el clásico de *Lindlar* (5%). La reacción en estudio fue la hidrogenación selectiva del triple enlace de un compuesto orgánico sintético que produce alcoholes *cis*-homoalílicos (*cis*-alquenos), utilizados como materia prima en la síntesis estereoselectiva de tetrahidrofuranos. Variando P y R, estos autores evaluaron catalíticamente diversos sustratos.



Las reacciones fueron llevadas a cabo agitando una suspensión de los hidroxialquinos y el catalizador en estudio (relación molar alquino/Pd = 55) a 298 K y  $1,013 \cdot 10^5$  Pa. Los datos expuestos por estos autores corresponden a un valor de conversión del 99 %. Las velocidades encontradas fueron similares para los catalizadores de Pd/C y Pd/piedra pómez, excepto cuando R es un grupo voluminoso. Sin embargo, este último catalizador presentó mayores selectividades en todos los alquinos estudiados. Aunque el *Lindlar* mostró muy buenas selectividades, las reacciones procedieron a mucha menor velocidad. La performance del catalizador en estudio (Pd soportado sobre piedra pómez) en las hidrogenaciones de los alquinos y la selectividad respecto a los alquenos son probablemente debido a la presencia de iones sodio en la estructura de este soporte que aumenta la densidad de electrones sobre el metal soportado. Los autores explican que la

adsorción del alqueno sobre el metal baja progresivamente a medida que la densidad electrónica del metal incrementa. Sin embargo, la baja área superficial específica de este soporte ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) determina el crecimiento de las grandes partículas de metal, produciendo pocos sitios catalíticos vecinos. Esto puede deberse al lento proceso de hidrogenación de un sustrato voluminoso sobre un catalizador de Pd/piedra pómez.

Ziegler y col. [2001] estudiaron un sistema de paladio soportado sobre membranas porosas modificadas en la hidrogenación selectiva de propino; donde éste se encuentra como impureza en la producción de polipropileno de la industria petroquímica. Los polímeros que utilizaron fueron PAN (poliacrilonitrilo), PEI (polieterimida) y PAI (poliamidaimida). Estos autores formaron las membranas y luego realizaron una modificación de éstas con una capa de dióxido de titanio inorgánica sobre la superficie interior de los poros. Por último, introdujeron el paladio utilizando una solución de acetato de paladio en metiletilcetona (MEK). Las membranas fueron inmersas en una solución de borohidruro de sodio en metanol/agua (1/1) para producir los clusters de paladio y luego fueron secadas, de este modo no fue necesario un paso de activación. Se obtuvieron catalizadores entre 0,2 y 2 % de paladio. La reacción se llevó a cabo en un reactor de membrana a 303 K y  $10^4$  Pa. El paladio se mostró altamente reactivo, altamente disperso y muy probablemente en tamaño de nanoclusters. Se puede variar el tamaño de poros de las membranas dependiendo de la concentración seleccionada de reactivos. Los autores encontraron que las membranas obtenidas fueron muy estables a la hidrogenación, logrando selectividades a propeno del 80 al 99 %.

Maetz Ph. y Touroude R. [1990; 1997] prepararon una serie de catalizadores de paladio y platino sobre diferentes soportes:  $\text{Pd}_{(0,20\%)} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_{(0,45\%)} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}_{(0,53\%)} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}_{(0,53\%)} / \Gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}_{(2,74\%)} / \text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}_{(4,15\%)} / \text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}_{(5,85\%)} / \text{SiO}_2$ , a partir de

acetilacetionato de Pd y acetilacetionato de Pt, como precursores para los soportados sobre alúmina; y una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  para los soportados sobre sílica. La reacción que estos autores estudiaron fue la semihidrogenación de 1-butino, la misma se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo (A) a presión atmosférica y en un rango de temperatura de 255 a 293 K. También fue realizada en un sistema de celda infrarroja dinámica *in situ* (B) a 298 K y presión atmosférica. En ambos casos, antes de cada experimento el catalizador fue activado en flujo de hidrógeno a 573 K por 1 h. En el caso A, los experimentos mostraron claramente la evidencia de que los sistemas catalíticos lograron elevadas selectividades durante la reacción en estudio, pero sólo cuando el catalizador fue cubierto por una capa de especies de butino adsorbidas fuertemente. Este recubrimiento no se forma si el catalizador transforma el butino en buteno y butano también rápidamente, es decir, si la presión del alquino sobre el catalizador es también baja. Encontraron que la relación entre el número de moléculas de hidrocarburo desorbidas ( $n_{\text{HC}}$ ) y el número de átomos de platino superficiales ( $n_{\text{Pt}}$ ) depende fuertemente de las condiciones experimentales, y que  $n_{\text{HC}}$  aumenta cuando se incrementa la presión de hidrógeno. Esto también se observa al aumentar la temperatura de reacción o la presión del hidrocarburo. Este fenómeno lo explican considerando una evolución de las especies de hidrocarburos adsorbidas fuertemente hacia la polimerización, ya que detectaron por espectroscopia de masa especies hidrocarbonadas pesadas, principalmente de  $\text{C}_8$ . En las experiencias realizadas en B, los catalizadores estudiados fueron  $\text{Pt}_I$  y  $\text{Pt}_{II}$ . La reacción en la celda de IR fue llevada a cabo a 298 K y  $5,07 \cdot 10^3$  Pa, durante este proceso asignan como especies  $\eta^2$ -butino a la capa hidrocarbonada. Entonces, existe un equilibrio entre las especies reactivas y  $\eta^2$ -butino, siempre y cuando esas especies reactivas no sean hidrogenadas rápidamente. Cuando ocurre esto, se produce un bajo cubrimiento del hidrocarburo y el catalizador no es selectivo. Entonces, los autores encontraron que se obtiene un máximo de selectividad de

la reacción de semi-hidrogenación cuando el catalizador es cubierto por una capa de hidrocarburo donde las especies están en equilibrio con los intermediarios de los reactivos; el máximo de selectividad es una propiedad única del metal.

Frediani y col. [1995] hidrogenan selectivamente fenilacetileno en THF con una serie de complejos carbonil carboxilato de rutenio del tipo  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{N-N})_2]^+$  y  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{N-N})]$  (N-N = donador de nitrógeno bidentado). La reacción se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable a una presión de 100 atm y una temperatura de 373 K, en estas condiciones los productos obtenidos fueron estireno y etilbenceno. Encontraron una baja selectividad en la hidrogenación del triple al doble enlace, debido a que este último es más fácilmente hidrogenado que el triple. El comportamiento de las sales dinucleares conteniendo acetato o tetrafenilborato de los complejos, son mejores catalizadores que los mononucleares, pero dentro de los grupos no hay diferencias significativas. La actividad del sistema catalítico se ve levemente reducida con el agregado de carbonato de sodio; salvo cuando el ligando nitrogenado fue 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina con el cual se obtuvo un incremento de la conversión de 11,7 a 76,2 %.

## **1.5) OBJETIVOS**

La finalidad de la presente Tesis Doctoral es preparar catalizadores que sean activos y selectivos a la reacción de semi-hidrogenación de un alquino terminal como lo es el 1-heptino, en condiciones suaves de presión y temperatura. Se pretende estudiar el efecto de cambios asignados a los catalizadores (como soporte, concentración del metal, etc.) así como también temperatura de reacción, sobre la actividad y selectividad de dicha reacción.

Para alcanzar el objetivo general se tendrán en cuenta los siguientes objetivos específicos.

- Preparar catalizadores, por el método de impregnación por humedad incipiente, monometálicos soportados sobre diferentes soportes y variando las sales precursoras, y con diferentes tratamientos de temperatura:
  - Soportes utilizados:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Carbones activados: GF-45 y CNR.
  - Sales Precursoras:  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,
  - Temperaturas de reducción: 373 y 573 K.
- Caracterizar los catalizadores preparados a través de diversas técnicas como análisis químico, dispersión, Reducción a Temperatura Programada (RTP) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores preparados en la reacción de semi-hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno, en condiciones suaves de presión y temperatura:
  - Temperaturas de reacción en estudio: 280 y 303 K.
  - Presión constante: 150 kPa.
- Comparar actividad y selectividad de los catalizadores con las correspondientes actividades y selectividades del clásico catalizador de *Lindlar*.
  - Este catalizador fue evaluado a las mismas condiciones de trabajo de presión y temperatura de reacción que los demás catalizadores (P = 150 kPa y T = 303 K), en polvo.

- Analizar la influencia de diferentes factores sobre la actividad y selectividad catalíticas:
  - efecto del tratamiento de calcinación;
  - efecto de temperatura de pretratamiento con H<sub>2</sub>;
  - efecto de la temperatura de reacción;
  - efecto del soporte;
  - efecto de los metales soportados;
  - efecto de las sales precursoras (a igual metal);
  - efecto de la concentración de los metales.
  
- Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores bimetalicos. Los catalizadores bimetalicos a evaluar, a P = 150 kPa y T<sub>REACCION</sub>: 303 K, son:
  - Pd<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: evaluado a diferentes temperaturas de reducción: 393, 573 y 773 K.
  - Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(x%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: evaluado a diferentes concentraciones de níquel: 0,5 % y 1 %

## CAPITULO II: METALES Y SOPORTES

### II.1) INTRODUCCION

Los catalizadores soportados están constituidos por una fase activa (superficial) y una fase soporte. La principal razón por la que se utiliza un catalizador soportado es para obtener la mayor dispersión posible de la fase activa, dado que influye directamente sobre la selectividad; así también al tener mayor superficie se obtiene mayor actividad y al tener menor cantidad de fase activa se mejorarán los costos de operación.

Las reacciones de hidrogenación son exotérmicas y termodinámicamente favorecidas (usualmente, a temperaturas más bajas que 393 K). Todos los catalizadores de hidrogenación pueden activar el hidrógeno molecular, pero pueden diferir en la capacidad para activar los diversos grupos funcionales a ser hidrogenados. La elección de un catalizador de hidrogenación también está basada en un compromiso entre las siguientes propiedades [Cavani F. y Trifirò F., 1997]:

- (i) **actividad:** la elección de un catalizador más activo hace posible (1) operar a bajas temperaturas con la posibilidad de obtener selectividades más elevadas debido a las suaves condiciones de reacción, (2) el uso de una cantidad más baja de catalizador y menores tiempos de filtración, (3) el uso de tiempos más cortos de residencia, minimizando así las reacciones consecutivas. Esta propiedad es generalmente expresada en términos de velocidad (moles de producto por volumen de catalizador por hora) o TON (moles de producto por mol de catalizador o de sitio activo), o de conversión (moles de reactivo transformado por mol de reactivo ingresado). Pueden usarse las actividades más altas, la productividad más elevada, y/o el volumen de reactor más bajo y las condiciones

de reacción más suaves. Los elementos del grupo 8 muestran escalas de actividad hacia diferentes grupos funcionales. Para el caso de la hidrogenación de acetilenos se tiene la siguiente serie: Pd > Pt > Ni > Rh > Fe > Co = Ir = Ru;

- (ii) **selectividad:** (química, estereo o regio-) es expresada como moles de producto deseado por mol de reactivo convertido. Quimioselectividad es una propiedad importante cuando sólo uno de los grupos funcionales tiene que ser hidrogenado en una molécula que puede tener más de un grupo. La estereoselectividad se da en el caso de síntesis de moléculas óptimamente activas de alta pureza. La regioselectividad se utiliza en el caso donde la reacción de hidrogenólisis sea requerida sólo en alguna posición de un anillo aromático. En general, se requiere una selectividad alta para obtener buenos rendimientos en un proceso;
- (iii) **tiempo de vida:** expresado en años de uso antes de que el catalizador sea descargado, o mejor, en términos de la cantidad de producto obtenido por cantidad de catalizador. El mayor tiempo de vida, los más bajos costos de tiempo de inactividad (pérdida de producción debido a la sustitución del catalizador agotado) y los menores costos al cambiar el catalizador.
- (iv) La fácil **regeneración** del catalizador agotado (de manera de incrementar el tiempo de vida y reducir los problemas relacionados con la disposición del catalizador agotado).
- (v) El **precio**, la **toxicidad**, el fácil manejo y la seguridad van de la mano en cuestiones *ambientales*, sobre todo a la hora de evaluar los costos de tratamientos de efluentes. Para que un proceso sea rentable, los más bajos costos de separación, purificación



y tratamientos de desechos, y la menor cantidad de reactivos necesarios deben ser tenidos en cuenta.

- (vi) La susceptibilidad a **venenos**: los metales son altamente sensibles a las impurezas presentes en los reactivos, y algunos también a ciertos grupos funcionales. Los venenos más comunes son S, CO, Cl y grupos conteniendo N. El grado de envenenamiento es diferente para la amplia variedad de catalizadores.

## II.2) METALES EN HIDROGENACION

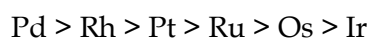
Los metales de transición catalizan un amplio rango de reacciones, en la **Tabla II.1** se presentan algunas [Anderson, 1975].

**Tabla II.1:** Algunas reacciones catalizadas por metales

<i>Reacción</i>	<i>Metales con elevada actividad</i>
• Hidrogenación de alquenos	→ Rh, Ru, Pd, Pt, Ni
• Hidrogenación de alquinos	→ Metales del grupo 8-10, ej.: Pd
• Hidrogenación de aromáticos	→ Metales del grupo 8-10 (Rh, Ru, Pt, Ni) y W, Ag
• Hidrogenólisis de enlaces C - C	→ Metales de transición: Os, Ru, Ni
• Hidrogenólisis de enlaces C - N	→ Metales de transición (Ni, Pt, Pd) y Cu
• Hidrogenólisis de enlaces C - O	→ Metales de transición (Pt, Pd) y Cu
• Hidrogenación de CO <sub>2</sub>	→ Metales de transición: Co, Fe, Ni, Ru
• Hidrogenación de CO	→ Metales de transición: Fe, Co, Ru- (Fischer-Tropsch), Ni-(metanación) son algunos ejemplos
• Hidrogenación del grupo carbonilo	→ Pt, Ni, Fe, W, Pd, Au

Para las reacciones de hidrogenación dos factores han sido reconocidos como determinantes de la actividad catalítica, concretamente los factores electrónicos y geométricos. Los catalizadores actúan quimisorbiendo uno o más reactivos, y es la perturbación consecuente de la estructura electrónica y geométrica de la molécula la que conduce a un aumento en la velocidad de reacción. Los factores electrónicos se deben específicamente al hecho que los metales contengan orbitales d vacantes para que puedan aceptar electrones de los reactivos. El máximo de actividad es de esperar para aquellos metales que poseen un número mucho más grande de orbitales d vacantes, principalmente de los grupos 8 al 10. La energía de activación debe ser pequeña y la reacción debe tomar lugar a una temperatura relativamente baja. Este segundo requerimiento es conocido como el factor geométrico. Ambos factores son óptimos para catálisis en los metales del grupo 8 a 10 [Livingstone, 1973].

Todos los metales del grupo del Pt pueden ser usados como catalizadores para la hidrogenación de alquinos y di-olefinas. La selectividad es característica de los metales y es independiente de la forma física del catalizador y del hidrocarburo multi-insaturado que sufre la hidrogenación. Sin embargo, la selectividad decrece con el incremento de la presión de hidrógeno y la disminución de temperatura. En general, la secuencia de selectividad es:



Estudios recientes de hidrogenación de alquinos han utilizado metales preciosos en láminas o soportados, catalizadores de metales activados (como por ej. Níquel-Raney) y níquel soportado sobre óxidos. Se observó que éstos son capaces de activar el hidrógeno bajo suaves condiciones de operación [Chen y Li, 2004; Chen y col., 2005]. Se puede notar que los

elementos como Cu, Fe, Cr, Co y sus óxidos, aunque son más económicos, requieren condiciones más severas de trabajo que conducen a un mayor costo de funcionamiento.

El paladio soportado sobre carbón o alúmina se emplea como catalizador en ciertos procesos químicos en que intervienen reacciones de hidrogenación tanto en fase líquida y como gaseosa. Muchos ejemplos se han comentado en el Capítulo 1. Los compuestos del paladio se encuentran muy raramente y deben ser considerados como altamente tóxicos y carcinógenos. Los cloruros de paladio y los compuestos relacionados con él son los más importantes. El cloruro de paladio,  $\text{PdCl}_2$ , se emplea en electrodeposición, y los cloruros afines se utilizan en el ciclo de refinado, como fuentes de paladio-esponja puro y en procesos de descomposición térmica. El monóxido de paladio,  $\text{PdO}$ , y el dihidróxido,  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , se emplean como fuentes de catalizadores de paladio. El tetranitropaladato de sodio,  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ , y otras sales complejas se utilizan como bases en galvanoplastia.

El rutenio es un excelente catalizador y se utiliza en reacciones que incluyen hidrogenación, isomerización, oxidación y reformación. Los usos del rutenio metálico puro son mínimos. El rutenato de potasio,  $\text{KRuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , es soluble en agua y se utiliza en la purificación del rutenio. El cloruro de rutenio anhidro existe en dos formas:  $\alpha$  y  $\beta$ - $\text{RuCl}_3$ , el primero es de color negro, soluble en agua y alcohol, pero se descompone en agua caliente; el  $\beta$ - es de color marrón, insoluble en agua y soluble en alcohol [Livingstone, 1973]. El tetróxido de rutenio,  $\text{RuO}_4$ , es muy volátil y venenoso. Los compuestos del rutenio se encuentran muy raramente y deben ser considerados como altamente tóxicos y como carcinógenos.

Los posibles óxidos de rutenio que pueden formarse por exposición al aire a temperatura ambiente o después de la calcinación son: tetróxido de rutenio ( $\text{RuO}_4$ ) que es

anfótero, es un poderoso agente oxidante y se reduce con HCl a Ru (IV) y con álcali a Ru (VI), dando el ión  $[\text{RuO}_4]^{2-}$ ; dióxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) que es ácido; tritóxido de rutenio ( $\text{RuO}_3$ ); o trióxido de dirutenio ( $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ).

La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. El níquel metálico es fuerte y duro. El níquel finamente dividido es de color negro y se emplea como catalizador de hidrogenación, pero es sólo moderadamente reactivo.

Los catalizadores de níquel soportados han sido conocidos por muchos años. Son aplicados en numerosas reacciones de hidrogenación, su aplicación en hidrogenación catalítica es particularmente importante, específicamente en hidrogenación de productos grasos como alcoholes grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, en especial triglicéridos conteniendo uno o más dobles enlaces [Peterson, 1977].

Los metales que se utilizaron durante el desarrollo de la presente tesis fueron: Pd, Ru, Ni, W. Y las sales precursoras fueron:  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ .

### II.3) SOPORTES

#### II.3-a) PARTICULARIDADES

Las funciones generales de un soporte son estabilizar la fase activa, y permitir un fácil acceso a los sitios activos. El soporte no debe ser afectado por las condiciones de trabajo a las que ocurre la reacción en estudio y debe ser estable a las condiciones de regeneración, si las hubiere.

Hay un gran rango de condiciones bajo las cuales los catalizadores metálicos soportados son usados y como consecuencia hay un amplio rango de posibles materiales usados como soportes. Muchos de estos son granulados o particulados, aunque los materiales fibrosos son también usados, y los cerámicos porosos monolíticos han tenido una importancia creciente en los últimos años. Dependiendo de la naturaleza del material, el área superficial por unidad de masa y la estructura porosa pueden variar enormemente [Anderson, 1975].

Aunque la principal función del soporte es extender el área superficial del metal, la selección del mejor tipo de soporte para un metal catalítico particular es importante debido a que, en muchas reacciones, el soporte puede también alterar la velocidad y curso de la reacción.

La estructura y tamaño de los poros del soporte pueden modificar el rol del metal, ya que el curso de una reacción está influenciado a menudo enormemente por las velocidades de difusión de reactivos y productos en los poros del sólido. Además, el área superficial de un soporte puede limitar la concentración de los metales que puede ser empleada útilmente.

Las condiciones de reacción pueden limitar la elección del soporte. El mismo debe ser estable a la temperatura usada y no debe reaccionar con el solvente, los reactivos o los productos de reacción.

Diversos materiales son frecuentemente usados como soportes en catálisis heterogénea (alúmina, sílice,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , carbones, polímeros, membranas, etc.) [Chandrasekhar y col., 2004; Chen y col., 2005; Rodríguez-Reinoso., 1998; Yu y col., 1997], siendo clasificados comúnmente como orgánicos (polímeros macro reticulares/macroporosos) o inorgánicos (sílica, Kieselghur (~ 90%  $\text{SiO}_2$ ), alúmina, zeolitas, arcillas). Otro tipo de materiales, no

claramente incluido en uno de estos grupos es carbón, cuyas características sobresalientes como soporte catalítico son bien conocidas. Es sabido que el carbón ofrece interesantes propiedades como la posibilidad de modificar la superficie específica, la porosidad y la química superficial; más aún los soportes carbonosos presentan la ventaja de ser inertes en medio reaccionante líquido [Lennon y col., 2000]. Los soportes utilizados comúnmente para reacciones de hidrogenación, particularmente carbón y alúmina, están disponibles en un gran rango de tamaños de partículas, áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poros. En la **Tabla II.2** se presentan algunos soportes de uso frecuente y sus superficies específicas. Puede observarse que tanto Kieselghur como la  $\alpha$  - Alúmina tienen muy bajos valores de  $S_{\text{BET}}$  (superficie específica).

**Tabla II.2:** Algunos soportes y sus superficies específicas

Soporte	Superficie Específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Carbón activo	500 - 2000
Gel de sílice	200 - 800
Alúminas activadas ( $\gamma$ y $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	100 - 500
Sílico - Alúminas ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	200 - 500
Arcillas comunes	100 - 200
Kieselghur	$\approx 1$
$\alpha$ - Alúmina	$< 1$

En las últimas décadas se han estudiado diferentes tipos de soportes para la reacción de semihidrogenación de alquinos, por ejemplo: Pd depositado sobre películas de tungsteno [Ulan y Maier, 1989], Pd/C [Lennon y col., 2000; Marshall y col., 2005; Kačer y col., 2003; Hamilton y col., 2002], Pd soportado sobre membranas porosas [Papp y col., 2005; Semagina y col., 2005; Ziegler y col., 2001], Pd/ $\text{C}_{60}$  [Yu y col., 1997], paladio sobre montmorillonita [Mastalir y col., 2000,

2004], sobre arcillas [Marín-Astorga y col., 2004], sobre sílicas [Nijhuis y col., 2003, a] y hasta nanopartículas de paladio sobre hidrotalcita [Mastalir y col., 2003] o estabilizadas en micelas de copolímeros en bloque [Semagina y col., 2005]. El uso de nanomateriales con partículas (nanopartículas) de 1 a 20 nm de tamaño ha aumentado el interés en diversos campos de la investigación. También el uso de catalizadores bimetálicos Pd-Pb, Pd-Cu, Pd-Ag depositados sobre diferentes soportes [Coq y François, 2001; Guzzi y col., 1999; Ngamsom y col., 2004; Sárkány y col., 2002; Spee y col., 2001; Venezia y col., 1999], con el fin de incrementar la selectividad del proceso. Encontrándose de esta manera algunos catalizadores alternativos al de Lindlar. Otros autores han investigado catalizadores alternativos en fase homogénea, particularmente complejos de los siguientes metales de transición: Rh [Trzeciak y Ziólkowski, 1994; Trzeciak y col., 1994] entre ellos el catalizador de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , de Pd [Santra y Sagar., 2003; Nishio y col., 2006; Costa y col., 2002] ó de Ru [Lough y col., 1998]. Estos complejos demostraron poseer mayor selectividad que catalizadores metálicos y bimetálicos soportados, pero debido a los inconvenientes inherentes a los sistemas catalíticos homogéneos, diversos autores estudiaron el comportamiento de complejos de metales de transición soportados sobre diversos sólidos: complejos de rodio heterogeneizados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Liprandi y col., 2006],  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  sobre polímeros [Giannandrea y col., 1996], complejos de rutenio [Lough y col., 1998],  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2]$  sobre alúmina [L'Argentière y col., 2002],  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{HX}]/\text{SnCl}_2$  [Deibele y col., 1998], entre otros. Estos autores informan actividades y selectividades superiores a las obtenidas con el catalizador de Lindlar e incluso con los complejos puros en fase homogénea. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los complejos de metales de transición, soportados o no, presentan como desventaja frente a los catalizadores metálicos el hecho de ser más costosos, difíciles de sintetizar y de regenerar una vez agotados.

### II.3-b) ALÚMINA

Algunas propiedades generales y características de la alúmina se presentan a continuación:

<b>Propiedades Eléctricas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Constante Dieléctrica: 9,0-10,1</li> <li>• Resistencia Dieléctrica: 10-35 kV mm<sup>-1</sup></li> <li>• Resistividad de Volumen a 298 K: &gt;10<sup>14</sup> Ohm.cm</li> <li>• Conductividad térmica: 24 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></li> </ul>
<b>Propiedades Mecánicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistencia a la Compresión: 2200-2600 MPa</li> <li>• Resistencia a la Tracción: 260-300 MPa</li> <li>• Resistencia flexión: 340 Kg cm<sup>-2</sup></li> </ul>
<b>Propiedades Térmicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calor Especifico a 298 K: 850-900 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup></li> <li>• Dilatación Térmica, 293-1273 K : 8,0 x 10 K<sup>-1</sup></li> <li>• Conductividad Térmica a 293 K: 26-35 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></li> </ul>

Es un material cerámico muy versátil; sus propiedades lo hacen especialmente apto para aplicaciones donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Posee buena resistencia química frente a ácidos concentrados y diluidos, álcalis, metales y halógenos.

La química estructural de la alúmina es complicada debido a la existencia de sus diferentes fases, y por los efectos de los varios métodos de preparación que existen. Este óxido metálico es un sólido ácido. Su punto isoeléctrico es alrededor de  $\approx 8-9$  y su densidad es 3,8 g/mL.

La alúmina se encuentra en varias modificaciones cristalográficas ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ , etc.), así el óxido de aluminio completamente anhidro:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la estructura más estable. Los cristales de óxido de aluminio poseen una estructura de empaquetamiento cerrado normalmente hexagonal y de tamaño diminuto. Por tratamiento con calor se obtienen las diferentes alúminas, dependiendo de los precursores y las condiciones de



calentamiento aplicadas. Muchas de ellas contienen, en su estructura, agua y/o álcalis [Tanabe y col., 1989].

De todas las alúminas, las variedades más importantes en catálisis heterogénea son  $\gamma$  y  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que tienen estructura de espinela, debido a que poseen áreas superficiales que varían entre 150 - 250  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Las mismas se obtienen por calcinación de los hidróxidos, hidratos, etc. de alúmina a 720 K y 500 K, respectivamente.

Las alúminas de transición son las más comúnmente usadas como materiales de soporte para catálisis por muchas razones. Son inexpandibles, estables a temperaturas relativamente elevadas (siempre bajo condiciones hidrotérmicas, es decir, en presencia de vapor), mecánicamente estables, fácilmente formadas en procesos tales como la extrusión en variadas formas (típicamente, cilindros), las cuales tienen una buena resistencia física, y fácilmente formadas con una variedad de estructuras de poro [Gates, 1992].

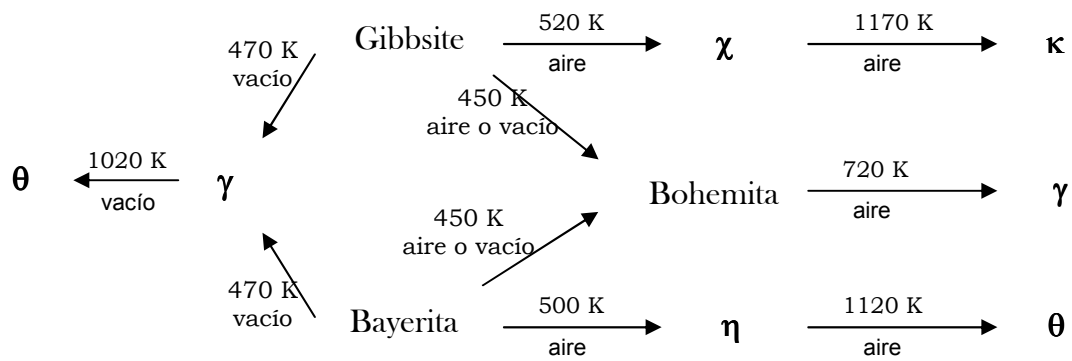
La alúmina ha sido muy utilizada como soporte de catalizadores en muchos procesos catalíticos de importancia industrial. Metales tales como platino, paladio, etc. y óxidos de metales como cromo, molibdeno, etc. suelen ser soportados sobre alúmina. Cuando la alúmina es empleada como soporte en catalizadores, puede modificar notablemente la función del catalizador, aunque por sí misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Tiene usos importantes como catalizador y soporte de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen. Esto es en gran parte debido a su razonable estabilidad, contiene grupos ácidos y básicos que pueden proveer, por sus diferentes fases, un amplio rango de áreas superficiales y porosidades las cuales son adecuadas para diversas aplicaciones catalíticas.

El control del tamaño de poros de los catalizadores soportados se puede efectuar principalmente controlando el tamaño de poro del soporte. Las alúminas de grandes

poros preparadas por procesos de sinterización a altas temperaturas usualmente poseen área superficial reducida y resistencia mecánica baja. Además, la fase  $\gamma$ -alúmina puede ser convertida a otros tipos ( $\delta$ ,  $\theta$  y  $\alpha$ ) que son catalíticamente no activas, comparadas con ella. Estos efectos indeseables sobre el área superficial, resistencia mecánica y transformación de fases, probablemente podrían ser minimizados si la sinterización selectiva de los poros estrechos fuera alcanzada a más bajas temperaturas [Absi-Halab, 1991].

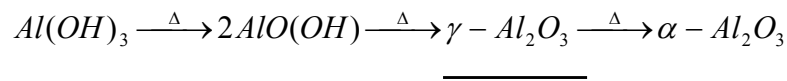
### $\gamma$ -ALÚMINA

El soporte más comúnmente usado a nivel catalítico es la  $\gamma$ -alúmina, una de las familias de la alúmina de transición. Estas son sólidos defectuosos, metaestables formados a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  calentando a temperaturas de algunos cientos de grados. La **Figura II.1** muestra la secuencia de los diferentes tratamientos de calor realizados al hidróxido de aluminio para la obtención de la alúmina requerida. Como el sólido es calentado en aire, es descompuesto en un óxido con un sistema de microporo y un área superficial de cientos de metros cuadrados por gramo. Elevando la temperatura aproximadamente hasta 1270 K conduce más tarde a la transformación del sólido, con cambios en la estructura de las partículas primarias y colapso de la estructura de poro, llevando a la pérdida de casi toda el área superficial interna y, en última instancia, dando la estable, extremadamente dura y cristalina  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene un punto de ebullición de alrededor de 2400 K [Gates, 1992]. Dependiendo del material de partida, las condiciones de trabajo y los tratamientos térmicos se obtienen las diferentes formas de la alúmina y con distintas áreas superficiales.

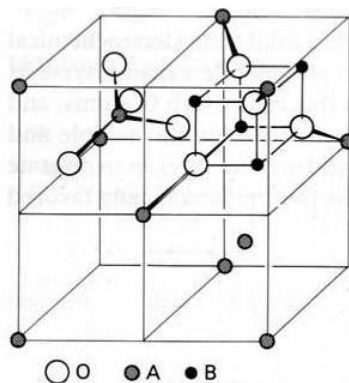


**Figura II.1:** Secuencia de los tratamientos de los hidróxidos de aluminio

Entonces, cuando se calientan los óxidos-hidróxidos de aluminio a temperatura suficientemente alta, los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada. A una temperatura de 720 K, se forma una nueva variedad cristalina llamada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

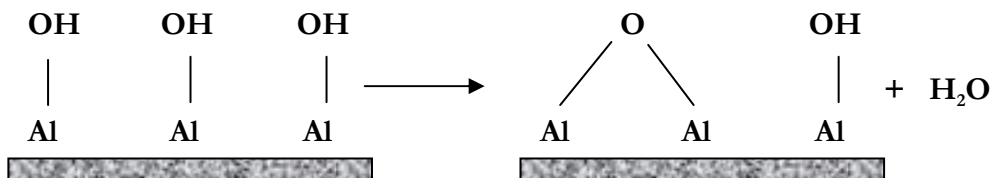


La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene una estructura de espinela con defectos (la espinela es el mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) con capas de iones de  $\text{O}^{2-}$  en un arreglo empaquetado cúbico cerrado y capas de iones de  $\text{Al}^{3+}$ , teniendo algo de coordinación tetraédrica y algo octaédrica en la red de oxígeno. Un esquema de la celda unitaria de la espinela se presenta en la **Figura II.2**. El enlace es intermedio entre el enlace iónico del  $\text{MgO}$  y el enlace covalente de  $\text{SiO}_2$ .

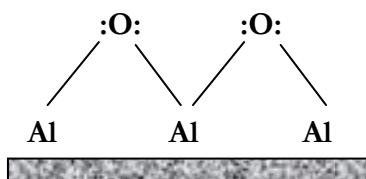


**Figura II.2:** Segmento de la celda unitaria ( $AB_2O_4$ ) de la espinela mostrando un arreglo tetraédrico de iones A y un arreglo octaédrico para los iones B.

Cuando se expone al aire, la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se cubre con moléculas de agua adsorbidas. La deshidratación a 373 - 423 K conduce a la desorción de agua, pero los grupos OH superficiales remanentes actúan como ácidos de Brønsted débiles:



Aún a temperaturas elevadas, los grupos OH adyacentes condensan liberando más  $\text{H}_2\text{O}$  y generando sitios ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+}$  expuestos así como también sitios básicos de Lewis  $\text{O}^{2-}$ :



La rigidez de la superficie permite la coexistencia de estos sitios ácidos y básicos de Lewis fuertes, que de otra manera podrían combinarse para formar inmediatamente complejos ácido - base de Lewis. Las bases y ácidos superficiales son altamente activos para reacciones catalíticas tales como la deshidratación de alcoholes y la isomerización de alquenos [Shriver y col., 1994].

Las partículas primarias de una alúmina de transición son cristalitas terminados por capas de aniones de oxígeno ( $O^{2-}$ ); para conservar la neutralidad de cargas, las superficies pueden incorporar cationes, los cuales son típicamente protones ( $H^+$ ), presentes en los grupos de  $-OH$ . Calentando la  $\gamma-Al_2O_3$  totalmente hidroxilada al vacío a temperaturas que exceden los 473 K lleva a la dehidroxilación. El grado de la dehidroxilación de la superficie puede ser regulada por la temperatura. Este proceso conduce la formación de iones  $O^{2-}$  coordinadamente insaturados y vacancias de aniones superficiales adyacentes. Si la capa superficial es una superficie (111) de caja cerrada, la vacancia del anión es de esperar que exponga otros dos iones  $Al^{3+}$  de coordinación cinco o un ión  $Al^{3+}$  de coordinación tres. Además la dehidroxilación crea ácidos de Lewis así como también sitios básicos de Lewis sobre la superficie [Gates, 1992]. La creciente perfección de la estructura cristalina de la  $\gamma-Al_2O_3$  por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento de los cristales.

En la presente Tesis uno de los soportes que se utiliza es  $\gamma-Al_2O_3$  Ketjen CK 300; los pellets tiene forma cilíndrica de 1,5 mm de diámetro.

#### **Caracterización:**

$$S_{BET} = 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$V_{\text{micro}} = 0,048 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$V_{\text{meso}} = 0,487 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$V_{\text{sm}} = 0,030 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$V_{\text{macro}} = 0,094 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

Puede observarse claramente, que el Volumen de mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ) en este material es el predominante.

### II.3-c) CARBÓN ACTIVADO

Los carbones activados tienen diferentes aplicaciones, algunas de ellas son:

- Remoción de impurezas que causan color, olor y sabor en agua potable.
- Tratamiento terciario de aguas residuales.
- Tratamiento de agua en procesos industriales.
- Tratamiento de emisiones atmosféricas.
- Purificación de aire y gases.
- Decoloración de vinos, zumos y vinagres.
- Decoloración de azúcar y caramelo.
- Mascarilla de gases.
- Eliminación olores en plantillas de zapato.
- Soporte para catalizadores.

Los tipos de carbones comúnmente utilizados como soportes de catalizadores metálicos, en las reacciones de hidrogenación, son [Anderson, 1975]:

✓ *Negro de Carbón*: posee una superficie específica entre 70 - 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y una estructura porosa poco desarrollada. Obtenidos por pirólisis de hidrocarburos tales como el gas natural o fracciones de aceites a partir del procesamiento del petróleo. Debido a la naturaleza de los materiales de partida, el contenido de ceniza de negro de carbón es muy bajo, frecuentemente por debajo del 1% (P/P) [Auer, 1998].

✓ *Carbón Vegetal*: se prepara a partir de la pirólisis de polímeros orgánicos o sintéticos a una temperatura menor de 970 K y luego es activado física o químicamente, posee un área superficial de hasta  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , su estructura de poro interna es muy extensa.

✓ *Grafito o material grafitizado*: puede ser natural o sintético, es un material cristalino, no poroso y con un área superficial expuesta de unos pocos  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ , alrededor de  $10 - 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Sin embargo, el grafito de elevada área superficial (HSAG) es fácil de conseguir a partir del material grafitizado por un proceso especial de molido. Las áreas superficiales de  $100 - 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , hacen de este grafito un material soporte interesante para catalizadores de metales preciosos [Auer, 1998].

Los carbones activados son materiales que poseen una gran superficie específica. Normalmente son materiales de origen biológico u obtenidos a partir de carbones minerales, que se han preparado por carbonización y posterior activación con gases u otros agentes químicos.

Los carbones activados químicamente son producidos por carbonización y activación simultáneas del material crudo a  $873 - 1073 \text{ K}$ . El agente de activación para este proceso, por ejemplo:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o  $\text{ZnCl}_2$ , es incorporado en el material crudo antes de comenzar con el calentamiento. De esta manera, particularmente los carbones activados a base de madera son preparados a partir del aserrín. Por otro lado, los carbones activados físicamente son fabricados a partir del material precarbonizado que es obtenido por descomposición térmica de un precursor carbonoso a  $873 - 1073 \text{ K}$  en ausencia o con admisión controlada de aire. El paso de activación es llevado a cabo generalmente en presencia de vapor y/o  $\text{CO}_2$  a  $1073 - 1373 \text{ K}$  [Auer, 1998].

Debido a su porosidad, principalmente en el rango de los microporos, tienen propiedades adsorbentes, tanto de gases como de solutos en disolución [Lopez-Ramon y col., 1999].

Los materiales carbonosos han sido usados durante décadas en catálisis heterogénea. Este tipo de soporte ha ayudado a incrementar la velocidad de reacción y la selectividad de muchas reacciones químicas. Satisfacen muchos de los requisitos deseables para un soporte ideal: inercia química, estabilidad (especialmente en ausencia de oxígeno molecular), gran superficie específica y una porosidad adecuada [Auer, 1998].

Los parámetros más importantes para la producción de un carbón y su uso como catalizador, son la porosidad y la distribución del tamaño de poro así como también su área superficial. Parámetros importantes adicionales son la resistencia al desgaste y su contenido de cenizas. Junto con la química superficial del carbón activado, estos factores poseen una fuerte influencia sobre el comportamiento de los catalizadores finales.

La estructura de los carbones activados se definió como amorfa, en contraposición con la estructura de las dos formas alotrópicas cristalinas del carbono, diamante y grafito. En realidad, se trata de una estructura micro-cristalina que, dependiendo de las condiciones de preparación, se parece en mayor o menor medida a la del grafito.

En general, un carbón activado está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales (graníticos) no están bien orientados, sino desplazados unos respecto de los otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de estructura altamente desordenada. De hecho, se produce el plegamiento de láminas hexagonales dejando huecos de muy diferente tamaño. Esta estructura permite que la superficie del sólido accesible a posibles adsorbatos sea mucho mayor.



La estructura cristalina del carbón activado se forma durante la carbonización del material de partida, por lo que su estructura final depende de éste. El proceso de activación posterior permite desarrollar más la estructura porosa del carbonizado, ya que durante este proceso se eliminan átomos de carbono.

Existen diversas formas en las que puede presentarse el carbón, como las fibras, las telas y los fieltros, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón, nanotubos [Sankaran y Viswanathan, 2006], etc. En la **Figura II.3** se muestran algunos tipos de carbón activado.



**Figura II.3:** Algunos tipos de carbón activado

La diferencia fundamental entre uno y otro tipo de carbón radica en la estructura, o arreglo de sus átomos y en los diferentes grupos superficiales.

Las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se denominan poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una *gran área superficial*, y por lo tanto, una *alta capacidad adsorbente*.

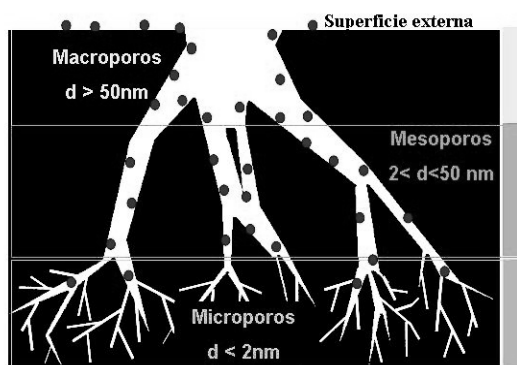
La superficie específica de un soporte tiene la importancia sobre todo porque cuanto mayor es, mayor suele ser la dispersión que presenta la especie activa soportada. Los carbones activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e incluso llegar a los  $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Los elevados valores de superficie específica se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica. En principio, se podría pensar que a mayor superficie específica mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que también deberíamos tener un mayor número de centros para adsorber el adsorbato. Sin embargo, esto no siempre es cierto, ya que hemos de tener en cuenta el posible "efecto de tamiz molecular". Dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros y por tanto no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas.

Por otro lado hay que tener en cuenta la geometría tanto del poro como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometría del "tipo rendija" y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometría cilíndrica. Esto puede denominarse "selectividad de forma".

La estructura porosa, sin embargo presenta un papel más concreto. Por un lado puede afectar a la accesibilidad de los sustratos a los sitios activos. Por ejemplo, en las

reacciones con sustratos de gran tamaño se debe evitar que el soporte presente una gran cantidad de poros estrechos (microporos), para maximizar la accesibilidad de los sustratos a la superficie del soporte. Por otro lado, si el soporte tiene propiedades de tamiz molecular, la porosidad podrá contribuir a la selectividad [Auer, 1998]. En numerosas ocasiones también ocurre que determinados compuestos se adsorben muy bien en un cierto carbón activado, mientras que la adsorción es mucho menor en otros, a pesar de poseer éstos similar textura porosa, por ejemplo, una distribución de tamaños de poros y superficie específica, muy parecida. Esto se debe al importante hecho de que una elevada superficie específica, con una buena distribución de tamaños de poros que la hagan fácilmente accesible al adsorbato, es una condición necesaria, pero no suficiente, para optimizar la preparación de un carbón activado. Siempre es necesario tener en cuenta otros factores.

Por lo tanto, la capacidad de un carbón activado para retener una sustancia determinada, no solo está dada por su área superficial, sino por la proporción de poros cuyo tamaño adecuado sea del orden de una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia.



**Figura II.4:** Clasificación de poros en un carbón.

En la **Figura II.4** se muestra una representación esquemática del sistema poroso de un carbón y la clasificación de los poros según su tamaño, donde  $d$  es la dimensión característica del poro. Los círculos representan las moléculas del adsorbato.

### ***Importancia de la química superficial de los carbones activados***

Además de la estructura porosa que pueda presentar un carbón, también es importante su química superficial. La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes en los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos, heteroátomos (normalmente O, N ó S), que dan lugar a diferentes grupos superficiales. La naturaleza química de la superficie de un carbón activado está determinada principalmente por estos heteroátomos. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales  $p$  que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones  $\pi$  afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos. Los carbones activados presentan una determinada cantidad de heteroátomos, pero ésta puede ser incrementada sometiendo al soporte a diversos tratamientos químicos.

Los heteroátomos (o grupos funcionales) unidos a la superficie de un material carbonoso presentan un carácter similar a las moléculas aromáticas con dichos grupos funcionales (moléculas a las que se asemejan), reaccionando de forma muy similar.

En general los carbones son poco activos por lo que se funcionaliza su superficie [Anderson, 1975]. De todos los grupos funcionales presentes en un carbón activado los más importantes son los que contienen oxígeno. En la **Figura II.5** se muestran, de forma esquemática, varios tipos de grupos superficiales oxigenados. Estos grupos funcionales,

que posee el carbón activado, se clasifican según sus propiedades ácido/base del siguiente modo [Figueiredo y col., 1999]:

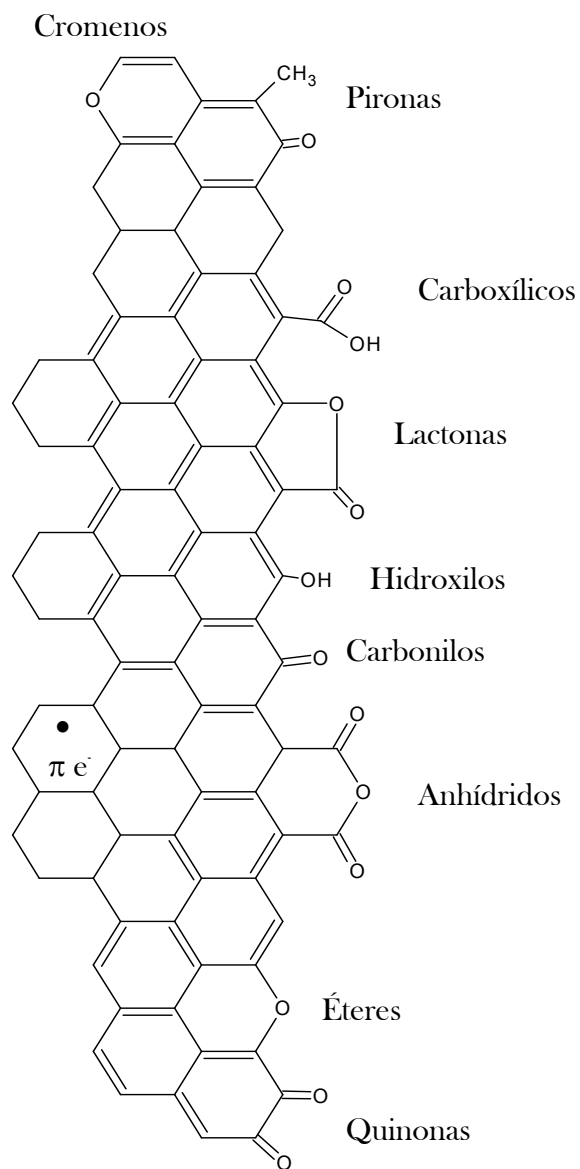
- \* **Ácidos:** carboxílicos, hidróxilos, quinonas, éteres, carbonilos, lactonas y anhídridos. Los grupos ácidos permitirán adsorber sobre la superficie de carbón, de forma selectiva, sustratos de naturaleza básica. Los grupos carboxílicos le otorgan al soporte la propiedad de intercambio iónico, de manera que es posible adsorber electrostáticamente adsorbatos catiónicos.
  
- \* **Básicos:** cromenos y pironas. Menos conocidos y estudiados. Favorecen la interacción con adsorbatos de naturaleza ácida.

La mayoría de estos grupos son oxigenados, debido a la tendencia de los carbones a oxidarse incluso a temperatura ambiente.

Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como así también de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa.

Debido a que los grupos superficiales presentes en un carbón permiten adsorber específicamente determinados sustratos, con interacciones más fuertes que la adsorción física, estos grupos pueden tener también una influencia en la dispersión de la especie activa. Si, por ejemplo, se trata de un catión, este puede ser intercambiado por un protón del grupo carboxílico. La química superficial también permite modificar la afinidad química del material carbonoso y transformar un material básicamente apolar en otro con

mayor afinidad por moléculas polares [Román-Matínez y col., 1993]. Por otro lado, los carbones activados muestran una afinidad considerable por compuestos orgánicos.



**Figura II.5:** Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón.

Optimizar la textura porosa y la química superficial de un carbón activo no siempre es una tarea sencilla, sobre todo teniendo en cuenta que ambas pueden estar interrelacionadas. Un aumento en el contenido de grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se pueden bloquear parte de los microporos lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, generalmente es necesario llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y la química superficial de un carbón [Díaz Auñón, 2006].

La dureza o resistencia a la abrasión es una propiedad muy importante en los carbones activados que se van a utilizar en forma de gránulos, ya que la falta de ésta provoca erosión y rompimientos durante el transporte y el uso, además esta propiedad es muy importante durante la reacción, ya que un factor como es la agitación, podría afectar el tamaño de las partículas del soporte.

Un punto muy importante para el uso económico de catalizadores de metales preciosos, especialmente a elevadas concentraciones metálicas, es el refinamiento y reciclamiento del metal. Este procedimiento se simplifica con el uso del carbón como soporte, material que puede ser quemado, llevándolo a cenizas altamente concentradas que permiten un recupero económico de los materiales preciosos. Esta tecnología es también muy efectiva desde un punto de vista ecológico, dado que no produce grandes cantidades de desperdicios sólidos [Auer, 1998].

Los metales preciosos sobre catalizadores de carbón son principalmente utilizados en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación u oxidación en fase líquida en el área

de la química fina. A menudo estos procesos son conducidos en reactores de tanque agitados operados en forma discontinua.

La reacción de hidrogenación de la presente tesis fue llevada a cabo con metales soportados sobre dos variedades de carbones activados comerciales, provistos por Norit: GF-45 y CNR-115, los cuales se describen a continuación:

➤ **GF - 45**

El GF-45 es un carbón activado químicamente con  $H_3PO_4$ , pelletizado, y producido a partir de una fuente renovable de material virgen. Presenta una elevada superficie específica (mayor de  $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), con una importante cantidad de grupos oxigenados superficiales y un contenido de fósforo residual. Posee un gran volumen de todo tipo de poros.

Se demostró que en este carbón la presencia de heteroátomos como O, N ó S, no afecta a la actividad catalítica. Sin embargo, existe un efecto importante de la porosidad, habiendo una relación directa entre el volumen de poros y la actividad catalítica [Díaz Auñón, 2006].

**Caracterización:**

$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = 1718$	$\mu\text{mol CO/g} = 461,98$
$V_{\text{micro}} = 0,345 \text{ mL g}^{-1}$	$\mu\text{mol CO}_2/\text{g} = 438,24$
$V_{\text{sm}} = 0,498 \text{ mL g}^{-1}$	pH = 5,86
$V_{\text{meso}} = 0,449 \text{ mL g}^{-1}$	% Cenizas = 5,50
$V_{\text{macro}} = 0,400 \text{ mL g}^{-1}$	% S = 0,00
$V_{\text{total poros}} = 1,692 \text{ mL g}^{-1}$	



En este material carbonoso, puede observarse por su caracterización que tiene un amplio rango de poros, es decir, posee una distribución homogénea de poro; siendo el más abundante el volumen de supermicroporo.

➤ **CNR-115**

El CNR 115 es un carbón activado, pelletizado, y también es preparado por activación química con  $H_3PO_4$ . Este carbón presenta una elevada superficie específica, posee una alta actividad y grado de densidad medio. Posee buena resistencia de abrasión mecánica y es de excelente durabilidad.

**Caracterización** [Salvador y col., 2005; Ríos y col., 2007; Martin-Gullon y col., 2004]:

$$S_{BET} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = 1970$$

$$\text{pH} = 5 - 8$$

$$V_{\text{micro}} = 0,738 \text{ mL g}^{-1}$$

$$D^{ap} = 320 \text{ kg m}^{-3} \text{ (densidad aparente)}$$

$$V_{\text{meso}} = 0,273 \text{ mL g}^{-1}$$

$$\% \text{ Cenizas} = 5,50$$

$$V_{\text{total poros}} = 1.011 \text{ mL g}^{-1}$$

$$\text{Diámetro poro: } 1,79 \text{ nm}$$

$$\mu\text{mol CO/g} = 4326$$

$$\mu\text{mol CO}_2/\text{g} = 872$$

CNR 115 presenta una isoterma Tipo I, correspondiente a los carbones microporosos. Este carbón exhibe una elevada área superficial y un alto volumen total de poro. La cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados que posee este carbón, fue determinada por TPD [Ríos y col., 2007] a través de la desorción de CO y CO<sub>2</sub>. Para este carbón estos autores [Ríos y col., 2007] observaron la presencia de grupos lactosas y anhídrido carboxílicos y algunas especies carbonatos en un rango de temperaturas de 586 a 955 K, asignadas a las diferentes temperaturas de desorción de CO<sub>2</sub>. Se debe destacar la mayor cantidad de CO desorbido, lo cual ha sido atribuido a la descomposición de grupos

fenol, éter y carbonil/quinona, en un rango de elevadas temperaturas (985 - 1227 K). Estos autores han observado también que un tratamiento de calor en atmósfera de hidrógeno a elevadas temperaturas (973 K), disminuye estas magnitudes, modificando así la superficie de este carbón, así como también disminuyen los volúmenes de poro y área superficial.

## CAPITULO III: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

### III.1) INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de un buen método de preparación de catalizadores es lograr una buena distribución de la fase activa (el metal) de la forma más eficiente sobre la superficie del soporte. Esto ejerce una gran influencia sobre la dispersión y de esta manera sobre las propiedades finales del producto. Existe una gran cantidad de métodos, dependiendo de la naturaleza de los componentes activos y de las características del soporte, para la preparación de catalizadores: impregnación o intercambio iónico, precipitación y co-precipitación, adsorción, descomposición o reacción de compuestos organometálicos con grupos funcionales en la superficie del soporte; y, en cada caso particular, se deben tener en cuenta múltiples factores a fin de llegar al producto deseado. Las condiciones de impregnación son parámetros muy importantes a tener en cuenta y deben controlarse durante la preparación de un catalizador para que éste sea eficiente y reproducible.

El método *Impregnación por humedad incipiente* [Schoenmaker-Stol. y col., 1987; Betancourt y col., 1998; Bossi y col., 1979; Mieth y Schwarz., 1989] presenta una serie de características que lo hacen aplicable a la mayoría de los catalizadores preparados:

**Ventajas:** es una técnica muy simple, posee un costo relativamente bajo y las cargas de metal obtenidas son reproducibles.

**Desventaja:** las cargas metálicas son limitadas por la solubilidad del compuesto metálico, pero esto puede superarse con múltiples pasos de impregnación o impregnaciones sucesivas.

Más concretamente, la preparación de los catalizadores metálicos contempla una serie de pasos:

1) Evacuación del soporte poroso, de manera de limpiar su superficie, pero sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades físico - químicas. La calcinación previa de la alúmina es un paso muy importante a la hora de preparar los catalizadores, ya que al calentar el óxido de aluminio hidratado a temperaturas superiores a 423 K, en la superficie se llevan a cabo reacciones de deshidratación, originando la formación de sitios ácidos de Lewis a los que se unen las partículas metálicas.

Por el contrario, los carbones no pueden someterse a este tratamiento de calcinación ya que se destruirían los grupos superficiales.

2) En un segundo paso, el soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución desaparece debido a la adsorción del soporte se denomina "*impregnación por humedad incipiente*". En el caso que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, se elimina el disolvente por evaporación o bien se separa la solución sobrante.

3) Secado, por sistemas convenientes. Es un tratamiento térmico suave en el rango de temperaturas de 350 a 500 K. Su objetivo es remover el solvente usado en la etapa de deposición del precursor. Un secado lento se puede lograr en estufas de secado; un secado medianamente veloz en secadores de lecho fluidizado; y un secado rápido por un proceso de secado spray [Ertl y col., 1997].

4) Descomposición: es la etapa de calcinación. Constituye un tratamiento a temperaturas medianamente elevadas con el objetivo de descomponer el compuesto

precursor [Ertl y col., 1997]. En la mayoría de los casos la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente, lo que se logra por un tratamiento térmico adecuado. La calcinación se lleva a cabo en atmósfera oxidante, y suceden las siguientes transformaciones:

- i. Descomposición del precursor y formación de una especie oxidada.
- ii. Reacción del óxido formado con el soporte.
- iii. Sinterización del precursor o de las especies oxidadas formadas

La calcinación afecta parámetros tales como reducibilidad del metal, dispersión y distribución del metal en el producto final.

La calcinación afecta la reducibilidad sólo en el caso en que, debido a tratamientos de altas temperaturas, se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido metálico formado y el soporte. Aunque una disminución en la facilidad de reducción puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor en la calcinación para lograr alta dispersión del metal en el catalizador final.

5) Activación y estabilización. En esta etapa los tratamientos son específicos de cada catalizador. En general consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metal (átomos metálicos, clusters de metal pequeños) [Ertl y col., 1997].

En ciertos casos, durante la preparación de los catalizadores se quiere producir materiales donde la fase metálica activa esté uniformemente distribuida en toda la partícula del pellet. Los catalizadores impregnados de manera uniforme son usados preferentemente cuando las limitaciones de transferencia de masa durante la reacción catalítica no son esperadas. La sinterización de los cristales del metal debe ser minimizada

en estos catalizadores, para ello deben evitarse altas concentraciones locales del metal, deben usarse generalmente contenidos no mayores al 5 % en peso [Auer y col., 1998]. Aunque la fase activa puede redistribuirse durante la etapa de reducción, en general la distribución del metal es determinada por el perfil de concentración del compuesto precursor dentro del pellet del catalizador.

Una distribución no uniforme de la fase activa sobre el soporte, se origina durante la etapa de impregnación o en la redistribución durante la etapa de secado o en ambas, dependiendo de la fuerza de adsorción del compuesto a adsorber en la superficie del soporte.

Cuando un soporte poroso se pone en contacto con una solución que contiene el precursor metálico, ésta se extiende rápidamente en el sistema de poros debido a las fuerzas capilares. El equilibrio entre la fase adsorbida y la fase soluto es determinado por la isoterma de adsorción y por consiguiente deben considerarse dos casos límites:

**Caso 1:** hay una débil interacción entre el compuesto metálico y el soporte.

En este caso las cantidades del compuesto adsorbido comparadas con las del compuesto disuelto son pequeñas y se obtiene un perfil de concentración uniforme en todo el poro del pellet durante la etapa de impregnación. Dado que el compuesto es solo débilmente adsorbido o permanece en solución dentro del poro, la redistribución durante el proceso de secado depende del tipo de sistema de poro y de la velocidad del proceso de secado. La fase activa es acumulada en el cluster del pellet o en la superficie externa [Ertl y col., 1997].

*Caso 2:* Existe una fuerte interacción entre el compuesto metálico y el soporte. Por ello la mayor parte de los compuestos se adsorben cerca de la boca del poro y se desarrolla una gran gradiente de concentración dentro del poro del pellet.

Debido a la fuerte interacción precursor-soporte, la redistribución durante la etapa de secado es improbable y la distribución final de la fase activa es principalmente determinada en la etapa de impregnación.

Los catalizadores obtenidos de esta manera suelen denominarse de tipo *egg-shell*, debido a que la distribución del metal es localizado en la periferia externa de las partículas del soporte. Tal distribución es usada cuando ocurren restricciones difusionales dentro de la estructura del poro. Por otro lado, el envenenamiento del catalizador puede ser rápido debido a que la superficie del metal se encuentra más expuesta y su acceso es fácil tanto para el sustrato como para el veneno [Auer y col., 1998].

Las interacciones entre el compuesto metálico y la superficie del soporte son controladas por:

- i.* El tipo de soporte y el estado de su superficie: número de grupos funcionales, tipo y grado de su acidez y/o basicidad.
- ii.* La solución de impregnación: pH, solvente, concentración del compuesto metálico y la presencia de iones que compiten.

Para un dado soporte, el equilibrio y fuerza de interacción de ambos procesos son determinados por el pH de la solución de impregnación (con el aumento del pH se incrementa la captación de cationes y la de aniones decrece) y de la afinidad del grupo funcional hacia el ión particular.

### III.2) PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

- *Soportes utilizados*

Como se mencionó en el capítulo anterior, los soportes utilizados fueron:

- ✓  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  CK 300 (Ketjen)
- ✓ Carbón activado pelletizado GF-45 (Norit)
- ✓ Carbón activado pelletizado CNR-115 (Norit)

- *Tratamientos Térmicos de los Soportes*

*Calcinación:* La alúmina fue calcinada antes de la impregnación y se realizó en mufla durante 3 h a 823 K. Los soportes carbonosos (CNR-115 y GF-45) sólo recibieron un tratamiento de secado en estufa a 373 K durante 3 h, previo a su impregnación.

*Determinación del volumen de mojado:* es determinado para calcular la cantidad necesaria de solución que debe agregarse al soporte para mojar la superficie del mismo sin que quede líquido en exceso ni en defecto, y así lograr una eficiente impregnación por humedad incipiente. Para ello se pesa 1 g de soporte en un vaso de precipitado y se agrega gota a gota agua destilada hasta que en la superficie del sólido se observe la saturación. Los valores encontrados fueron:

- »  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 0,70 mL. g<sup>-1</sup>
- » GF-45: 0,60 mL. g<sup>-1</sup>
- » CNR-115: 0,65 mL. g<sup>-1</sup>



**PREPARACIÓN CATALIZADORES MONOMETÁLICOS:**

- *Preparación de las soluciones de impregnación*

Las sales precursoras que se utilizaron para la preparación de los catalizadores fueron: PdCl<sub>2</sub> (Aldrich, cat. N° 20.588-5), Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fluka, cat. N° 76070), RuCl<sub>3</sub> (Stream Chemicals, cat. N 44-5880), NiCl<sub>2</sub>. (Merk, cat. N° 806722)

Las soluciones fueron preparadas pesando las sales correspondientes y llevando a volumen con agua destilada. Las mismas requirieron alcanzar un valor de pH que favorezca la adsorción de los metales sobre los soportes (pH=1), para ello se agregó ácido clorhídrico a las sales que contenían cloruros como anión, y ácido nítrico a las que contenían nitrato como anión.

Las concentraciones que permitieron obtener el porcentaje deseado de metal sobre la superficie del sólido fueron calculadas teniendo en cuenta el volumen de mojado del soporte. Los catalizadores de paladio, utilizando cloruro de paladio como precursor, fueron preparados al 5; 3; 1 y 0,4 % (p/p) de metal sobre el soporte correspondiente. Cuando se utilizó nitrato de paladio como sal precursora, las concentraciones finales fueron de 0,4 % (p/p) de metal sobre el soporte. Para los catalizadores de rutenio, se prepararon soluciones de cloruro de rutenio a una concentración tal de manera de obtener 5 y 0,4 % (p/p) de metal sobre el soporte. Por último, los catalizadores de níquel fueron preparados al 0,4 % (p/p) de metal sobre el soporte. En la **Tabla III.1** se resumen en detalle los catalizadores: soporte utilizado, sal precursora y concentración de metal sobre el soporte en el catalizador final.

- *Impregnación de los soportes*

Se pesó una cierta cantidad de soporte en erlenmeyer que fue impregnada con la solución correspondiente al catalizador deseado, teniendo en cuenta el volumen de

mojado. Se agitó durante 15 min. y luego cada 5 min. hasta completar 1 h.

$$Masa_{\text{soporte}}(g) \times VolumenMojado(mL.g^{-1}) = (mL)solución$$

- *Tratamientos Térmicos de los catalizadores*

*Secado:* los catalizadores fueron secados por 24 hs a temperatura ambiente y luego por 24 hs en estufa a 373 K.

*Calcinación:* sólo los catalizadores soportados sobre alúmina tuvieron este tratamiento. Los catalizadores monometálicos fueron calcinados en mufla durante 3 hs a 873 K, para la descomposición de las sales cloruros y nitratos en óxidos metálicos. Los soportes carbonosos quedarían reducidos a cenizas a temperaturas tan elevadas.

*Reducción:* en esta etapa se transforman los diferentes óxidos superficiales en especies metálicas adsorbidas. La misma se realiza en un reactor tubular de cuarzo con entrada central para termocupla, en corriente de H<sub>2</sub> con un flujo de 25 mL.min<sup>-1</sup> a dos temperaturas: 573 y 373 K durante 1 h para el estudio del efecto de la temperatura de pretratamiento sobre la actividad y selectividad catalíticas, en el caso de los catalizadores monometálicos.

### **PREPARACIÓN CATALIZADORES BIMETÁLICOS:**

- *Preparación de las soluciones de impregnación*

Las sales precursoras que se utilizaron para la preparación de los catalizadores fueron: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fluka, cat. N° 76070), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fluka, cat. N° 72253), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12WO<sub>3</sub> (Fluka, cat. N° 79690), para preparar catalizadores de Pd-Ni y Pd-W soportados sobre alúmina.

De la misma manera que los catalizadores monometálicos, las soluciones fueron preparadas pesando las sales correspondientes y llevando a volumen con agua destilada. Para alcanzar el valor de  $\text{pH}=1$  que mejore la adsorción, se agregó ácido nítrico a las soluciones, excepto para la solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ , a la cual no se agregó el ácido.

Las concentraciones que permitieron obtener el porcentaje deseado de metal sobre la superficie del sólido fueron calculadas teniendo en cuenta el volumen de mojado del soporte.

- *Impregnación de los soportes y Tratamientos Térmicos de los catalizadores*

La alúmina utilizada como soporte fue impregnada, en primer lugar y para ambos catalizadores, con la solución de nitrato de paladio obteniendo una concentración final de 0,4% (P/p) de Pd sobre el soporte. Se agitó durante 15 min. y luego cada 5 min. hasta completar 1 h. Se realizó el *Secado* a temperatura ambiente por 24 hs y otras 24 hs en estufa a 373 K; luego fue calcinado en aire a 873 K durante 3 h.

Para realizar la impregnación sucesiva con el segundo metal, se determinó nuevamente el volumen de mojado.

→  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-Ni}_{(x\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ : se tomó una porción del catalizador monometálico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado, se dividió en dos proporciones y se impregnó con solución de nitrato de níquel de manera de obtener en cada una de las fracciones:  $x = 0,5$  y 1% (P/p) de Ni sobre cada catalizador final preparado. Nuevamente, se realizó el mismo procedimiento de secado como en todos los catalizadores, luego fueron *Calcina*dos a 623 K por 3 h y estos catalizadores bimetalicos fueron reducidos en corriente de hidrógeno con un flujo de 25 mL.min<sup>-1</sup> a 673 K por 1 h.

→  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ : otra porción del catalizador monometálico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

preparado con nitrato de paladio como precursor, se impregnó con solución de ácido fosfotúngstico ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ ) de manera de obtener una relación  $\text{W/Pd} = 6$  sobre el catalizador final. El procedimiento de secado fue el mismo que el mencionado para todos los catalizadores, luego fue *Calcinado* a 823 K por 3 h y este catalizador bimetalico fue reducido en corriente de hidrógeno con un flujo de  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  a tres temperaturas diferentes durante una hora: 393, 573 y 773 K por 1 h.

La **Tabla III.1** presenta las sales precursoras usadas en la impregnación de cada soporte. También se mencionan los tratamientos posteriores de calcinación y reducción que fueron llevados a cabo para cada catalizador.

### III.3) CATALIZADOR DE LINDLAR: su preparación

Si bien el catalizador de *Lindlar* es adquirido comercialmente (Aldrich, cat. N° 20573-7), es importante tener en cuenta la preparación del mismo. Este catalizador, como se ha mencionado anteriormente, se compone de paladio soportado sobre carbonato de calcio, envenenado con acetato de plomo.

Cloruro de paladio (1,48 g) y ácido clorhídrico al 36 % (3,6 mL) son colocados en un erlenmeyer y llevados a 303 K aproximadamente hasta que el cloruro de paladio es disuelto. Luego, se agregan 45 mL de agua destilada a la solución de ácido cloropaládico. El pH de la solución es llevado a 4.0 - 4.5 con adición lenta de una solución acuosa de hidróxido de sodio 3M. La solución obtenida es diluida hasta 100 mL aproximadamente y colocada en una ampolla de vidrio de tres bocas de 200 - 250 mL equipada con agitador mecánico y un termómetro. Así, se adicionan 18 g de carbonato de calcio precipitado. La suspensión bien agitada es calentada a 348 - 358 K y ayuda a esta temperatura a que todo el paladio precipite, como lo indica la pérdida de color de la solución; esto toma alrededor

de 15 min. Con la mezcla aún a 348 - 358 K, se agrega una solución de formiato de sodio (alrededor de 0,7 M, 6,0 mL) con agitación rápida. Durante la adición, se libera CO<sub>2</sub> y el catalizador se torna de marrón a gris. Se agrega nuevamente solución de formiato de sodio (4,5 mL) y la reducción es completada por agitación de la mezcla a 348 - 358 K durante 40 min. El catalizador es separado en un embudo Buchner y lavado con 8 porciones de 65 mL de agua. Luego, el catalizador húmedo es colocado en un matraz de vidrio de 200 - 250 mL equipado como se describió. 60 mL de agua y 18 mL de una solución de acetato de plomo al 7,7 % son adicionados al mismo. El líquido obtenido es agitado y calentado a 348 - 358 K por 45 min. El catalizador es separado, lavado con 4 porciones de 50 mL de agua y luego secado en un horno a 333 - 343 K. El catalizador seco, un polvo gris oscuro, pesa 19 - 19,5 g (4,55-4,67 % Pd) [Nishimura, 2001].

Como se mencionó en capítulos anteriores, este catalizador fue descubierto por Lindlar en 1952 y usó una pequeña cantidad de quinoleína para la hidrogenación selectiva de un alquino conjugado a un dieno conjugado en la síntesis de un intermediario principal de la vitamina A. En su procedimiento original, el óxido o hidróxido de paladio sobre el carbonato de calcio fue reducido al metal con hidrógeno. Surge luego, que el método mejorado utiliza formiato de sodio como un agente reductor como se describió en el párrafo anterior y se obtiene así un catalizador con el metal más uniformemente disperso sobre el soporte, como acusó el color del catalizador resultante. El catalizador de Lindlar probó ser altamente selectivo para la hidrogenación de alquinos.





## **CAPITULO IV: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

### **IV.1) INTRODUCCIÓN**

Los catalizadores preparados, como se describió en el capítulo anterior, fueron caracterizados a través de las siguientes técnicas:

- × Análisis Químicos
- × Quimisorción de Gases
- × Reducción a Temperatura Programada (RTP)
- × Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

### **IV.2) DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METALICO POR ANALISIS QUÍMICOS**

#### *Tratamiento del catalizador sólido*

Los catalizadores soportados sobre alúmina son digeridos de manera de tener el metal en solución y permitir su posterior cuantificación espectrofotométricamente. Para ello se pesan aproximadamente 100 mg de catalizador molido a polvo y se agrega H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dil.), se coloca sobre plancha calefactora bajo campana hasta disolución total del catalizador.

Los catalizadores soportados sobre carbón son quemados en mufla a una temperatura de 873 K, aproximadamente. Se realiza luego la digestión sobre plancha calefactora y bajo campana con HCl (conc.), luego de solubilizado se lleva a volumen y se toma la alícuota correspondiente para la determinación.



## **RUTENIO**

La técnica utilizada es sencilla y de bajo costo, no posee riesgos para el laboratorista y, además, el reactivo colorimétrico ha sido elegido entre seis posibles reactivos que desarrollan complejos coloreados con el Ru, factibles de medirse espectrofotométricamente de acuerdo al trabajo de Knight y col. [1957].

La tiourea y sus derivados forman complejos intensamente coloreados con un gran número de elementos. El complejo coloreado de Ru con difeniltiourea (DPTU) es extraíble con cloroformo y puede utilizarse para determinaciones espectrofotométricas.

### ***Análisis espectrofotométrico***

Distintas alícuotas, por duplicado, de la solución patrón de concentración 10 ppm de Ru se colocaron en matraces de 50 ml de capacidad, se agregaron 20 ml de HCl 5 N y 1 mL de solución de DPTU saturada en metanol. Posteriormente se enrasaron los matraces con HCl 5 N. Se llevaron a un baño de María de 353 K durante 30 min y se enfriaron en un baño de agua fría. Las muestras de los catalizadores digeridos fueron tratados de la misma manera.

El complejo formado se extrajo dos veces con porciones de 10 mL de cloroformo agitando vigorosamente durante 1 min. Finalmente se leyó la absorbancia del complejo en el espectrofotómetro UV-VIS 200-1100 nm (Metrolab 1700), a una longitud de onda de 650 nm, con cubeta de 30 mm de paso contra blanco de cloroformo.

## **PALADIO**

### ***Determinación de Pd por valoración:***

El paladio, contenido en los catalizadores soportados sobre carbón, se determina en solución ácida por valoración inversa con solución de nitrato de torio [Merck 1975].

*Técnica operatoria:*

La solución ácida, que contiene hasta 50 mg de paladio, se mezcla con 10 mL de solución de Tipriplex III, y se ajusta luego con acetato amónico a  $\text{pH} = 3$  aproximadamente. Se añaden unos 100 mg de naranja de xilenol indicador, y se valora con solución de nitrato de torio 0,1 M hasta cambio de color a rojo. Debe tenerse en cuenta la relación: 1 mL de Titriplex III 0,1 M = 10,64 mg de Pd.

*Determinación espectrofotométrica de Pd en catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 1,5-Difenilcarbazona*

Dado que el aluminio interfiere en la determinación, se ha buscado una técnica que permite, una vez solubilizado el catalizador, determinar paladio selectivamente haciendo una extracción en fase orgánica formando un complejo específico del paladio.

El paladio (II) reacciona con 1,5-difenilcarbazona (DPCO) para formar un complejo rojo violáceo, el cual es medido en espectrofotómetro a una longitud de onda de 620 nm y cubeta de 10 mm [Mudakavi y Kamakrishna, 1979].

*Procedimiento*

Los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente molidos y pesados, son colocados en estufa por 3 h a 393 K y luego digeridos en plancha calefactora con 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1. Cuando las muestras están totalmente solubilizadas, se les agrega 5 mL de HCl (conc.) y 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (100 vol.). Se llevan a matraz de 50 mL y se enrasan con agua destilada.

Se toman alícuotas que contengan entre 1 - 10  $\mu\text{g}$  de Pd y se colocan en vasos de precipitado de 50 mL de capacidad, se adicionan 5 mL de buffer  $\text{pH} = 3,5$  y 20 mL de agua destilada; corregir con pHmetro a  $\text{pH} = 2$  con HCl (dil.).

Trasvasar a ampolla de decantación, agregar mezclando 4 mL de DPCO, dejar reposar 10 min. Extraer con 15 mL de metil isobutil cetona (MIC) agitando vigorosamente durante 1 min. y dejar reposar 20 min. para luego extraer la capa orgánica que se leerá en cubeta de 10 mm a 620 nm en espectrofotómetro contra blanco de reactivos.

Con igual procedimiento se prepara una curva de calibrado con patrones de Pd, colocando 0, 1, 2 y 3 mL de solución patrón de Pd de aproximadamente 3 ppm. Se trabaja por triplicado, tanto con patrones como con las muestras.

Con los datos obtenidos se traza la curva de calibrado, la cual se repetirá para cada determinación de Pd.

## **NIQUEL**

### ***Determinación espectrofotométrica - Método dimetilglioxima***

La dimetilglioxima forma con el níquel un complejo coloreado que es ligeramente soluble en agua. La reacción puede hacerse específica seleccionando apropiadas condiciones de análisis. Para enmascarar otros metales se usa el ácido tartárico o ácido cítrico [Kenigsburg y Stone, 1955].

#### ***Procedimiento***

Una alícuota de las soluciones neutras o ligeramente ácidas obtenidas luego de las digestiones de los catalizadores es llevada a 20 mL con agua destilada, en matraz de 50 mL se acidifica con 0,5 mL de HCl 25 % (v/v) y se trata con gotas de agua de bromo hasta que se note color amarillo tenue (~1 mL). Luego de 10 min. se elimina el exceso de bromo con solución de amoníaco al 25 % (v/v) (~1 mL).

Se trata con 1 mL de ácido cítrico 40 % (p/v), 1 mL de NH<sub>3</sub> 25 % (v/v), y 1 mL de reactivo dimetilglioxima al 1% (p/v) en alcohol etílico al 95 % (v/v) y se permite que desarrolle color durante 15 min. Se enrasa con agua destilada a 50 mL y se mide de inmediato en espectrofotómetro a  $\lambda = 450$  nm y usando cubeta de 50 mm contra blanco de reactivos. El patrón usado para la curva de calibrado tiene una concentración de 4,67  $\mu\text{g. mL}^{-1}$ .

### **BIMETALICOS**

Los catalizadores bimetálicos de Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fueron determinados según las técnicas detalladas anteriormente. Como los mismos fueron soportados sobre alúmina, el Pd es determinado espectro-fotométricamente con 1,5-Difenilcarbazona. El Ni se determinó de la misma manera que para los catalizadores monometálicos por el método dimetilglioxima, y el tungsteno se determinó según el siguiente procedimiento [Freund y col., 1951]:

#### **Método del cloruro estannoso**

Las muestras de catalizador molido y pesado con exactitud son calcinadas para asegurar que el W esté como WO<sub>3</sub> (amarillo). Luego se tratan en bomba digestora con 10 mL de NaOH 1 N sobre plancha calefactora de 8 a 12 h. Se enfrían y llevan a volumen.

Sobre alícuotas de esta solución se agrega agua destilada hasta 15 mL, 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.) y se deja enfriar. Luego se adicionan 20 mL de HCl (conc.), 5 mL de SnCl<sub>2</sub> 2 M para lograr la reducción de W<sup>+6</sup> a W<sup>+5</sup> y se lleva a baño maría hirviente durante 5 min. para lograr una reducción rápida. De inmediato se enfría 3 min. en baño con hielo y agua (283-288 K) (choque térmico). Por último se agregan 10 mL KSCN 20 % (p/v) para formar

el complejo y se enrasa a 100 mL. El color que desarrolla es verde. Luego de 15 min. se lee en espectrofotómetro a  $\lambda = 400$  nm en celda de 30 mm contra blanco de reactivos.

El patrón de W ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) es preparado a partir de un patrón de AAS (determinado por espectroscopía de absorción atómica) en  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 2 % (v/v). Como el aluminio interfiere cuando se encuentra en proporciones mayores al 10 %, se adiciona a la curva de calibrado la misma cantidad de aluminio que contiene la muestra.

### IV.3) QUIMISORCIÓN DE GASES

Esta técnica es utilizada para determinar el área superficial activa, la dispersión metálica sobre el soporte y el tamaño de partícula promedio. Es una de las técnicas más confiables y de menos sofisticación.

El método consiste en medir el volumen de un gas reactivo que es aplicado en dosis sobre la muestra y es adsorbido por la misma. La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente de monocapa. Para poder realizar una quimisorción de gases a una superficie metálica, el metal debe tener orbitales  $d$  vacantes, los cuales pueden aceptar electrones de los reactivos. Sin embargo, cuando el número de orbitales  $d$  vacantes es grande los gases son fuertemente quimisorbidos y su remoción resulta por lo tanto dificultosa. En metales que no contengan orbitales  $d$  vacantes, no podrá ocurrir la quimisorción.

El gas reacciona con cada sitio activo hasta que todos los sitios han reaccionado. Una vez que los sitios activos han reaccionado completamente, el volumen de gas inyectado discretamente eluye de la muestra. La cantidad quimisorbida es la diferencia entre la cantidad total de gas reactivo inyectado y la cantidad que eluye de la muestra. La

cantidad de cada pulso es determinado por el volumen del loop en una válvula controlada automáticamente.

El cubrimiento de la monocapa se determina a partir del gráfico de la isoterma de absorción, extrapolado a cero de presión. Se requiere una estequiometría simple para relacionar el número de moléculas de gas adsorbido con el número de átomos superficiales. Se realiza con H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o CO, que se unen formando enlaces con los metales. En el caso particular de la quimisorción de H<sub>2</sub> se hace circular una cantidad conocida de este gas sobre la superficie del catalizador para que el H<sub>2</sub> se enlace con el metal. Sabiendo la relación estequiometría H/M y conociendo la cantidad de H<sub>2</sub> que se hace circular se puede calcular la dispersión del catalizador.

La dispersión metálica se determinó por quimisorción de H<sub>2</sub> a 373 K por el método volumétrico estático, en un equipo Micromeritics Accusorb 2100E, sobre una muestra de 0,2-0,3 g que incluyó, previa reducción en el laboratorio, una reducción in situ a 673 K por 1 h a 1,33.10<sup>4</sup> Pa en H<sub>2</sub> y un posterior desgasado a la misma temperatura. Se registró la isoterma de quimisorción total de H<sub>2</sub> midiendo las presiones de equilibrio en el rango comprendido entre 5,33.10<sup>3</sup> - 1,59.10<sup>4</sup> Pa y se calcula la dispersión de la siguiente manera:

**Dispersión:**

$$D = \frac{MA_{Me} \times \text{esteq} \times A}{B_M} \times 100$$

$MA_{Me}$ : masa atómica del Metal

$A$ : Hidrógeno irreversiblemente adsorbido [moles H<sub>2</sub>.(g<sub>catalizador</sub>)<sup>-1</sup>]

$B_M$ : concentración de metal, [g<sub>Me</sub>.(g<sub>soporte</sub>)<sup>-1</sup>]

$\text{Esteq}$ : relación H(át)/M(at)

Las relaciones estequiométricas adoptadas de acuerdo a datos bibliográficos: H(át)/Ru(át) = 1/1 [Knigh S y col., 1957; Taylor, 1975; Lu K. y Tatarchuk, 1987; Milone y col., 1996; Betancourt y col., 1998; Guerrero-Ruiz y col., 1998; Kowalczyk y col., 1999; Jacobsen y col., 2000; Zhang y col., 2004; Okal y col., 2007]; H(át)/Pd(át) = 1/1 [Aben, 1968; Masayoshi y col., 1980; Prelazzi y col., 1999; Roma y col., 2000; Wang y col., 2002]; H(át)/Ni(át) = 1/1 [Quincoces y col., 2001; Pompeo y col., 2007].

Se puede determinar la relación entre el porcentaje de metal expuesto y el tamaño de las partículas, a través de la dispersión calculando el diámetro de partícula. Para ello generalmente se consideran a las partículas como esferas. Entonces, para una esfera se tiene:

- Volumen:  $V = \frac{\pi \cdot d^3}{6}$  ;  $d$ : diámetro de la esfera
- Área superficial:  $A = \pi \cdot d^2$
- Volumen / Área superficial:  $\frac{V}{A} = \frac{d}{6}$
- Área superficial de 1 átomo o sección transversal:  $\sigma$
- Área superficial específica por gramo de metal:  $A = \sigma \cdot D$
- Volumen específico por gramo de metal:  $V = 1/\rho$  ;  $\rho$ : densidad específica

Dividiendo el volumen específico por su área superficial, se tiene:

$$\frac{V}{A} = \frac{1}{\sigma \cdot \rho \cdot D}$$

Así se llega al diámetro promedio de partícula:  $\bar{d} = \frac{6}{\sigma \cdot \rho \cdot D}$

	Níquel	Paladio	Rutenio
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	8,9	12	12,37
$\sigma$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> metal)	667	432	456
$\bar{d}$ (nm)	1,01 / D	1,16 / D	1,06 / D

#### IV.4) REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

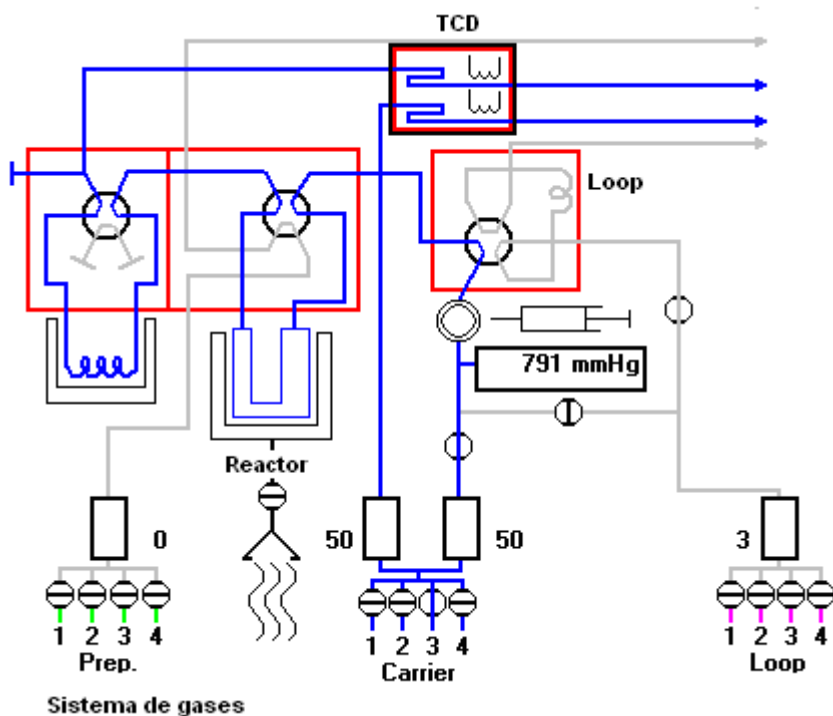
La técnica de RTP permite el estudio de la reducibilidad de las especies adsorbidas en un catalizador sólido y refleja la reducción cinética del sistema en estudio. Los resultados se verán influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, tales como la naturaleza del medio reductor, preacondicionamiento de la muestra y velocidad de calentamiento. Sin embargo, cuando cada experimento se realiza bajo las mismas condiciones, esta técnica da información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras [Falconer. y Schuwarz, 1983; Vermaire y van Berge, 1989]. La reducibilidad se mide por consumo de H<sub>2</sub> durante un programa lineal de calentamiento.

Se utilizó un equipo Micromeritics Auto Chem II equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Antes del análisis las muestras calcinadas (sólo para cuando el soporte es alúmina) , de masa conocida, fueron sometidas a un pretratamiento con argón a 373 K por 30 min. para eliminar la humedad que pudieran contener, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El procedimiento de reducción se realizó con una rampa de calentamiento de 10 K.min<sup>-1</sup> hasta los 773 K aproximadamente, con una mezcla 5% H<sub>2</sub>/Ar a caudal constante.

Durante toda la experiencia el caudal de hidrógeno es monitoreado y registrado en función de la temperatura. En caso de que una dada sustancia se reduzca, se detecta un consumo de hidrógeno y esta diferencia de concentración de hidrógeno se relaciona con la estequiometría de la reacción de reducción, pudiendo inferirse de qué especie se trata.

Un esquema del equipo utilizado para los experimentos de RTP se muestra a continuación:



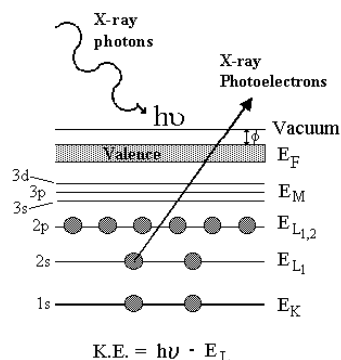


#### IV.5) ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X

Es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día, debido al elevado contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, su fácil manejo, y la disponibilidad de equipos comerciales.

Esta técnica se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando es irradiada con una fuente monoenergética de rayos X. La superficie a analizar es irradiada con fotones de rayos X. Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura  $E_B$ , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón resultando en la emisión de un fotoelectrón. Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la salida de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. Cabe

remarcar además que este es un análisis no destructivo.



Existen casos en los cuales la señal aparece acompañada de otros picos menos intensos, que pueden deberse a acoplamientos de espines o procesos electrónicos como el acoplamiento espín-orbital. Los satélites o líneas “shake up” son líneas adicionales a la principal y aparecen a unos cuantos eV de mayor energía.

El equipo utilizado para las mediciones de XPS fue VG- Microtech Multilab; el mismo utiliza una radiación  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) y un flujo de energía de 50 eV, la presión de cámara de análisis se mantuvo en  $4 \cdot 10^{-10}$  Pa. Las muestras analizadas fueron reducidas *in situ* en una corriente de  $H_2$  en la cámara de pretratamiento del equipo, en las mismas condiciones operativas utilizadas durante la preparación de los catalizadores.

Las áreas de los picos fueron estimadas calculando la integral de cada pico luego de la sustracción del background de Shirley y realizando el fiteo de los picos experimentales para una combinación de las líneas Lorentzianas/Gaussianas en proporciones 30-70%. Las energías de enlace (BE: Binding Energy) utilizadas como referencia es la señal de C 1s a 284,6 eV, lo cual provee valores de energía de enlace con un precisión de  $\pm 0,2$  eV. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros y se determinaron las relaciones atómicas (% át./% át.) superficiales comparando las áreas bajo los picos luego de la sustracción del background y las correcciones descritas en

bibliografía [Borade y col., 1990]. Las relaciones atómicas superficiales fueron estimadas a partir de las intensidades integradas corregidas por factores de sensibilidad atómicos [Briggs y Seah, 1993].

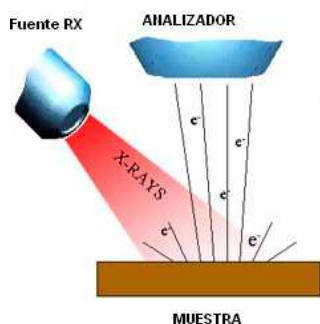
En el caso del rutenio, la BE de referencia es difícil debido a que el pico Ru 3d aparece superpuesto a la línea C 1s y esto dificulta una buena resolución de los picos. Por esta razón, se tomó como referencia para los catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la señal Al 2p a 74,5 eV. Las señales que se siguieron para los metales y elementos en estudios, así como la posición de los picos correspondientes a los elementos analizados en estado de oxidación cero (0), se presentan en la **Tabla IV.1**.

**Tabla IV.1:** Señales y posiciones de los picos de los metales y elementos en estudio, en estado de oxidación cero

Elemento	Señal	BE (eV)*
Pd	3d <sub>5/2</sub>	334,9 – 335,1 eV
Ru	3d <sub>5/2</sub>	279,9 eV
Ni	2p <sub>3/2</sub>	852,5 eV
C	1s	284,6 eV
Al (en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2p	74,7 eV
Cl	2p <sub>1/2</sub>	199,9 eV
N	1s	399,0 eV

\* NIST (Versión Web) – La Surface

Un diagrama esquemático de un espectrómetro de XPS se muestra a continuación:



## CAPITULO V: ESTUDIO CATALÍTICO

### V.1) REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

La reacción de hidrogenación selectiva de 1-heptino se llevó a cabo en un reactor tanque agitado de acero inoxidable marca PARR, cuyo esquema se muestra en la **Figura V.1**. El mismo se encuentra revestido completamente por una camisa de PTFE (Politetrafluoretileno) de manera de evitar la acción catalítica de los iones provenientes del acero del reactor sobre la reacción en estudio, posiblemente envenenando al catalizador, encontrado por otros autores [Hu y Chen, 1998]. El volumen total del reactor fue de 100 mL y se trabajó con un volumen de 75 mL, siendo la alimentación una solución al 5 % (v/v) de 1-heptino (Fluka, Cat. No. 51950) en tolueno (Merck, Cat. No. TX0735-44). La masa de catalizador utilizada fue de alrededor de 0,75 g.

El reactor posee un agitador con acoplamiento magnético y un diseño especial para lograr un buen mezclado con dos turbinas de cuatro paletas, cada uno, en contrarrotación. Entre las turbinas de PTFE se encuentra la canasta, del mismo material, que contiene al catalizador en estudio. La posibilidad de limitaciones difusionales durante la reacción de hidrogenación se investigó siguiendo los procedimientos previamente descritos en la bibliografía [Liprandi y col., 2002]. Los experimentos fueron llevados a cabo a diferentes velocidades de agitación en un rango de 180 - 1400 rpm. La constancia de la actividad y selectividad por encima de 500 rpm asegura que las limitaciones difusionales externas estuvieran ausentes a la velocidad de rotación seleccionada (750 rpm). Para asegurar que los resultados catalíticos no fueran influenciados por las limitaciones de transferencia de masa intrapartícula, las partículas de los catalizadores fueron cortados a un  $\frac{1}{4}$  de su tamaño original. Se llevaron a cabo diversas corridas usando estos

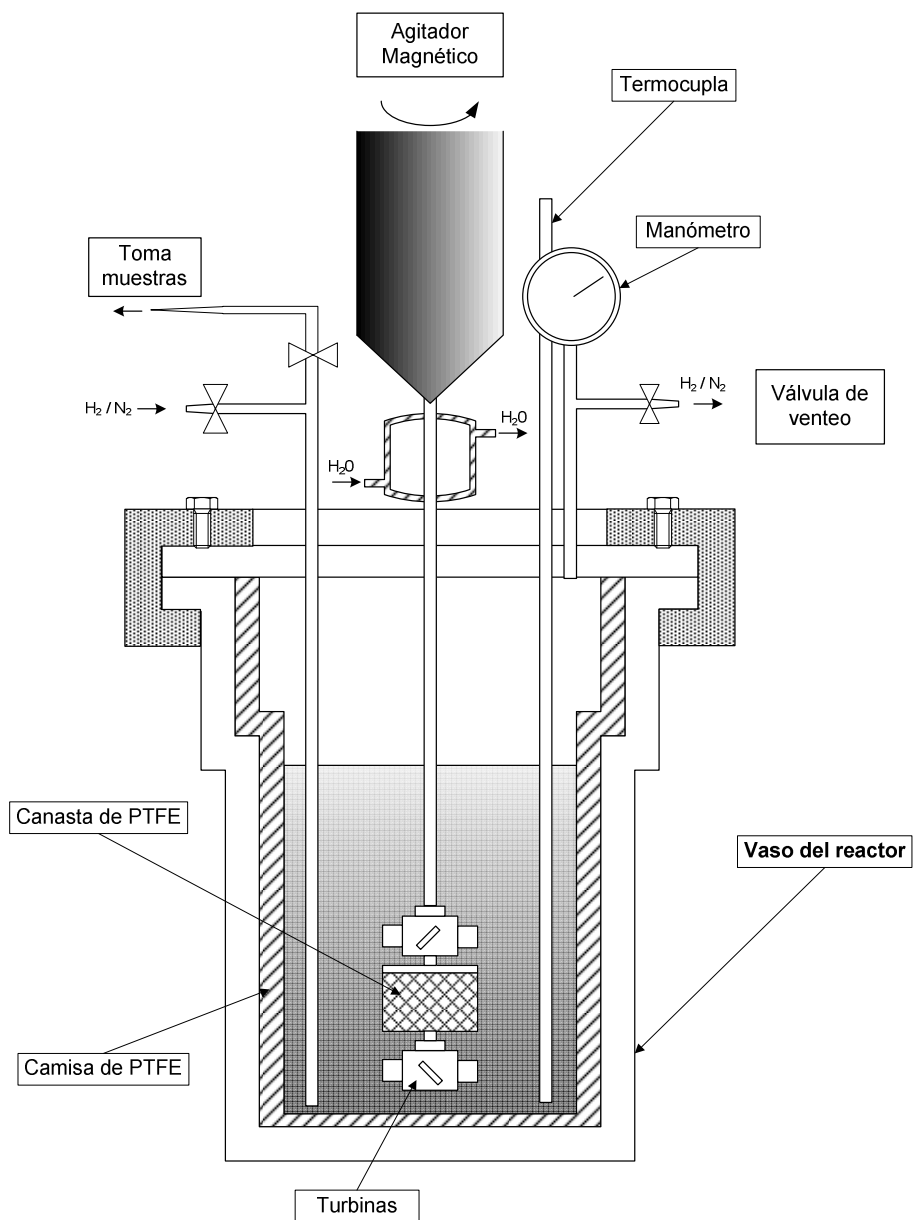
catalizadores cortados y, en cada caso, los valores de selectividad y conversión obtenidos fueron los mismos que aquellos correspondientes a los catalizadores que no fueron cortados. Así puede ser aceptado que las limitaciones difusionales internas se encontraban ausentes en las condiciones de operación de este trabajo.

La presión de hidrógeno en todos los experimentos se mantuvo constante y fue de 150 kPa. Se encuentra bien establecido en la literatura [Nishimura, 2001] que la obtención de elevadas selectividades de alqueno requieren bajas temperaturas y presiones de hidrógeno. La temperatura de trabajo fue controlada por una termocupla *J* conectado a un controlador NOVUS N1100. La reacción se llevó a cabo a dos temperaturas de manera de evaluar el estudio del efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad catalíticas, las mismas fueron: 298 y 303 K.

El análisis del reactivo y los productos se realizó por cromatografía gaseosa, en un equipo VARIAN 3800 con columna capilar HP INNOWax de Polietilenglicol (PEG), de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y un espesor de capa de 0,5  $\mu\text{m}$ . Este equipo está provisto de un Detector de Ionización de Llama (FID).

La mezcla reaccionante a determinar fue: **Tolueno, 1-heptino, 1-hepteno y n-heptano**. Las condiciones operativas a las que se llevaron a cabo los análisis cromatográficos fueron:

- Temperatura del inyector: 443 K
- Temperatura del detector: 443 K
- Temperatura de columna: 318 K (isotérmico por 2,5 min.); una rampa de 25 K.min<sup>-1</sup> hasta 373 K. Tiempo total de análisis: 6 min.



**Figura V.1:** Esquema del reactor utilizado

Con los datos de integración obtenidos como áreas bajo las curvas y los factores de respuesta obtenidos para cada compuesto se calcularon los valores de conversión total y selectividad a 1-hepteno.

**Conversión Total:**

$$X_T = \frac{A_{eno} / F_{eno} + A_{ano} / F_{ano}}{A_{ino} / F_{ino} + A_{eno} / F_{eno} + A_{ano} / F_{ano}} \times 100$$

Donde:

A: Áreas de los picos de integración (*ino*: 1-heptino; *eno*: 1-hepteno; *ano*: n-heptano)

F: Factores de respuesta cromatográficos de los compuestos para el detector FID ( $F_{ino}$ : 1,02;  $F_{eno}$ : 0,92  $F_{ano}$ : 1,00). Los mismos fueron determinados tomando como referencia el factor del compuesto alifático como 1,00, tomado de bibliografía [Grob, 1995] y los demás fueron referidos por la relación de áreas de los picos cromatográficos: ( $F_x = \frac{A_{ano} \times F_{ano}}{A_x}$ ).

**Selectividad a 1-hepteno**

$$S_{eno} = \frac{(A_{eno} / F_{eno})}{X_T} \times 100$$

La actividad de un catalizador se expresó como turnover frequency number (TOF ó TON), mide el número de moles de producto formado por mol de catalizador por unidad de tiempo:

$$TOF = \frac{vb}{B}$$

Donde:

*vb*: moléculas de reactivo (1-heptino) que reaccionan por segundo.

$$vb = C^{\circ}_{(1-heptino)} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times \frac{dx}{dt}$$

Con:

$$C^{\circ}_{(1\text{-heptino})} = \frac{w_{1\text{-heptino}} \times \delta_{1\text{-heptino}} \times \text{volumen} \cdot \text{reactivos}}{MF_{1\text{-heptino}}}$$

→  $w_{1\text{-heptino}}$  : 5 % (0,05 mL 1-heptino / mL solución)

→  $\delta_{1\text{-heptino}}$ : 0,735 g 1-heptino/mL 1-heptino

→  $MF_{1\text{-heptino}}$ : 96,17 g 1-heptino/mol 1-heptino

→ *Volumen Reactivo*: 75 mL solución

$dx/dt$ : velocidad de reacción asumiendo un orden de reacción cero con respecto al hidrocarburo acetilénico. La asignación de este orden de reacción para hidrogenaciones de hidrocarburos insaturados es muy frecuente [Niklasson y col., 1987].

$B$ : átomos de metal expuestos

$$B = \frac{D \times W_{\text{metal}} \times W_{\text{cat}} \times 6,023 \cdot 10^{23}}{MF_{\text{metal}}}$$

Donde:

$W_{\text{metal}}$  = g metal / g catalizador

$D$  = dispersión

$MF_{\text{metal}}$  = masa formular del metal

$W_{\text{catalizador}}$  = g catalizador



## CAPITULO VI: CONCENTRACIÓN METÁLICA, DISPERSIÓN Y DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA

La **Tabla VI.1** muestra las concentraciones metálicas, dispersiones y los diámetros medio de las partículas determinadas para los catalizadores en estudio, así como también las temperaturas de reducción a las que fueron tratados, durante esta Tesis.

**Tabla VI.1.** Concentraciones, Dispersiones metálicas y Diámetro medio de partícula de los catalizadores

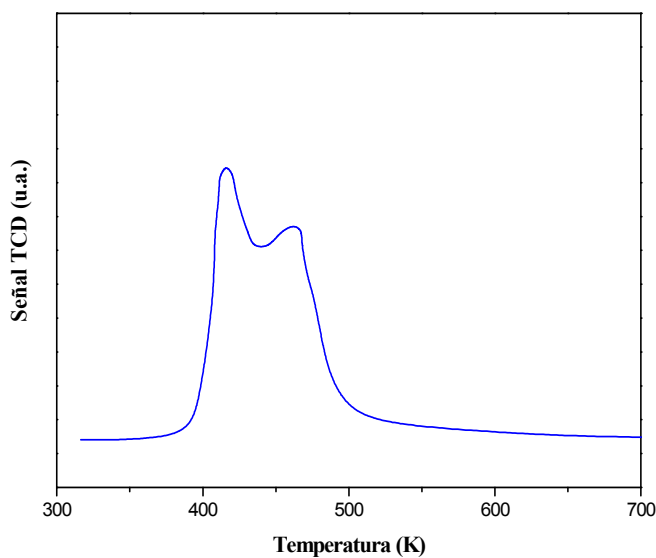
<i>Catalizador</i>	$T_{RED}$ (K)	<i>Concentración metálica (%)</i>	<i>D (%)</i>	$\bar{d}$ (nm)
Ru <sub>(5%)</sub> /Al (sin calcinar)	573	4,85	19	5,58
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	573	4,85	11	9,64
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	373	4,85	27	3,93
Ru <sub>(5%)</sub> /GF	573	4,94	14	7,57
Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	0,38	49	2,16
Ru <sub>(0,4%)</sub> /GF	373	0,36	21	5,05
Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	0,41	20	5,30
Pd <sub>(5%)</sub> /Al	573	4,69	28	4,14
Pd <sub>(5%)</sub> /Al	373	4,69	42	2,76
Pd <sub>(5%)</sub> /GF	573	4,82	32	3,62
Pd <sub>(5%)</sub> /GF	373	4,82	38	3,05
Pd <sub>(1%)</sub> /Al	573	0,75	44	2,63
Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	0,47	58	2,00
Pd <sub>(3%)</sub> /CNR	373	3,20	36	3,22

Catalizador	$T_{RED}$ (K)	Concentración metálica (%)	D (%)	$\bar{d}$ (nm)
Pd <sub>(1%)</sub> /CNR	373	0,95	47	2,47
Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	0,49	62	1,87
PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	0,37	32	3,62
PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	0,39	48	2,42
Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al	673	0,38	n.d.	--
Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	0,41	4	25,25
Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(0,5%)</sub> /Al	673	Pd: 0,37 Ni: 0,46	29	4
Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(1%)</sub> /Al	673	Pd: 0,37 Ni: 0,89	31	3,74
Catalizador de Lindlar	---	5	2,5	--

(n.d.: consumo de H<sub>2</sub> no detectado)

**CAPITULO VII: REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA**

La **Figura VII.1** presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sin calcinar. Se observan dos picos, uno a 415 K y el otro a 468 K.



**Figura VII.1:** Perfil de RTP para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin calcinar.

La **Figura VII.2** presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado a 773 K. Pueden observarse dos picos, uno a 415 K y otro a 470 K.

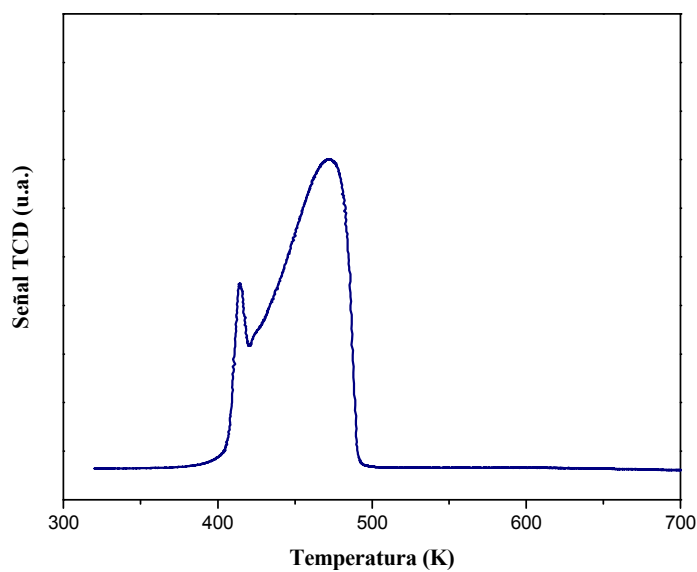


Figura VII.2: Perfil de RTP para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La Figura VII.3 presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y el perfil del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El catalizador de rutenio soportado presenta un pico a 379 K y un pico ancho entre 550 y 600 K.

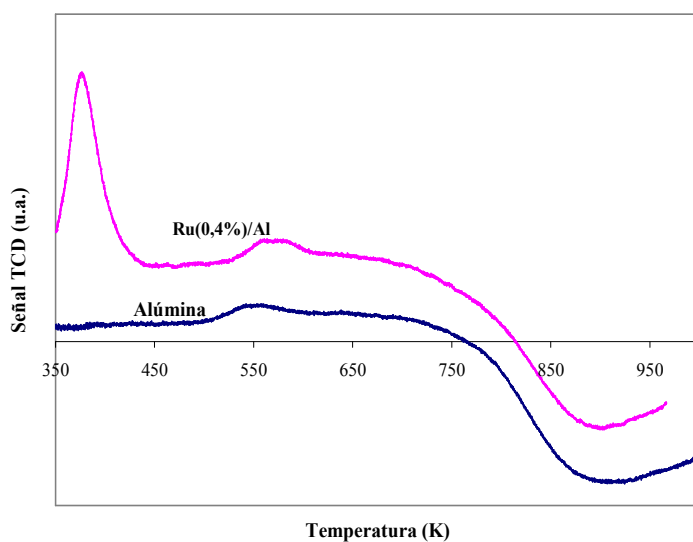
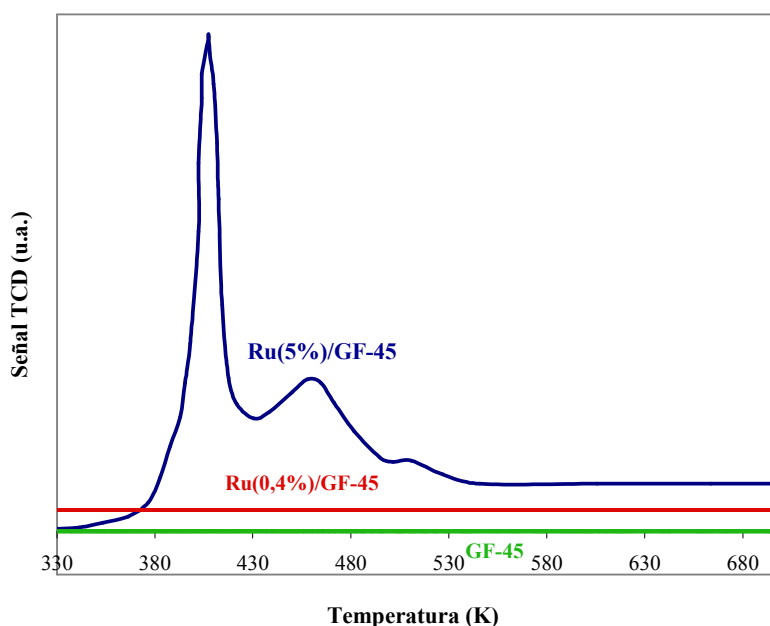


Figura VII.3: Perfil de RTP para  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La **Figura VII.4** presenta los perfiles de RTP para el catalizador de Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45, Ru<sub>(0,4%)</sub>/GF-45 y el soporte, donde pueden notarse dos picos principales para el catalizador de mayor concentración, a 408 y 460 K, y un hombro a 510 K, aproximadamente.



**Figura VII.4:** Perfiles de RTP para Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45, Ru<sub>(0,4%)</sub>/GF-45 y el soporte (GF-45)

La **Figura VII.5** presenta los perfiles de RTP de los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), preparados a partir de la solución de cloruro de paladio y a diferentes concentraciones. Para el catalizador de Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa un pico a 358 K; para Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontró un pico principal a 304 K, otro a 460 K, aproximadamente, y un pico invertido a 337 K. Por último, Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta dos picos, uno a 285 K y otro a 443 K, también se puede advertir la presencia de un pico invertido a 335 K.

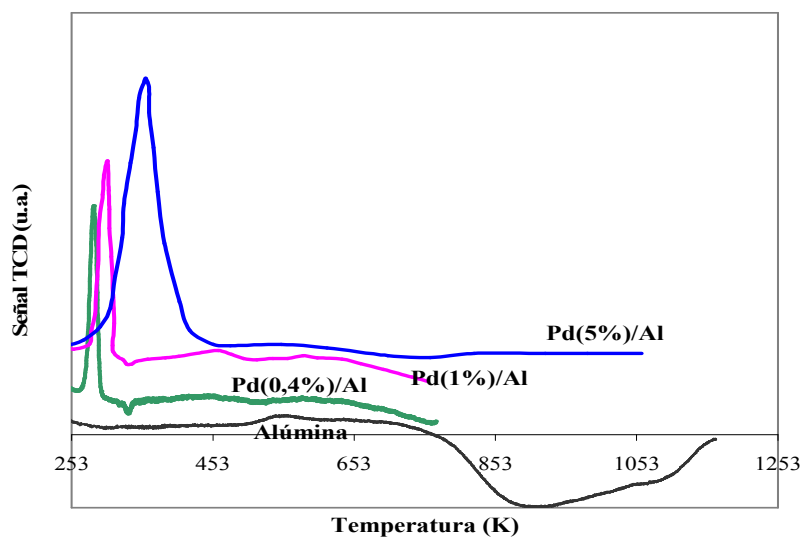


Figura VII.5: Perfiles de RTP para  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\text{Pd}_{(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\text{Pd}_{(0,4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  y el soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

La Figura VII.6 presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$ , preparado a partir de la solución de cloruro de paladio. Se puede observar un pico principal a 310 K, aproximadamente. Otro pico ancho se encuentra alrededor de los 485 K.

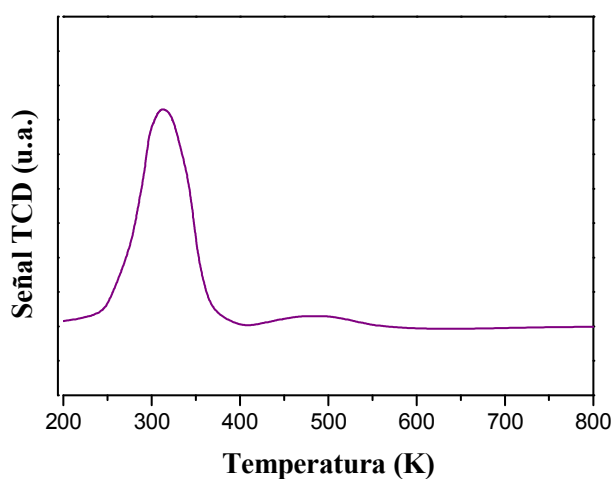
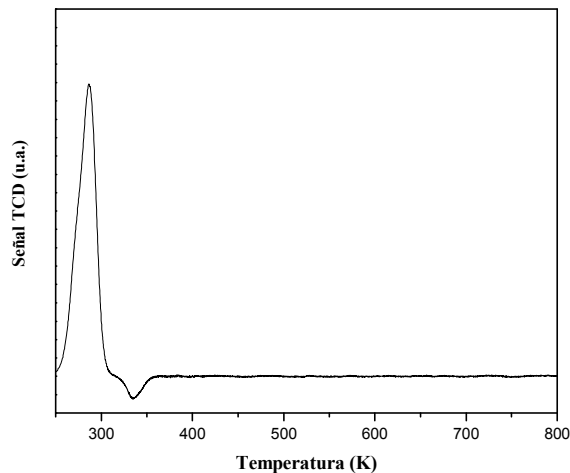


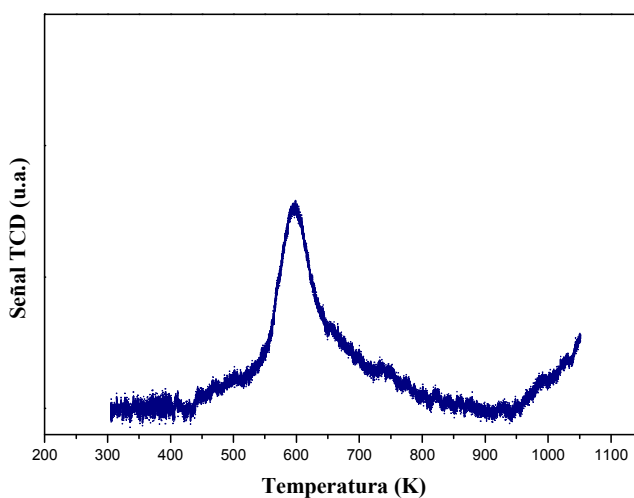
Figura VII.6: Perfil de RTP para  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$

La **Figura VII.7** presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $\text{PdN}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un pico a 287 K puede ser observado en la Figura y también un pico invertido a 339 K.



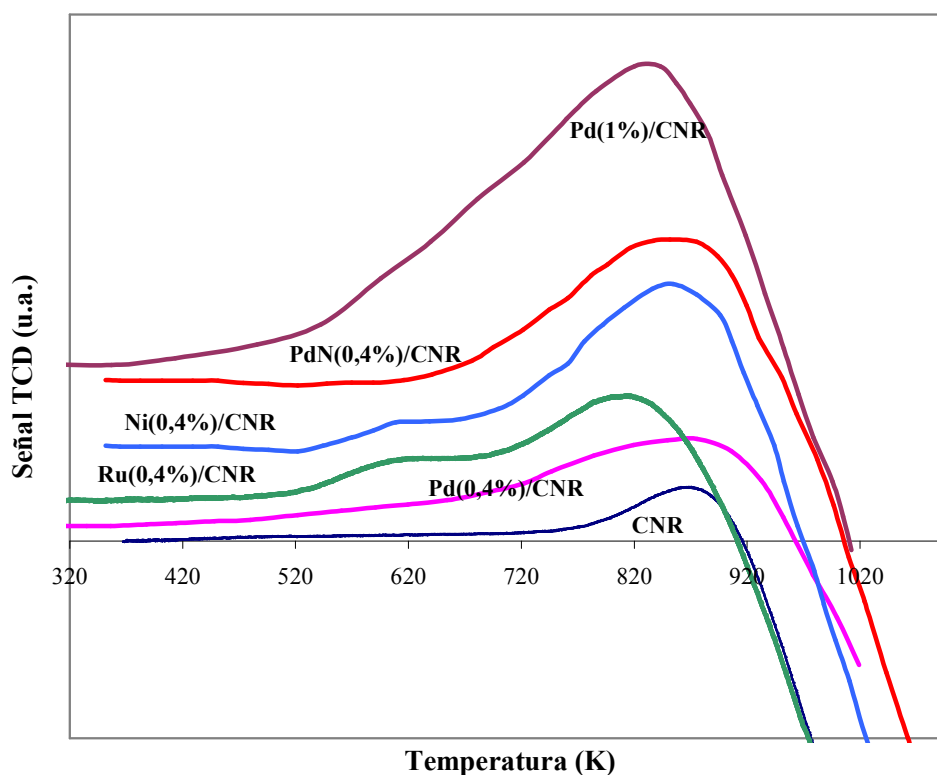
**Figura VII.7:** Perfil de RTP para  $\text{PdN}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La **Figura VII.8** presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $\text{Ni}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual presenta un pico definido a 602 K y a partir de los 900 K la señal empieza a aumentar.



**Figura VII.8:** Perfil de RTP para  $\text{Ni}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$

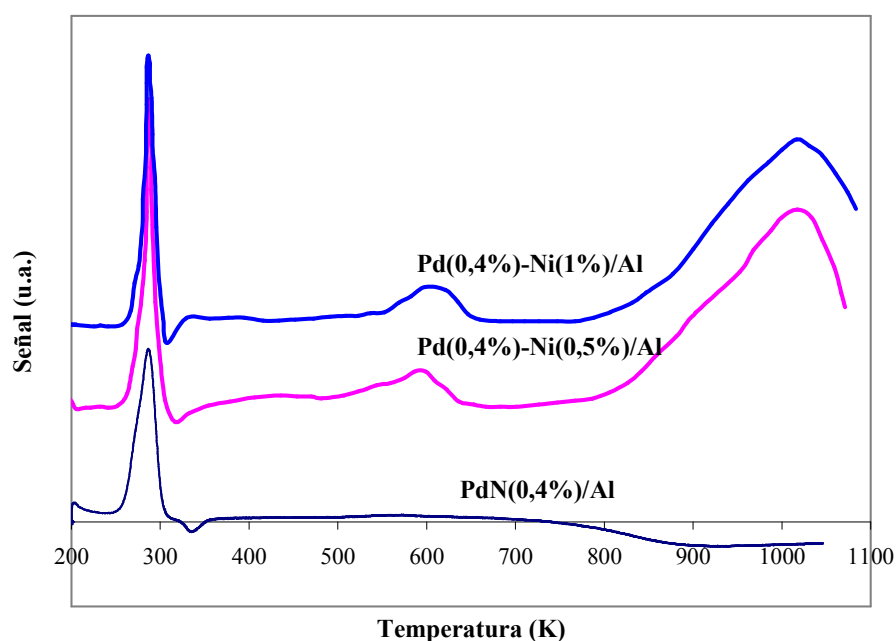
La **Figura VII.9** presenta los perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre carbón activado CNR-115: Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR y Pd<sub>(1%)</sub>/CNR, preparados a partir de cloruro de paladio como precursor, PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR, preparado a partir de nitrato de paladio como precursor, Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR y el soporte. Puede observarse que el soporte presenta un pico ancho con máximo en 870 K aproximadamente; todos los catalizadores metálicos soportados presentan dicho perfil. Los catalizadores de paladio presentaron un pico ancho con máximo en 875 K para PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR y Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR y 830 K para Pd<sub>(1%)</sub>/CNR, los mismos no presentaron picos diferentes al perfil del soporte, el cual presenta su pico con un máximo en 875 K. El catalizador de Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR presentó un pico a 635 K y un pico ancho con máximo en 850 K. Por último, el catalizador de Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR presenta un pico a 610 K y un pico ancho con máximo en 815 K.



**Figura VII.9:** Perfil de RTP para Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Pd<sub>(1%)</sub>/CNR, PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR y CNR.

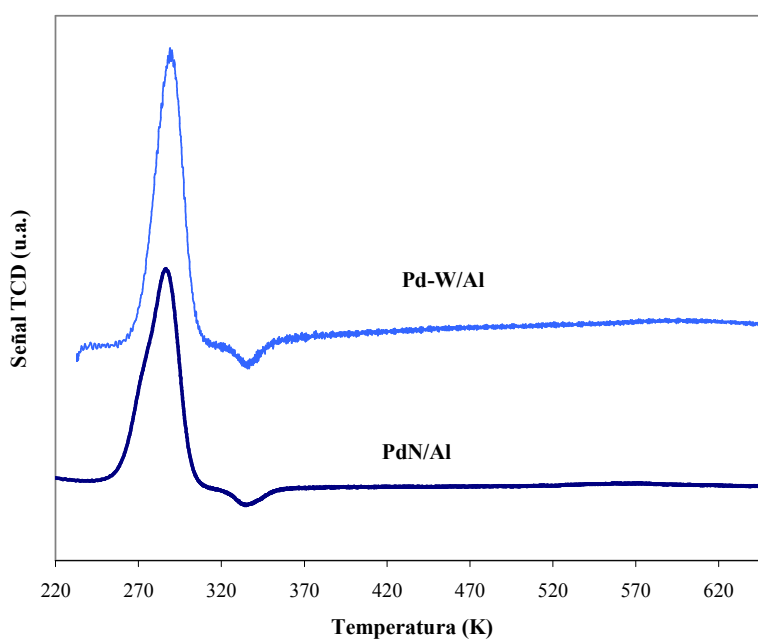


Los perfiles de RTP para los catalizadores bimetales  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-Ni}_{(x\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  ( $x$ : 0,5 y 1%), preparados a partir de las sales de nitrato de paladio y nitrato de níquel se presentan en la **Figura VII.10**. A modo de comparación se expone el perfil de RTP del catalizador monometálico  $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ , preparado a partir de nitrato de paladio, el cual presenta los picos ya mencionados a 287 K y un pico invertido a 339 K. Cuando se adiciona 0,5 % de níquel al catalizador monometálico se presentan tres picos definidos a 287, 598 y 1017 K, aproximadamente; el pico invertido aparece a 316 K. Al agregar 1 % del co-metal (Ni), el mismo perfil es obtenido, cuyos picos fueron observados a 286, 621 y 1016 K, y el pico invertido a 307 K.



**Figura VII.10:** Perfil de RTP para  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-Ni}_{(0,5\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-Ni}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$

Los perfiles de RTP para el catalizador bimetalico  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ , preparados a partir de las sales de nitrato de paladio y de ácido fosfotúngstico se presenta en la **Figura VII.11**. A modo de comparación se expone el perfil de RTP del catalizador monometálico  $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ , preparado a partir de nitrato de paladio, el cual presenta los picos ya mencionados a 287 K y un pico invertido a 339 K. El catalizador bimetalico presenta dichos picos a 290 y 338 K, aproximadamente.

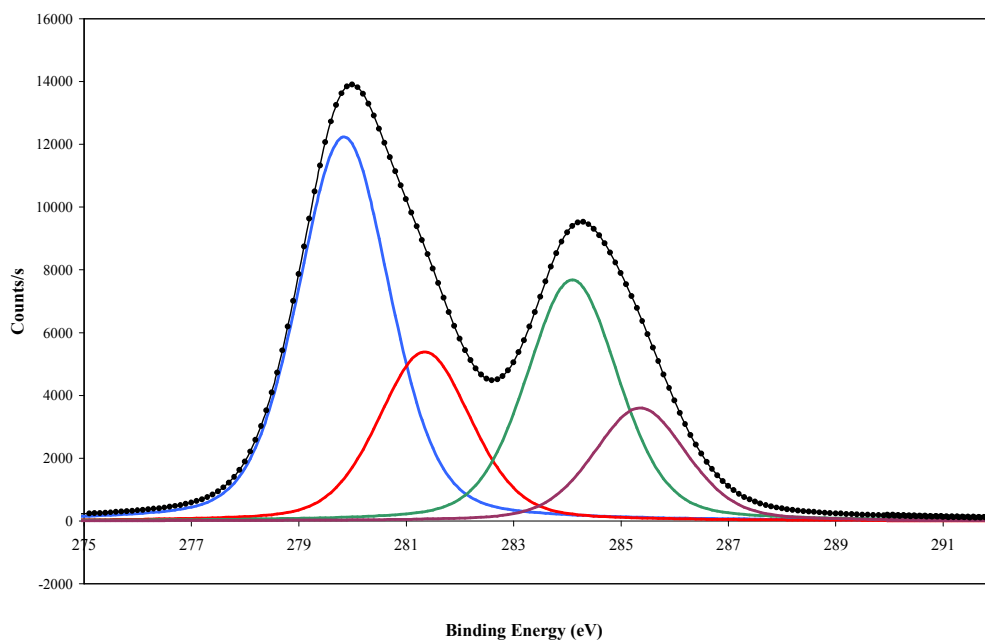


**Figura VII.11:** Perfil de RTP para  $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$

## CAPITULO VIII: RESULTADOS DE XPS

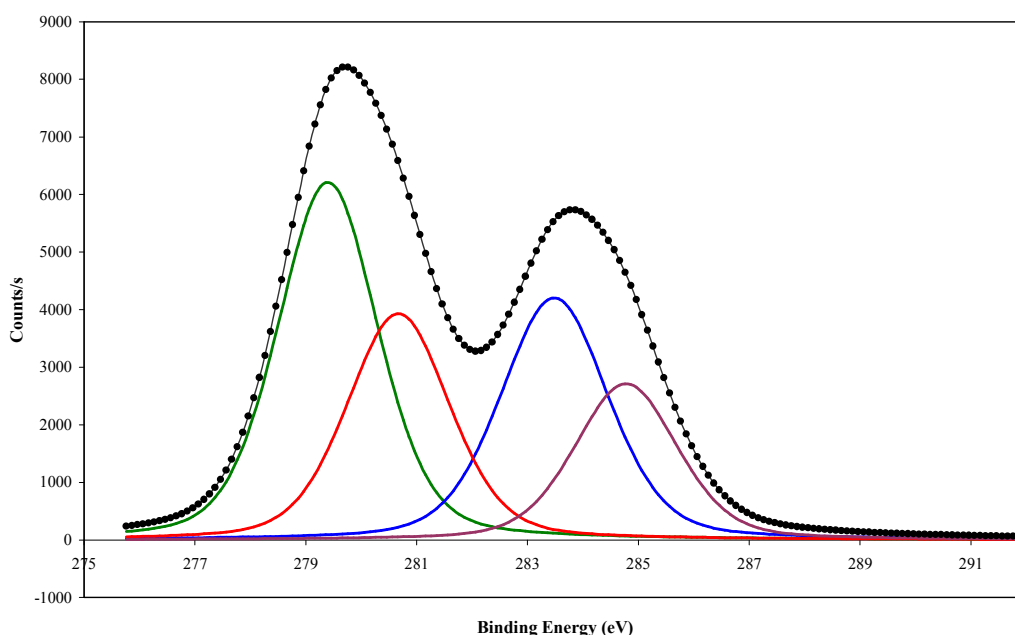
En las Figuras se presentan los espectros de XPS de los catalizadores en estudio. Se puede observar en las gráficas que las curvas bajo la línea experimental son los picos correspondientes a la deconvolución.

En la **Figura VIII.1** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar y reducido a 573 K. Se pueden observar cuatro picos correspondientes a los dos dobletes de Ru 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, los cuales se encuentran separados a una distancia de 4,1 eV. Los picos de Ru son 280,0 y 281,5 eV para la señal 3d<sub>5/2</sub>. Las señales del Cl 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> se encontraron a 199,7 y 201,4 eV, respectivamente; y la señal de Al 2p a 75,1 eV.



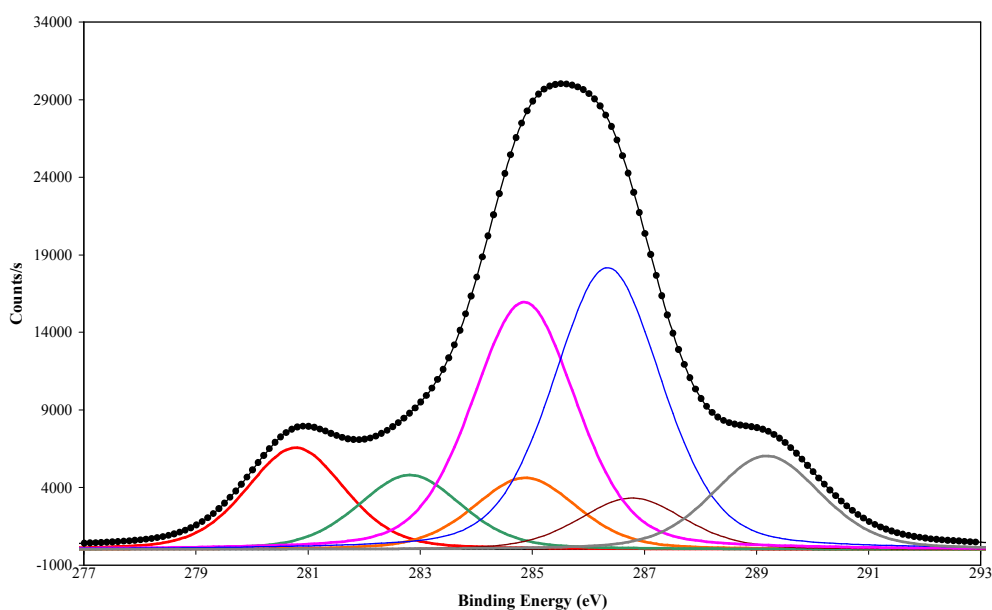
**Figura VIII.1:** Señal 3d para Ru en Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar - T<sub>RED</sub>: 573 K

En la **Figura VIII.2** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  calcinado a 773 K y reducido a 573 K. Se pueden observar cuatro picos correspondientes a los dos dobletes de Ru  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , los cuales se encuentran separados a una distancia de 4,1 eV. Los picos de Ru son 279,6 y 280,7 eV para la señal  $3d_{5/2}$ . Las señales del Cl  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  se encontraron a 199,7 y 201,3 eV, respectivamente; y la señal de Al 2p a 75,0 eV.



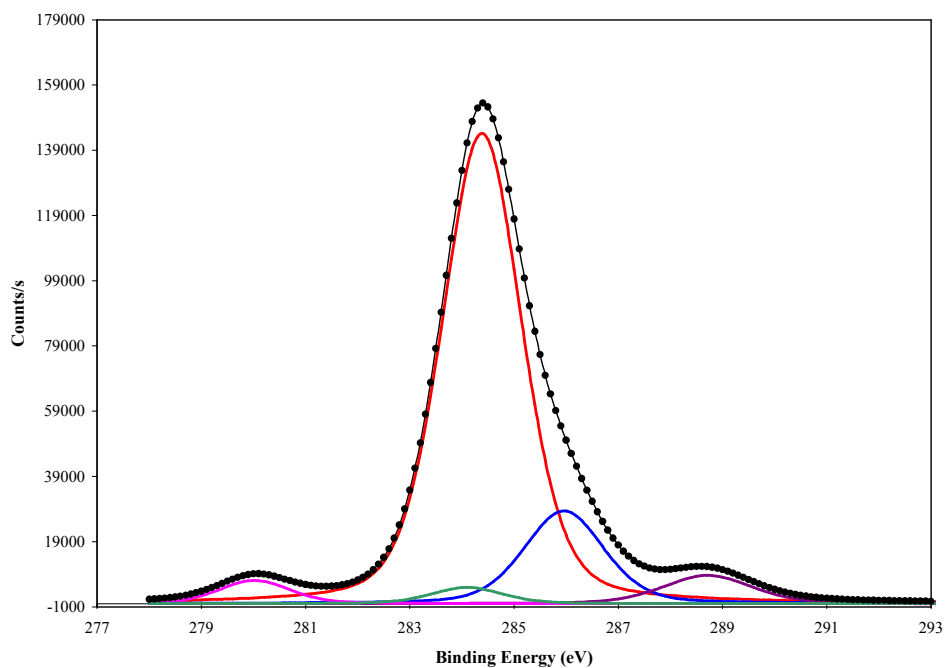
**Figura VIII.2:** Señal 3d para Ru en  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  -  $T_{\text{RED}}$ : 573 K

En la **Figura VIII.3** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  calcinado a 773 K y reducido a 373 K. Los picos que aparecen aquí, corresponden a dos dobletes de la señal de Ru  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , y tres picos correspondientes al carbón proveniente al aceite de la bomba (284,9, 286,3 y 289,2 eV). Las señales  $3d_{5/2}$  de Ru que aparecen son: 280,8 y 282,8 eV. Las señales del Cl  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  se encontraron a 199,2 y 201,1 eV, respectivamente; y la señal de Al 2p a 74,9 eV.



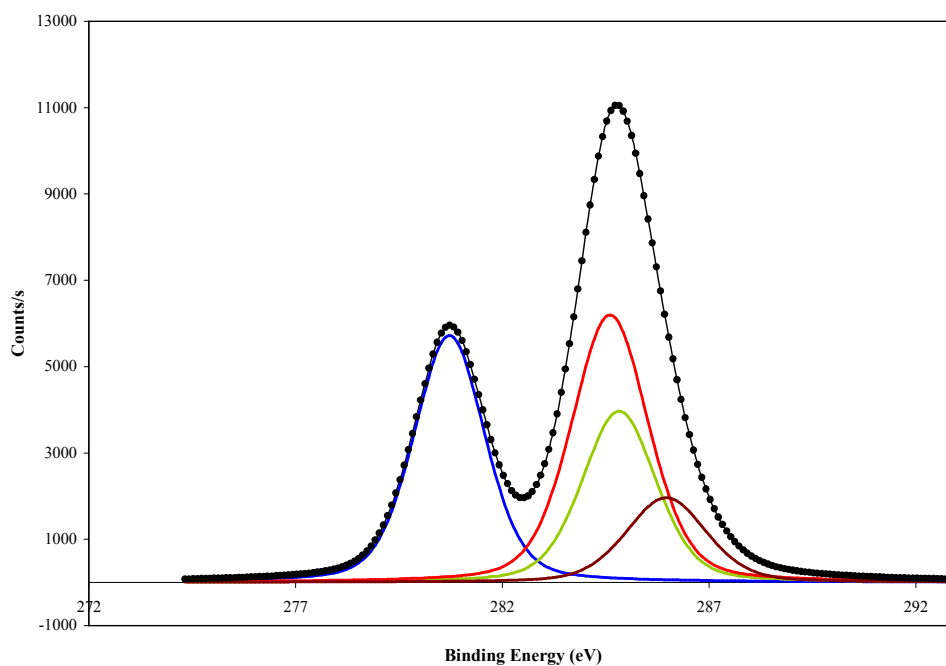
**Figura VIII.3:** Señal 3d para Ru en  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $T_{\text{RED}}$ : 373 K

En la **Figura VIII.4** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF}$  reducido a 573 K. Se observa el doblete correspondiente a las señales  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  a 280,0 y 284,1 eV. Tres picos correspondientes a las señales de C 1s pueden ser observados a 284,4; 286,0 y 288,8 eV. Las señales del Cl  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  se encontró a 198,9 y 205,5 eV, respectivamente.



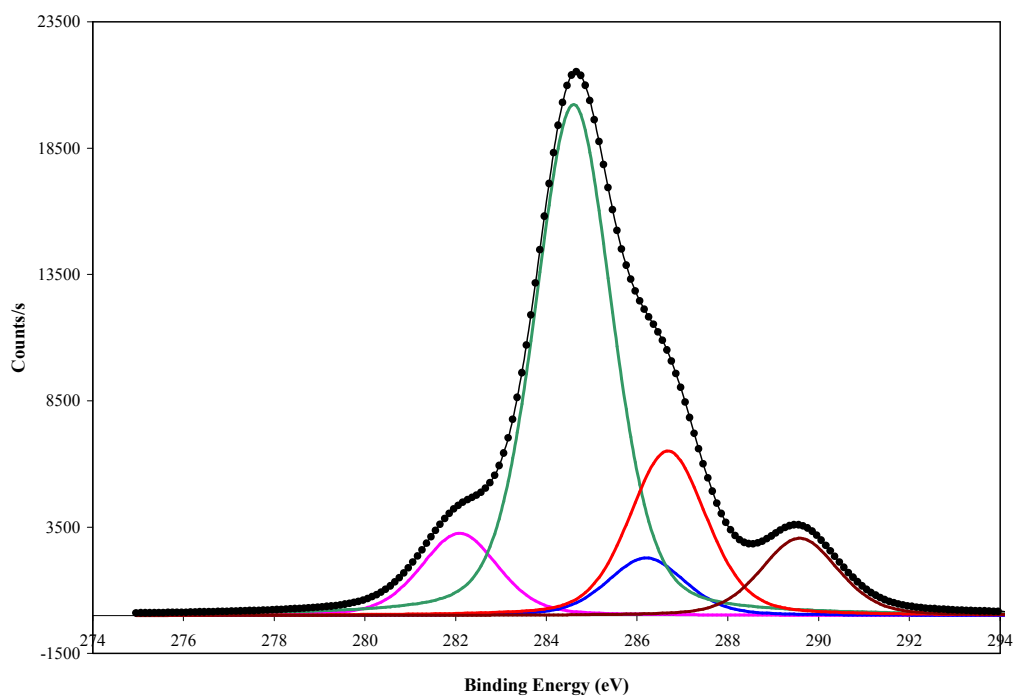
**Figura VIII.4:** Señal 3d para Ru en  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{GF-45}}$  -  $T_{\text{RED}}$ : 573 K

En la **Figura VIII.5** se presenta el espectro de XPS para  $\text{Ru}_{(0,4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  reducido a 573 K. En esta Figura se observan una serie de picos los cuales corresponden a señales de Ru 3d (doblete) y señales de C 1s. El Ru  $3d_{5/2}$  se encuentra a 280,7 y Ru  $3d_{3/2}$  a 284,8 eV. Los dos picos restantes corresponden a señales de C 1s (284,6 y 286,0 eV). Las señales del Cl 2p no fueron detectadas, la señal de Al 2p se encontró a 73,9 eV.



**Figura VIII.5:** Señal 3d para Ru en  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $T_{\text{RED}}$ : 573 K

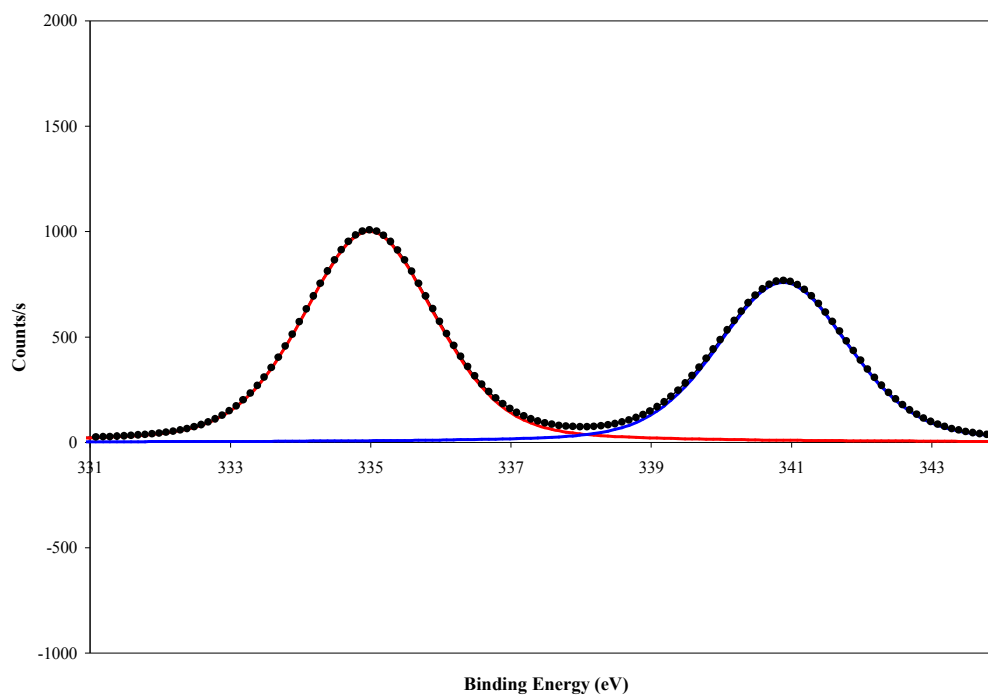
En la **Figura VIII.6** se presenta el espectro de XPS para  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{CNR}$  reducido a 373 K. Los picos correspondientes a las señales  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$  del rutenio aparecen a 282,1 y 286,2 eV, respectivamente. Los picos a 284,6; 286,7 y 289,6 eV corresponden a señales del C 1s. Las señales del Cl  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  se encontraron a 199,3 y 201,1 eV, respectivamente.



**Figura VIII.6:** Señal 3d de Ru en  $\text{Ru}_{(0.4\%)}/\text{CNR-115}$  -  $T_{\text{RED}}: 373 \text{ K}$

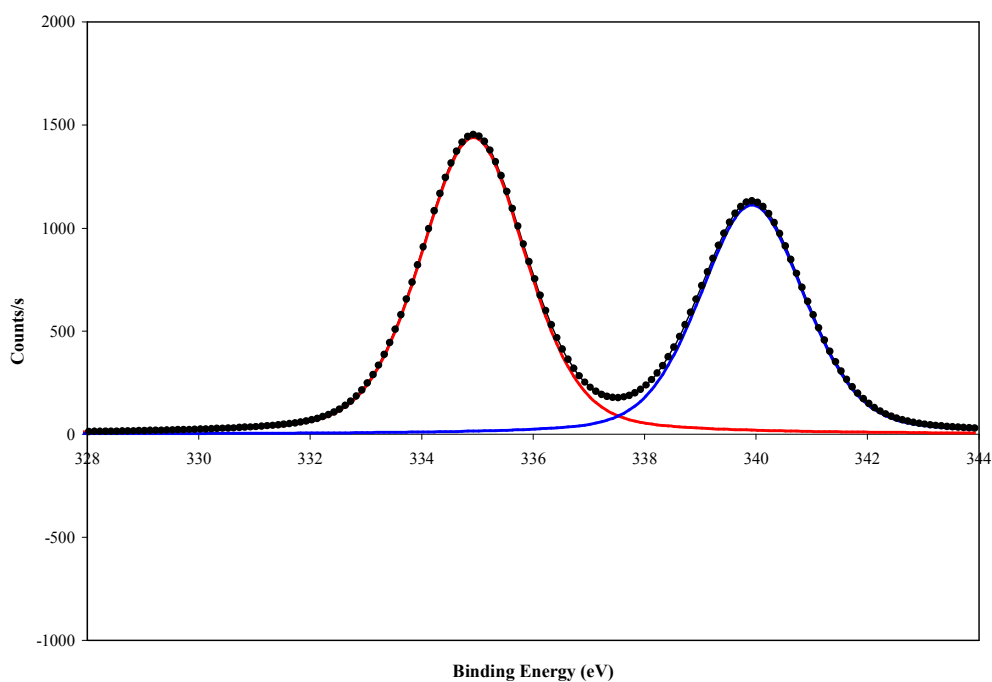
En la **Figura VIII.7** se presenta el espectro de XPS para  $\text{Pd}_{(1\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  reducido a 573 K, cuando el precursor es  $\text{PdCl}_2$ . La señal  $3d_{5/2}$  para Pd se encuentra a 335,0 eV. En la Figura se observa el doblete correspondiente. Las señales del Cl 2p no fueron detectadas, la señal de Al 2p se encontró a 74,4 eV.





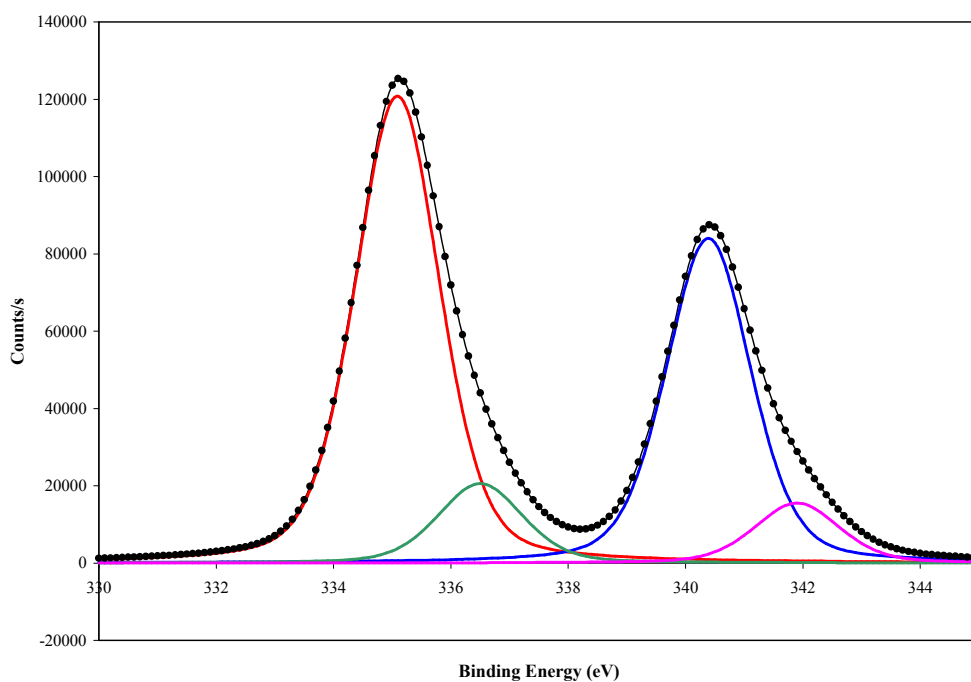
**Figura VIII.7:** Señal de Pd en Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - T<sub>RED</sub>: 573 K

En la **Figura VIII.8** se presenta el espectro de XPS para Pd<sub>(0,4 %)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 573 K, cuando el precursor es el PdCl<sub>2</sub>. La señal 3d<sub>5/2</sub> del Pd puede observarse a 334,9 eV. Las señales del Cl 2p no fueron detectadas, la señal de Al 2p se encontró a 74,3 eV.



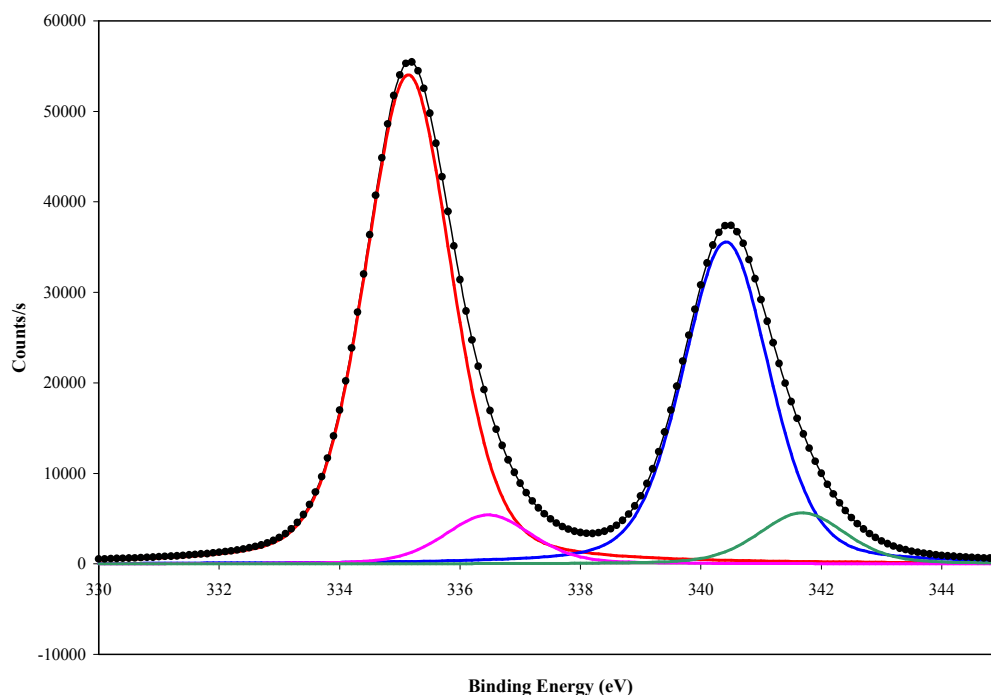
**Figura VIII.8:** Señal de Pd en Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – T<sub>RED</sub>: 573 K

En la **Figura VIII.9** se presenta el espectro de XPS para Pd<sub>(3%)</sub>/CNR reducido a 373 K, cuando el precursor es el PdCl<sub>2</sub>. Dos señales de paladio 3d<sub>5/2</sub> pueden observarse a 335,1 y 336,5 eV; además de sus correspondientes dobletes (3d<sub>3/2</sub>). Las señales del Cl 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> se encontraron a 198,3 y 200,4 eV, respectivamente. Se observaron dos señales del C 1s a 284,4 y 285,8 eV.



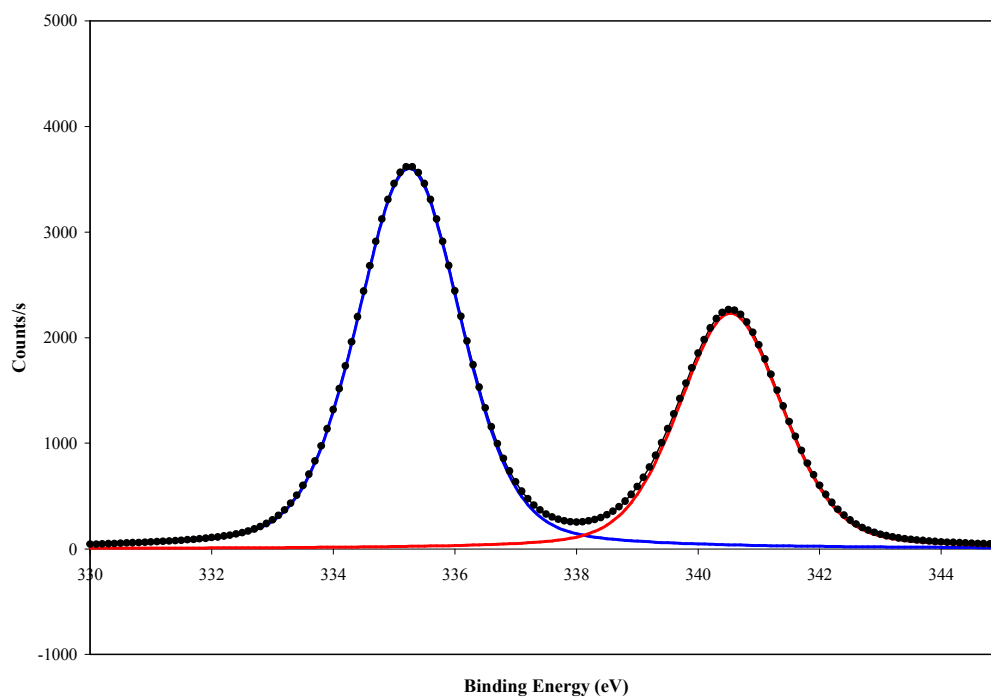
**Figura VIII.9:** Señal de Pd en Pd<sub>(3 %)</sub>/CNR - T<sub>RED</sub>: 373 K

En la **Figura VIII.10** se presenta el espectro de XPS para Pd<sub>(1 %)</sub>/CNR reducido a 373 K, cuando el precursor es el PdCl<sub>2</sub>. Como en la Figura anterior, aparecen dos dobletes correspondientes a las señales de paladio. Los picos de la señal 3d<sub>5/2</sub> se observan a 335,1 y 336,5 eV. Las señales del Cl 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> se encontraron a 198,8 y 200,4 eV, respectivamente. Se observaron tres señales del C 1s a 284,5; 286,3 y 290,2 eV.



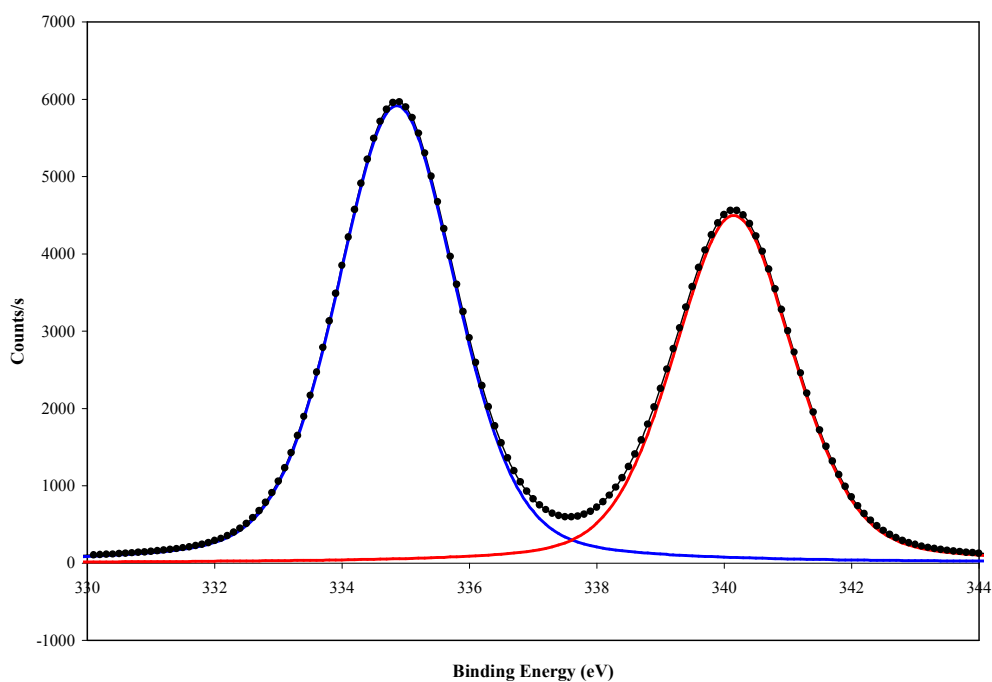
**Figura VIII.10:** Señal de Pd en Pd<sub>(1 %)</sub>/CNR - T<sub>RED</sub>: 373 K

En la **Figura VIII.11** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR reducido a 373 K, cuando el precursor es el PdCl<sub>2</sub>. En este catalizador sólo se observa un doblete y la señal del paladio 3d<sub>5/2</sub> puede verse a 335,2 eV. Las señales del Cl 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> se encontraron a 198,4 y 200,5 eV, respectivamente. Se observaron tres señales del C 1s a 284,6; 285,9 y 287,0 eV.



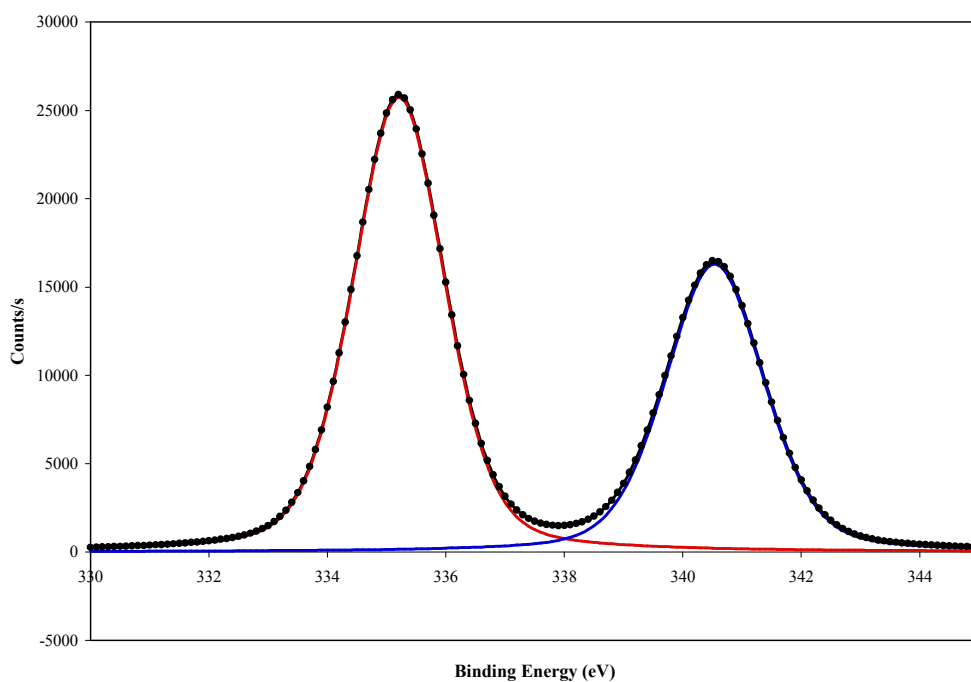
**Figura VIII.11:** Señal de Pd en Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR - T<sub>RED</sub>:: 373 K

En la **Figura VIII.12** se presenta el espectro de XPS para PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 573 K, cuando el precursor es Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El doblete correspondiente a la señal de paladio 3d en este catalizador, aparece a 334,9 y 340,1 eV, para 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> respectivamente. La señal del N 1s no fueron detectadas. La señal de Al 2p se observó a 74,8 eV.



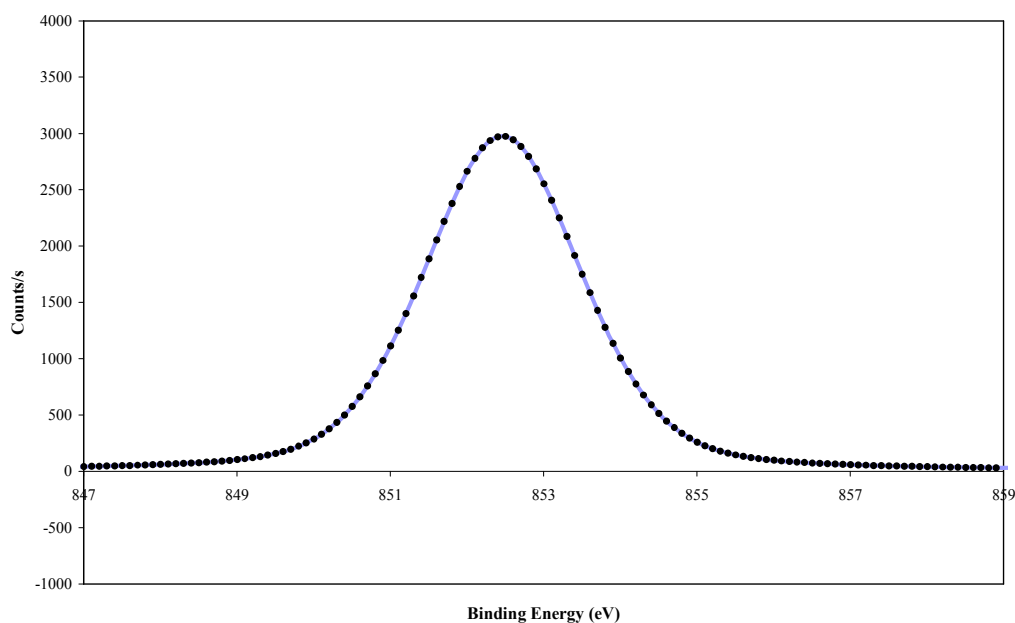
**Figura VIII.12:** Señal de Pd en PdN<sub>(0,4 %)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - T<sub>RED</sub>:: 573 K

En la **Figura VIII.13** se presenta el espectro de XPS para PdN<sub>(0,4 %)</sub>/CNR reducido a 373 K, cuando el precursor es el Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El doblete de la señal 3d de paladio puede observarse claramente y el mismo aparece a 335,2 y 340,5 eV. Las señales de C 1s fueron observadas a 284,6; 285,9 y 291,0 eV. La señal del N 1s no fueron detectadas.



**Figura VIII.13:** Señal de Pd en PdNi<sub>(0,4 %)</sub>/CNR – T<sub>RED</sub>:: 373 K

En la **Figura VIII.14** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de Ni<sub>(0,4 %)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 573 K, cuando el precursor es el NiCl<sub>2</sub>. Puede observarse en la gráfica el pico a 852,5 eV correspondiente a la señal 2p<sub>3/2</sub> del níquel. La señal del Cl 2p no fue detectada. La señal de Al 2p se encontró a 74,2 eV.



**Figura VIII.14:** Señal de Ni en  $\text{Ni}_{(0,4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  -  $T_{\text{RED}}:: 573 \text{ K}$

En la **Figura VIII.15** se presenta el espectro de XPS para el catalizador de  $\text{Ni}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$  reducido a 373 K, cuando el precursor es el  $\text{NiCl}_2$ . El pico que aparece a 857,3 eV corresponde a la señal  $2p_{3/2}$  del níquel. Otro pico puede observarse a 862,7 eV. Las señales de Cl  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  fueron detectadas a 199,4 y 201,5 eV, respectivamente. Las señales de C 1s fueron observadas a 284,5; 286,4 y 290,4 eV.



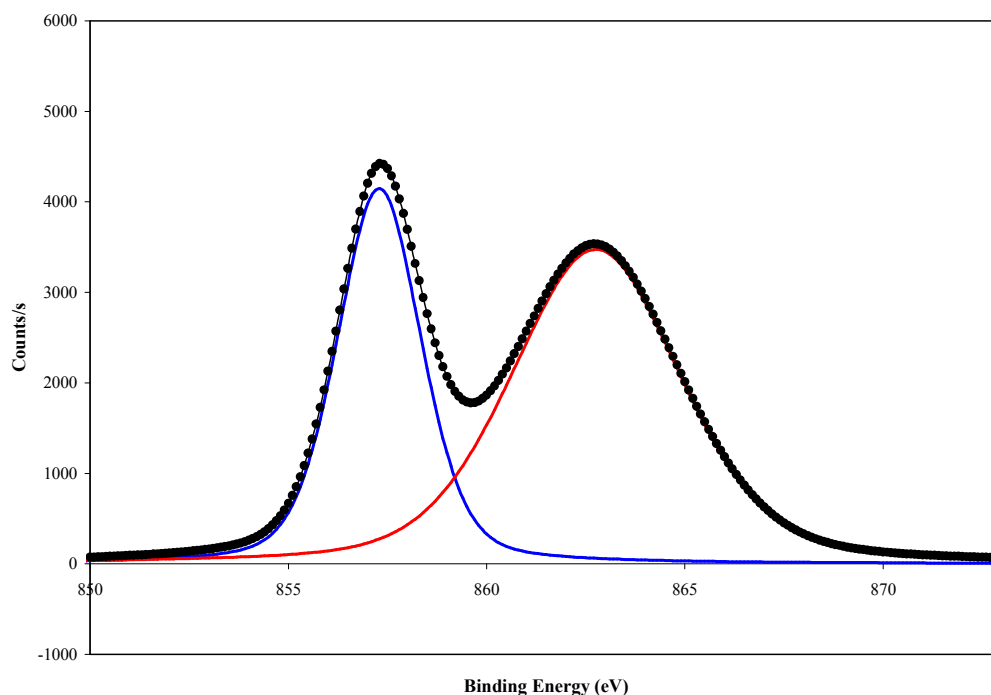
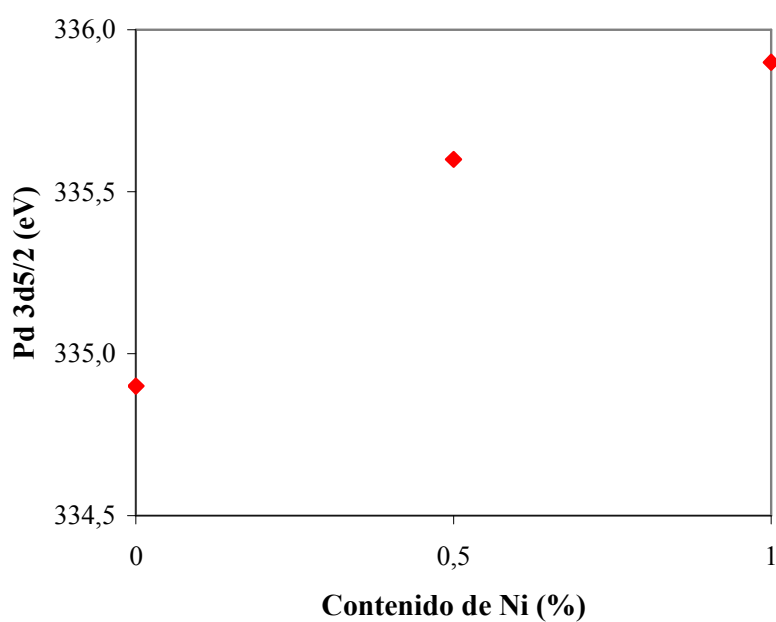


Figura VIII.15: Señal de Ni de Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR - T<sub>RED</sub>:: 373 K

## CATALIZADORES BIMETÁLICOS

### *Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

En la **Figura VIII.16** se presenta la variación de la señal 3d<sub>5/2</sub> de paladio a medida que se adiciona un segundo metal como es Ni. Los precursores utilizados para estos catalizadores fueron Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y luego de co-impregnado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, el mismo fue reducido a 673 K. Las señales aparecen a 334,9; 335,6 y 335,9 eV correspondientes a las concentraciones de Ni: 0; 0,5 y 1% (p/p), respectivamente. Las señales del Ni 2p<sub>3/2</sub> para los catalizadores con 0,5 y y 1% (p/p) de níquel sobre el catalizador final fueron 855,2 y 855,5 eV, respectivamente.

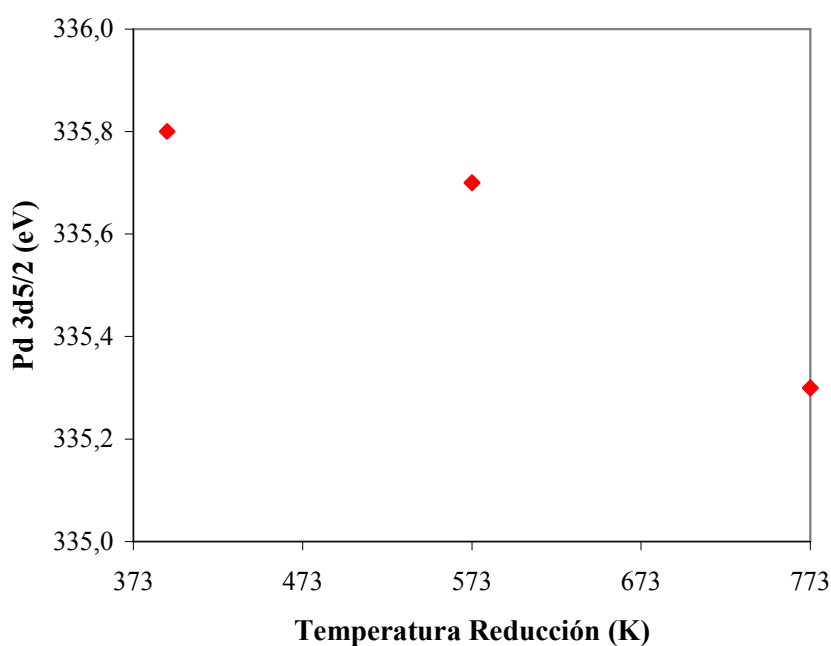


**Figura VIII.16:** Señal  $3d_{5/2}$  de Pd en función del contenido de níquel para los catalizadores bimetalicos  $\text{Pd-Ni/Al}_2\text{O}_3$

En la **Tabla VIII.1** se resumen los valores de las señales de paladio que presentan los bimetalicos, también se exponen las señales de  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  de estos catalizadores.

#### *Pd-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

En la **Figura VIII.17** se presenta la variación de la señal  $3d_{5/2}$  de paladio en el catalizador bimetalico Pd-W sobre alúmina, cuando el mismo es reducido en corriente de hidrógeno a diferentes temperaturas. Las señales de Pd  $3d_{5/2}$  aparecen a 335,8; 335,7 y 335,3 eV para 393, 573 y 773 K, respectivamente.



**Figura VIII.17:** Señal  $3d_{5/2}$  de Pd en función de la temperatura de reducción para los catalizadores bimetalicos  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$

#### *CATALIZADOR de Lindlar*

Debido a que este catalizador es una versión comercial muy utilizada y conocida desde hace tiempo, los datos de caracterización por XPS fueron tomados de bibliografía [Semagina y col., 2007]. Según lo informado por estos autores, la composición superficial cuantitativa del catalizador de Lindlar [ $\text{Pd}_{(5\%)}\text{/CaCO}_3 - \text{Pb}(\text{OAc})_2$ ] reveló los siguientes datos:

Elemento	% en peso
<b>Pd</b>	18
<b>C</b>	12
<b>Ca</b>	17
<b>O</b>	36
<b>Pb</b>	17

El 77% del paladio superficial fue detectado como Pd<sup>0</sup>, cuya BE aparece a 335,1 eV; un 16% determinado como Pd<sup>2+</sup> fue asignado a PdO (BE: 336,3 eV) y un 7% de Pd<sup>4+</sup> fue atribuido a especies PdO<sub>2</sub> superficiales (BE: 337,7 eV).

Tres tipos de especies superficiales han sido detectadas para Pb siguiendo la BE de la señal 4f<sub>7/2</sub>: 24% asignado a Pb<sup>0</sup> (BE: 136,9 eV); 53% asignado a Pb<sup>2+</sup> de PbO (BE: 139,3 eV) y 23% a Pb<sup>2+</sup> de PbCO<sub>3</sub> (BE: 138,3 eV).

#### Resumen de Resultados de XPS:

En la **Tabla VIII.1** se presentan condensados los datos de XPS, de los diferentes catalizadores evaluados en la presente Tesis: la temperatura de reducción a la cual fueron sometidos, la energía de enlace (BE) determinada para cada catalizador; y, por último, las relaciones atómicas Metal / Soporte; Cloro / Metal, Metal / Metal (para bimetálicos).

**Tabla VIII.1:** Resultados de XPS

<i>Catalizador</i>	<i>T<sub>RED</sub> (K)</i>	<i>BE (eV)</i>	<i>M<sup>v</sup>/(M<sup>n+</sup>+M<sup>o</sup>)<sup>(1)</sup></i>	<i>Relaciones atómicas<sup>(2)</sup></i>
Ru <sub>(5%)</sub> /Al (sin calcinar)	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,0	69,2 %	Ru/Al: 0,0022
		281,5	30,8 %	Cl/Ru: 17,89
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 279,6	60,4 %	Ru/Al: 0,0045
		280,7	39,6 %	Cl/Ru: 3,76
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	373	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,8	56,6 %	Ru/Al: 0,0067
		282,8	43,4 %	Cl/Ru: 4,91
Ru <sub>(5%)</sub> /GF	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,0	100,0 %	Ru/C: 0,0039
				Cl/Ru: 23,89

<i>Catalizador</i>	$T_{RED}$ (K)	<i>BE (eV)</i>	$M^x/(M^{m+}+M^o)^{(1)}$	<i>Relaciones atómicas<sup>(2)</sup></i>
Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,7	100,0 %	Ru/Al: 0,016 Cl/Ru: 0
Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 282,1	100,0 %	Ru/C: 0,013 Cl/Ru: 2,96
Pd <sub>(5%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 336,5	100,0 %	Cl/Pd: 0,2
Pd <sub>(5%)</sub> /Al	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 337,0	100,0 %	Cl/Pd: 0,6
Pd <sub>(5%)</sub> /GF	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 336,8	100,0 %	Cl/Pd: 0,3
Pd <sub>(5%)</sub> /GF	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 337,2	100,0 %	Cl/Pd: 0,7
Pd <sub>(1%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,0	100,0 %	Pd/Al: 0,0041 Cl/Pd: 0
Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 334,9	100,0 %	Pd/Al: 0,0032 Cl/Pd: 0
Pd <sub>(3%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,1 336,5	85 % 15 %	Pd/C: 0,32 Cl/Pd: 0,078
Pd <sub>(1%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,1 336,5	91 % 9 %	Pd/C: 0,17 Cl/Pd: 0,45
Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,2	100,0 %	Pd/C: 0,0064 Cl/Pd: 1,56
PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 334,9	100,0 %	Pd/Al: 0,038 N/Pd: 0
PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,2	100,0 %	Pd/C: 0,074 N/Pd: 0

<i>Catalizador</i>	$T_{RED}$ (K)	<i>BE</i> (eV)	$M^x/(M^{n+}+M^0)^{(1)}$	<i>Relaciones atómicas</i> <sup>(2)</sup>
Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al	673	Ni 2p <sub>3/2</sub> : 852,5	100,0 %	Ni/Al: 0,0082 Cl/Ni: 0
Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Ni 2p <sub>3/2</sub> : 857,3	100,0 %	Ni/C: 0,011 Cl/Ni: 2,04
Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(0,5%)</sub> /Al	673	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,6	100,0 %	Ni/Pd: 1,8
Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(1%)</sub> /Al	673	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,9	100,0 %	Ni/Pd: 3,0
Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al	393	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,8	100,0 %	W/Pd: 6,7
Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,7	100,0 %	W/Pd: 6,7
Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al	773	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,3	100,0 %	W/Pd: 6,7
Catalizador de <i>Lindlar</i>	---	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,1	77,0 %	
		336,3	16,0 %	
		337,7	7,0 %	

<sup>(1)</sup>  $M^x$ , con  $x$ : 0 ó  $n+$

<sup>(2)</sup> Las relaciones atómicas son expresadas en % át / % át.

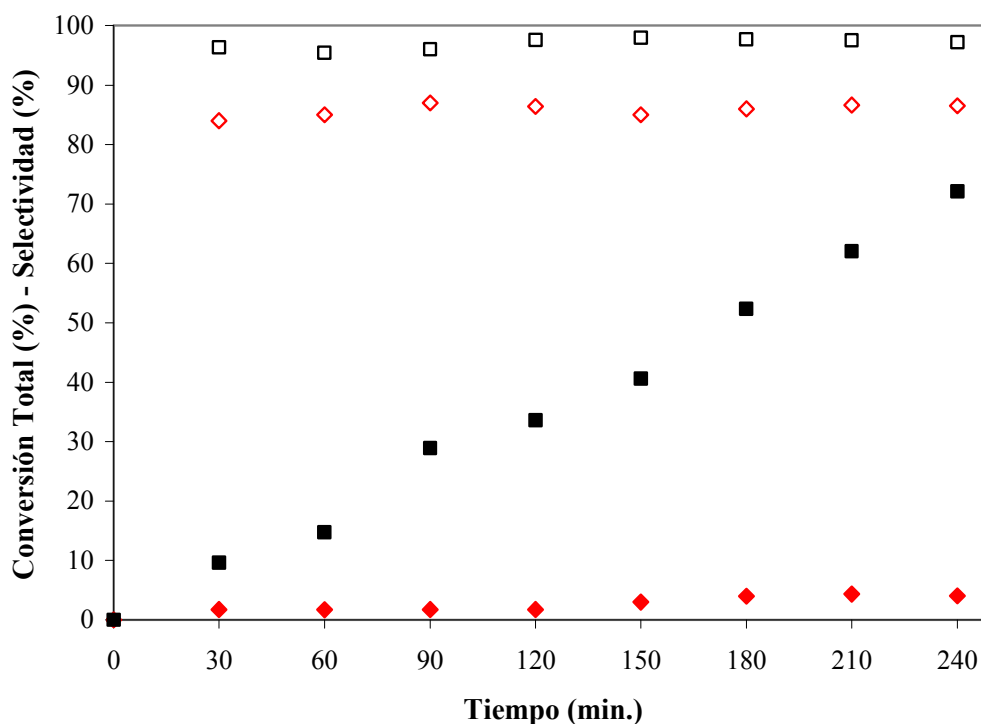
## CAPITULO IX: EVALUACIÓN CATALITICA

En todas las evaluaciones catalíticas los únicos productos y el reactivo que se detectaron por Cromatografía Gaseosa fueron: *n-heptano*, *1-hepteno* y *1-heptino*.

### IX.1) EFECTO DEL TRATAMIENTO DE CALCINACION

Se estudió el efecto del tratamiento de calcinación sobre la conversión total y la selectividad a 1-hepteno. El catalizador evaluado fue:  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado a partir de una solución de cloruro de rutenio. Una porción fue secada, calcinada a 773 K y reducido a 573 K; otra porción fue secada y reducida a 573 K.

La **Figura IX.1** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado y sin calcinar, pero ambos reducidos. En la **Tabla IX.1** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



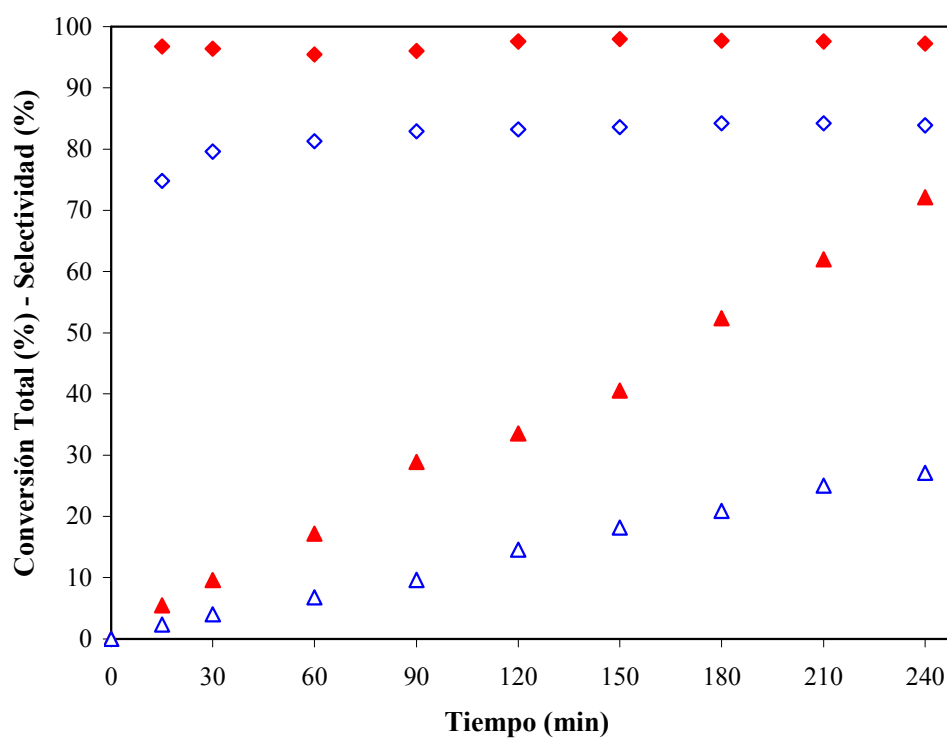
**Figura IX.1:** Influencia del tratamiento de calcinación para  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$ .  
 Calcinado: (□) y Sin Calcinado (◇). Conversión Total (símbolos llenos) -  
 Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos).

## IX.2) EFECTO TEMPERATURA DE PRETRATAMIENTO

Se estudió el efecto de la temperatura de pretratamiento con hidrógeno ( $T_{\text{RED}}$ ) sobre la conversión total y la selectividad a 1-hepteno. Los catalizadores evaluados fueron:  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  y  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$ , cuyas sales precursoras fueron cloruro de rutenio y cloruro de paladio, respectivamente. Las  $T_{\text{RED}}$  seleccionadas fueron 373 y 573 K. Las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo a 303 K y 150 kPa.

La **Figura IX.2** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  evaluado a dos temperaturas de reducción: 373 y 573 K. En la **Tabla IX.2** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



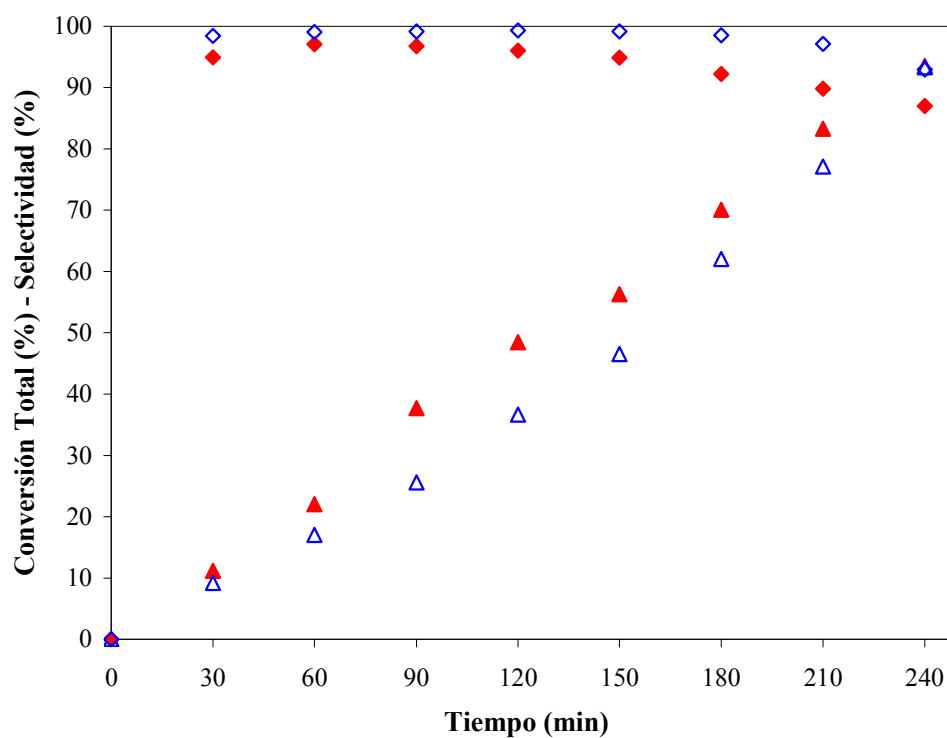


**Figura IX.2:** Influencia de la temperatura de reducción para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$T_{\text{RED}}$ : 373 K (símbolos vacíos) y 573 K (símbolos llenos).

Conversión Total ( $\Delta$ ) - Selectividad a 1-hepteno ( $\diamond$ ).

La **Figura IX.3** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  evaluado a dos temperaturas de reducción: 373 y 573 K. En la **Tabla IX.3** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

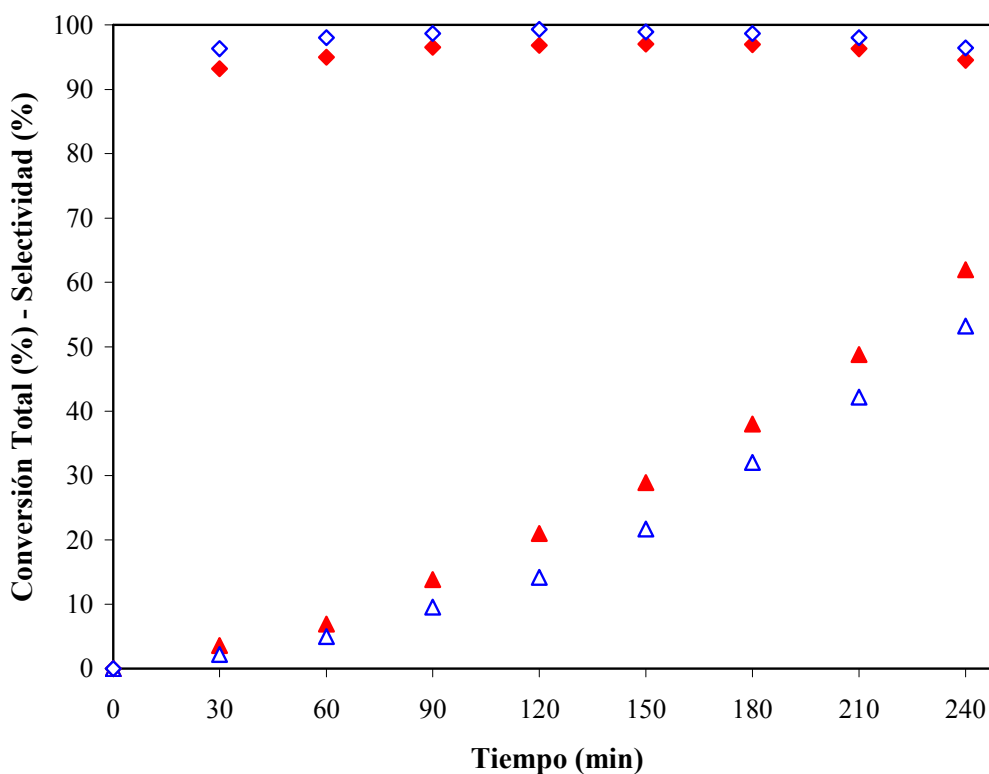


**Figura IX.3:** Influencia de la temperatura de reducción para  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$

$T_{\text{RED}}$ : 373 K (símbolos vacíos) y 573 K (símbolos llenos).

Conversión Total ( $\Delta$ ) - Selectividad a 1-hepteno ( $\diamond$ ).

La **Figura IX.4** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$  evaluado a dos temperaturas de reducción: 373 y 573 K. En la **Tabla IX.4** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

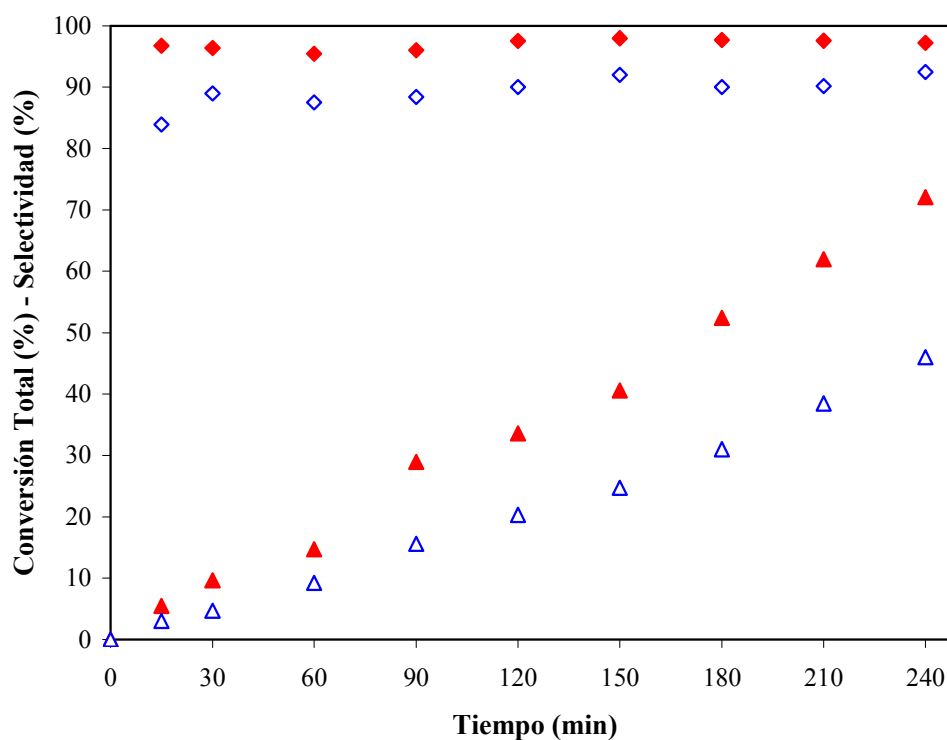


**Figura IX.4:** Influencia de la temperatura de reducción para Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 –  
 $T_{RED}$ : 373 K (símbolos vacíos) y 573 K (símbolos llenos).  
 Conversión Total (Δ) – Selectividad a 1-hepteno (◊)

### IX.3) EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

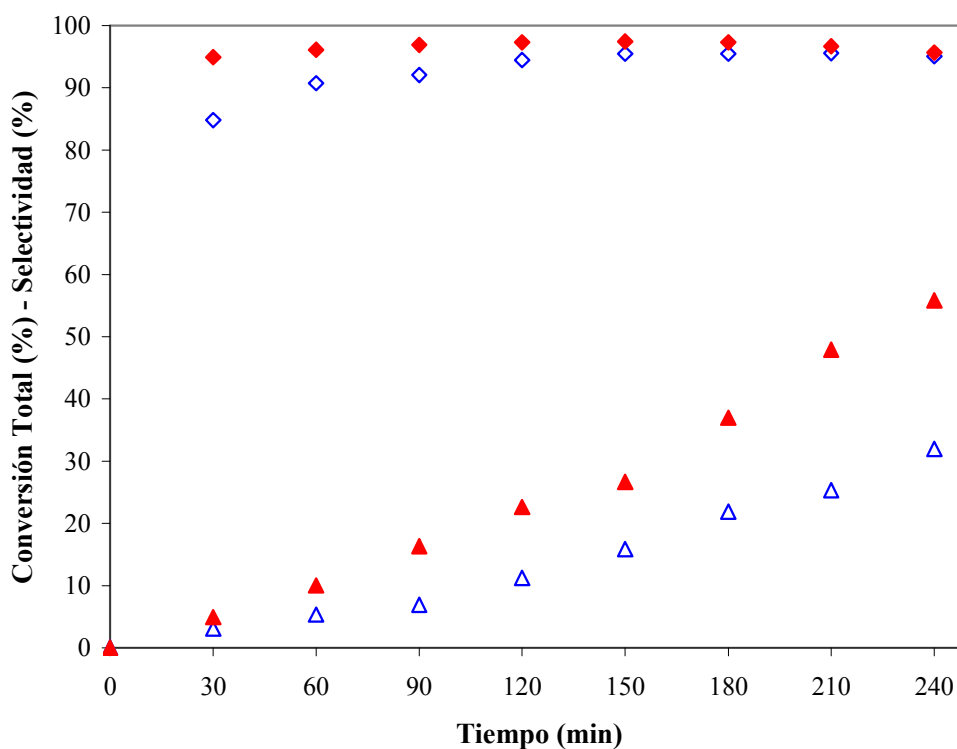
Se evaluó el efecto de la temperatura de reacción, 280 y 303 K, sobre la conversión total y la selectividad a 1-hepteno. Los catalizadores estudiados fueron: Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45, Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45, todos reducidos a 573 K. La presión de trabajo fue 150 kPa.

La **Figura IX.5** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluado a dos temperaturas de reacción ( $T_{REACCIÓN}$ ): 280 y 303 K. En la **Tabla IX.5** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



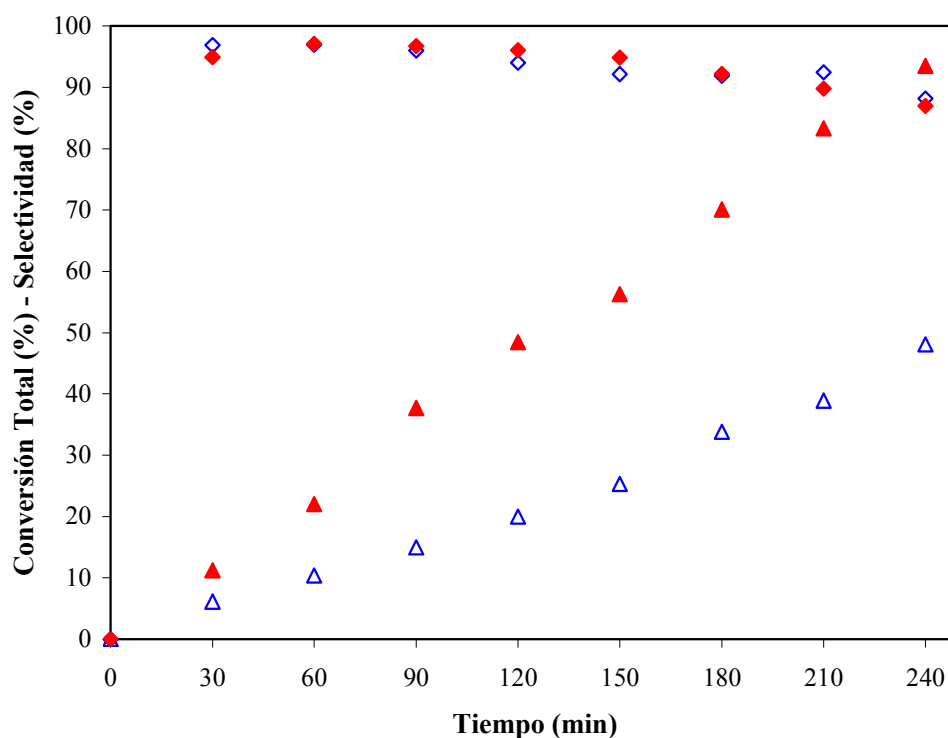
**Figura IX.5:** Influencia de la  $T_{\text{REACCIÓN}}$  para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $T_{\text{RED}}$ : 573 K.  $T_{\text{REACCIÓN}}$ : 280 K (símbolos vacíos) y 303 K (símbolos llenos). Conversión Total ( $\Delta$ ) - Selectividad a 1-hepteno ( $\diamond$ ).

La **Figura IX.6** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF-45}$  evaluado a dos temperaturas de reacción: 280 y 303 K. En la **Tabla IX.6** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



**Figura IX.6:** Influencia de la temperatura de reacción para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF-45}$ .  $T_{\text{RED}}$ : 573 K.  
 $T_{\text{REACCIÓN}}$ : 280 K (símbolos vacíos) y 303 K (símbolos llenos).  
 Conversión Total ( $\Delta$ ) - Selectividad a 1-hepteno ( $\diamond$ ).

La **Figura IX.7** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  evaluado a dos temperaturas de reacción: 280 y 303 K. En la **Tabla IX.7** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

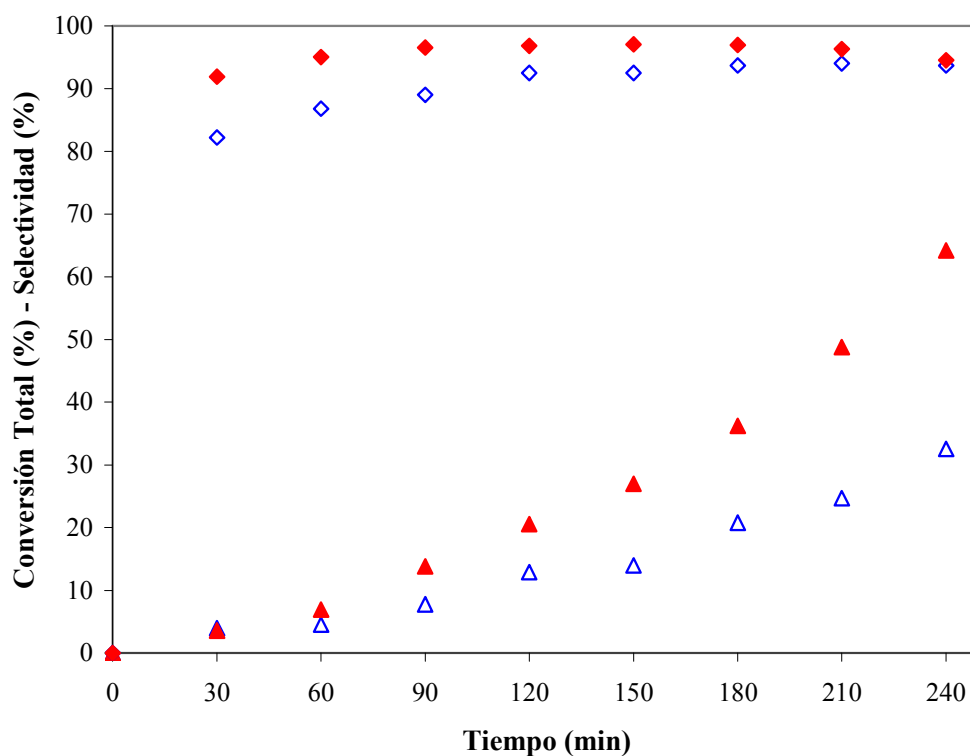


**Figura IX.7:** Influencia temperatura de reacción para  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$   $T_{\text{RED}}$ : 573 K.

$T_{\text{REACCIÓN}}$ : 280 K (símbolos vacíos) y 303 K (símbolos llenos).

Conversión Total ( $\Delta$ ) - Selectividad a 1-hepteno ( $\diamond$ ).

La **Figura IX.8** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{GF-45}$  evaluado a dos temperaturas de reacción: 280 y 303 K. En la **Tabla IX.8** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



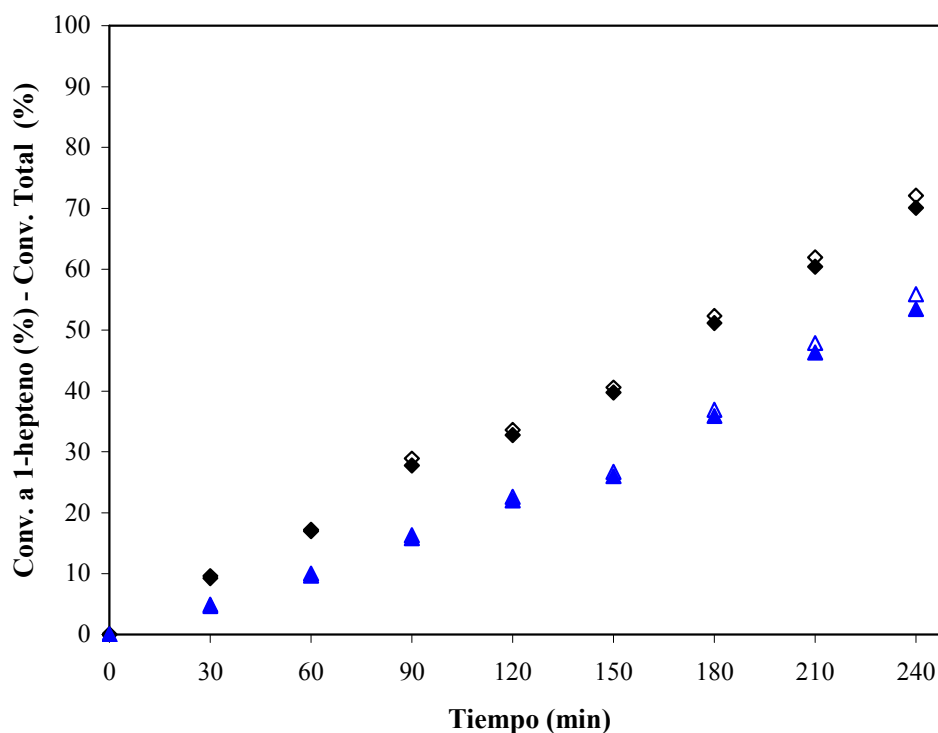
**Figura IX.8:** Influencia temperatura de reacción para  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{GF-45}$ .  $T_{\text{RED}}$ : 573 K.

$T_{\text{REACCIÓN}}$ : 280 K (símbolos vacíos) y 303 K (símbolos llenos).

Conversión Total ( $\Delta$ ) - Selectividad a 1-hepteno ( $\diamond$ ).

#### IX.4) EFECTO DEL SOPORTE

La **Figura IX.9** muestra los valores de conversión total (%) y conversión a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF-45}$ , evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 573 K. En la **Tabla IX.9** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



**Figura IX.9:** Influencia del soporte para los catalizadores de  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  ( $\diamond, \blacklozenge$ ) y  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{GF-45}}$  ( $\triangle, \blacktriangle$ ). Conversión Total (símbolos vacíos) – Conversión a 1-hepteno (símbolos llenos).

$T_{\text{RED}}$ : 573 K.  $T_{\text{REACCIÓN}}$ : 303 K.

La **Figura IX.10** muestra los valores de conversión total (%) y conversión a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores de  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  y  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$ , evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 573 K. En la **Tabla IX.10** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



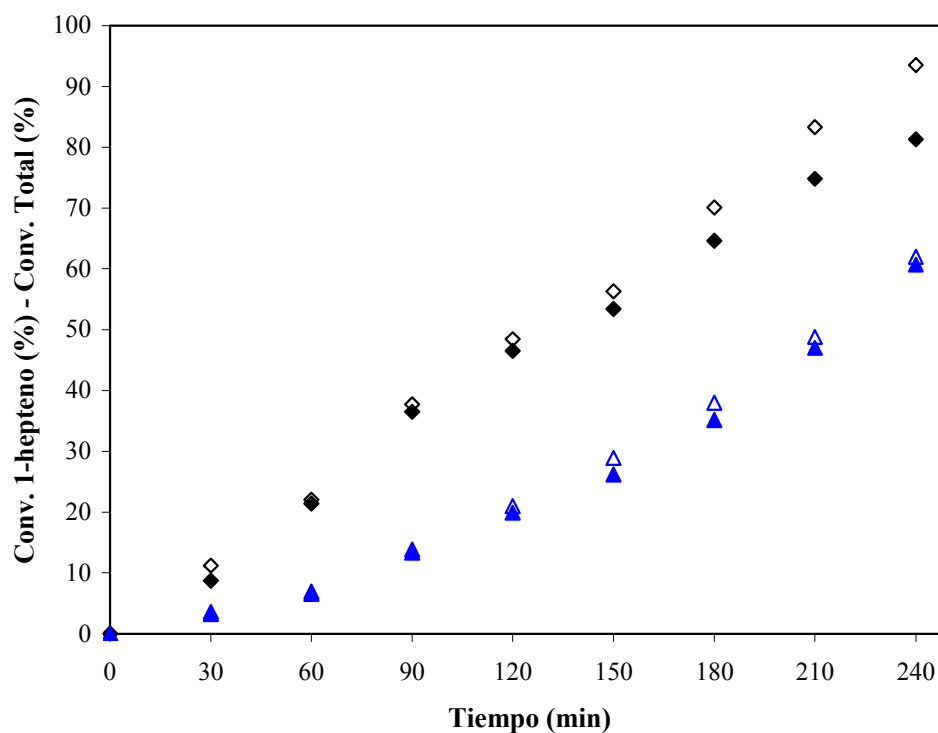


Figura IX.10: Influencia del soporte para los catalizadores de Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇, ◆) y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 (△, ▲). Conversión Total (símbolos vacíos) – Conversión a 1-hepteno (símbolos llenos).

T<sub>RED</sub>: 573 K. T<sub>REACCIÓN</sub>: 303 K.

La Figura IX.11 muestra los valores de conversión total (%) y conversión a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores de Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR y Ru<sub>(0,4%)</sub>/GF-45, evaluados a 303 K (T<sub>REACCIÓN</sub>) y reducidos a 373 K. En la Tabla IX.11 que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

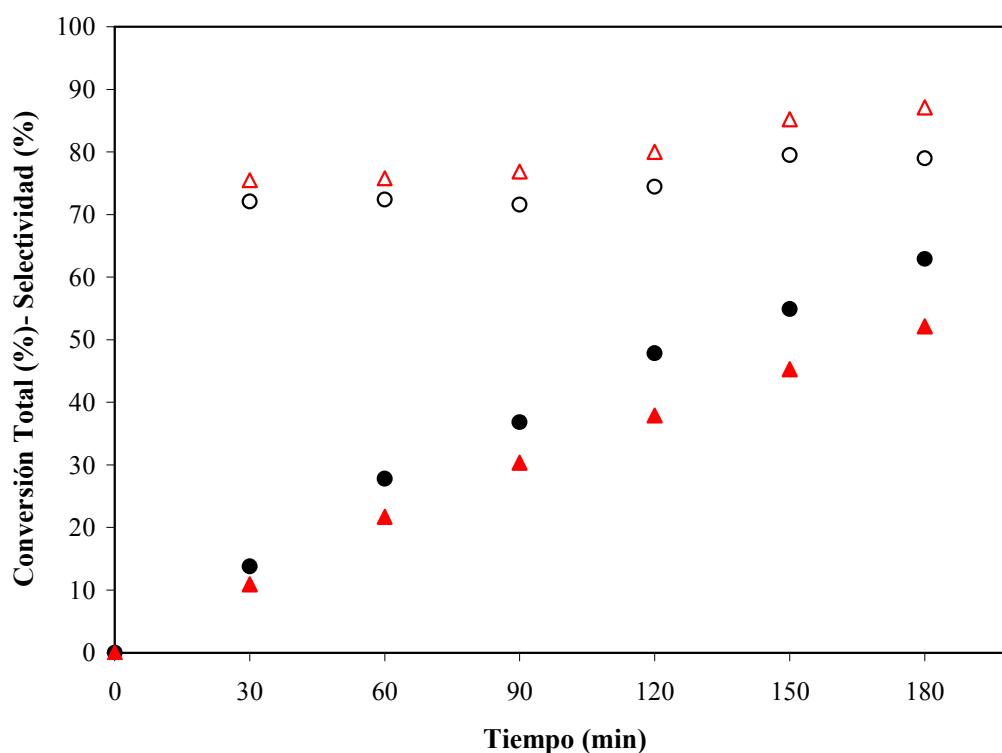


Figura IX.11: Influencia del soporte para los catalizadores de  $\text{Ru}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$  (▲) y  $\text{Ru}_{(0,4\%)/\text{GF-45}}$  (●).

Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos)

$T_{\text{RED}}$ : 573 K.  $T_{\text{REACCIÓN}}$ : 303 K

#### IX.5) EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS METALES SOPORTADOS

La Figura IX.12 muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , evaluado a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducido a 573 K, con diferentes concentraciones del metal sobre el soporte. En la Tabla IX.12 que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

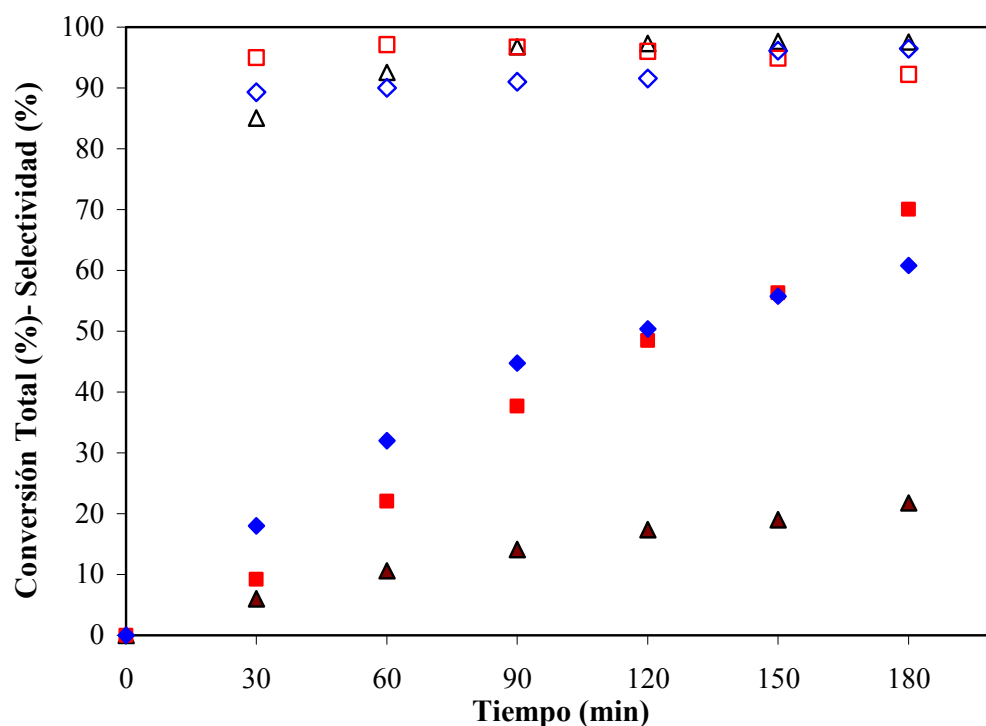
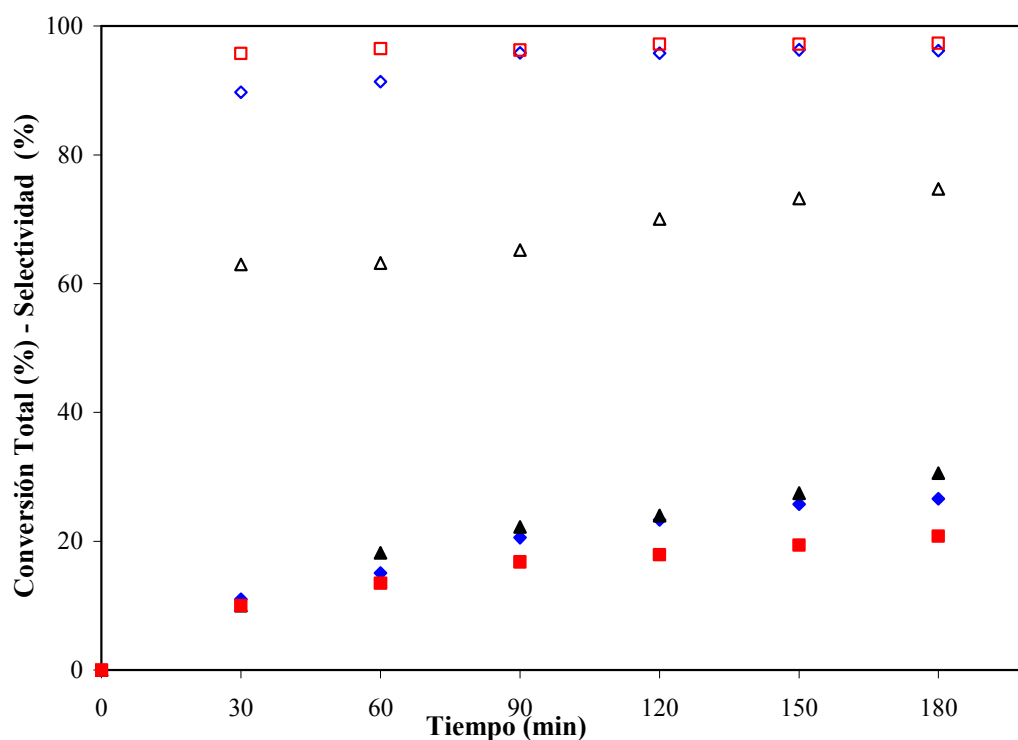


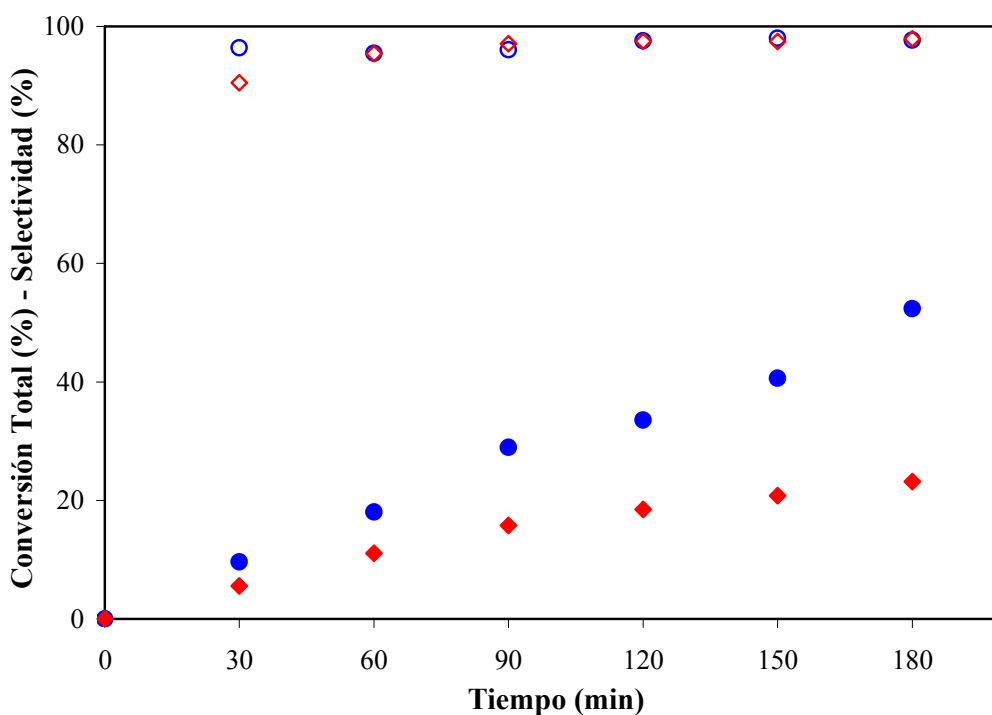
Figura IX.12: Influencia de la concentración de los metales en Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□)-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆) - Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) -Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos).

La Figura IX.13 muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para el catalizador de Pd/CNR evaluado a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducido a 573 K, con diferentes concentraciones del metal sobre el soporte. En la Tabla IX.13 que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



**Figura IX.13:** Influencia de la concentración de los metales en Pd<sub>(3%)</sub>/CNR (◇)- Pd<sub>(1%)</sub>/CNR (□)- Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR (Δ)- Conversión Total (símbolos llenos) – Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos).

La **Figura IX.14** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores: Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 573 K, con diferentes concentraciones del metal sobre el soporte. En la **Tabla IX.14** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



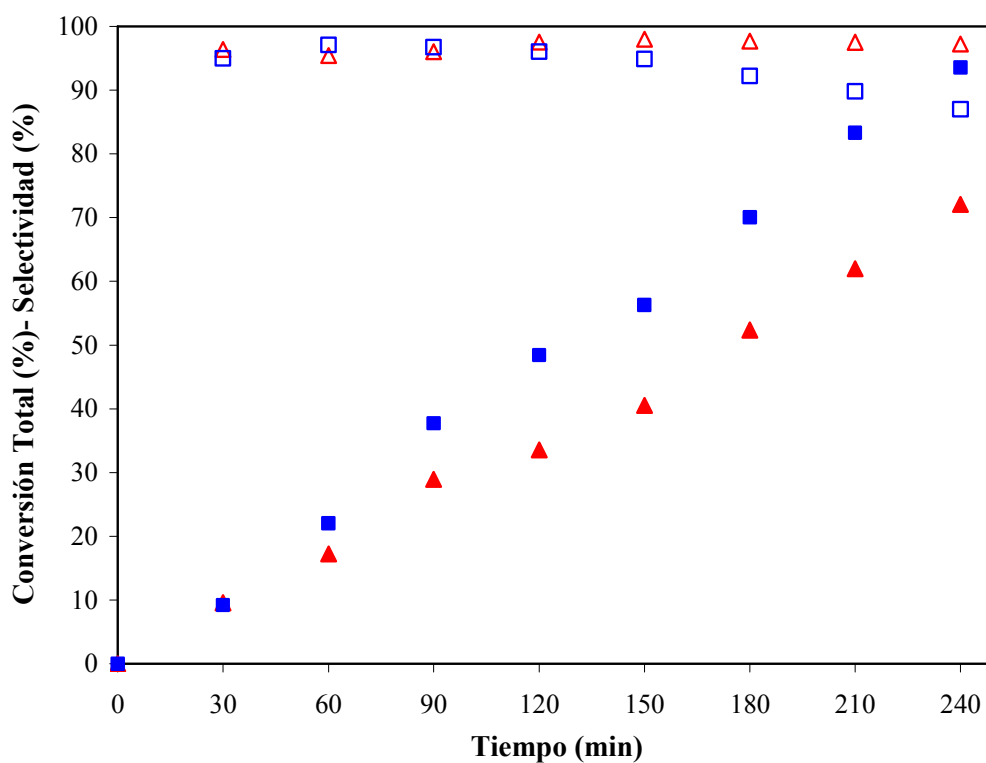
**Figura IX.14:** Influencia de la concentración de los metales en  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (●)-  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (◆)- Conversión Total (símbolos llenos) – Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos).

#### IX.6) EFECTO DE LOS METALES

Se estudió el efecto de los diferentes metales soportados, tales como paladio y rutenio al 5%, soportados en alúmina y en carbón. También fueron evaluados: rutenio, paladio (cloruro y nitrato) y níquel al 0,4 % de cada metal sobre el soporte (alúmina y carbón). Las condiciones de trabajo para estos catalizadores fueron:  $T_{\text{RED}}$ : 573 K (para los catalizadores soportados en alúmina y GF-45) y 373 K (para los catalizadores soportados sobre CNR),  $T_{\text{REACCION}}$ : 303 K, presión de trabajo: 150 kPa.

La **Figura IX.15** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores:  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  evaluados a

303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 573 K, a fin de evaluar el efecto catalítico del metal. En la **Tabla IX.15** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



**Figura IX.15:** Influencia de los metales soportados en Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□)- Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Δ) .  
Conversión Total (símbolos llenos) – Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos).

La **Figura IX.16** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores: Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 y Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45 evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 573 K, a fin de evaluar el efecto catalítico del metal. En la **Tabla IX.16** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

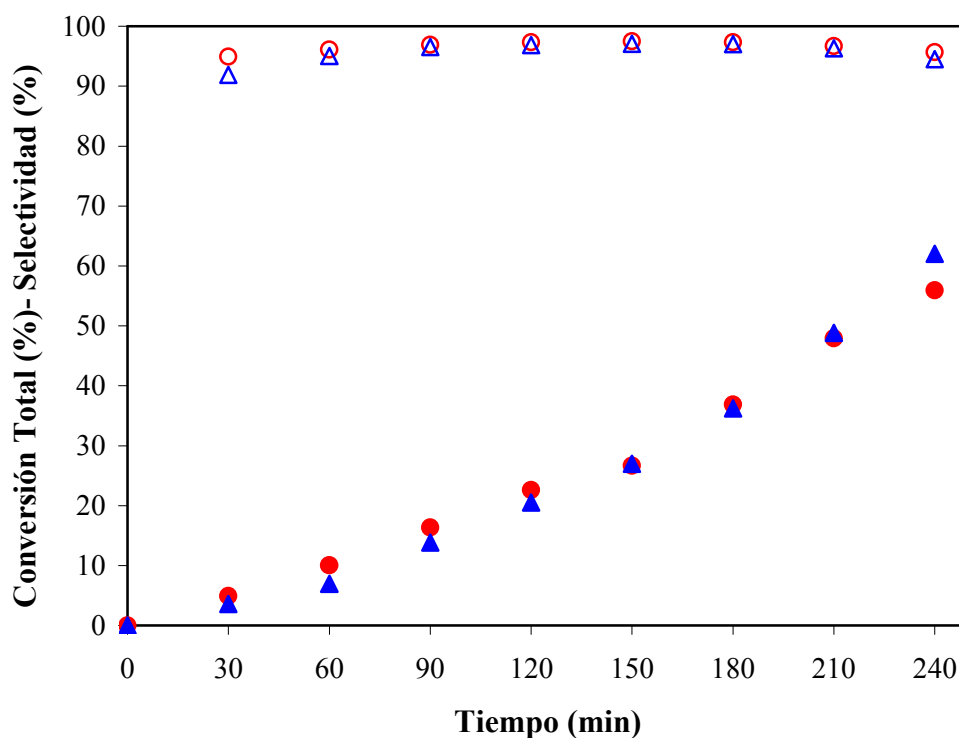


Figura IX.16: Influencia de los metales soportados en Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 (Δ) - Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45 (●) Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos)

La Figura IX.17 muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores: Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluados a 303 K (T<sub>REACCIÓN</sub>) y reducidos a 573 K, a fin de evaluar el efecto catalítico del metal. En la Tabla IX.17 que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.

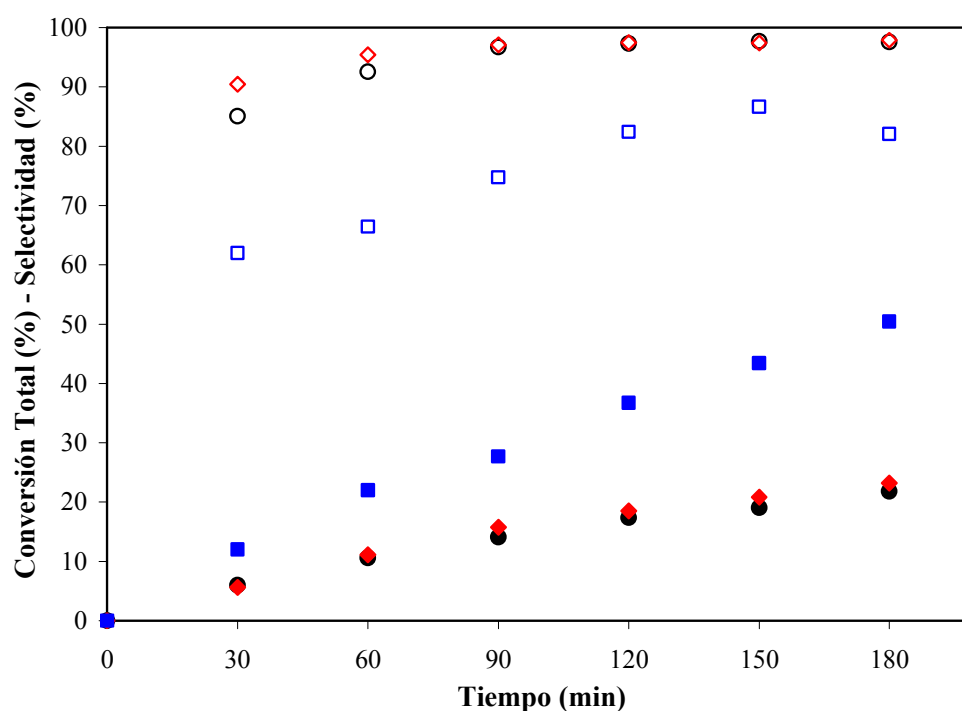
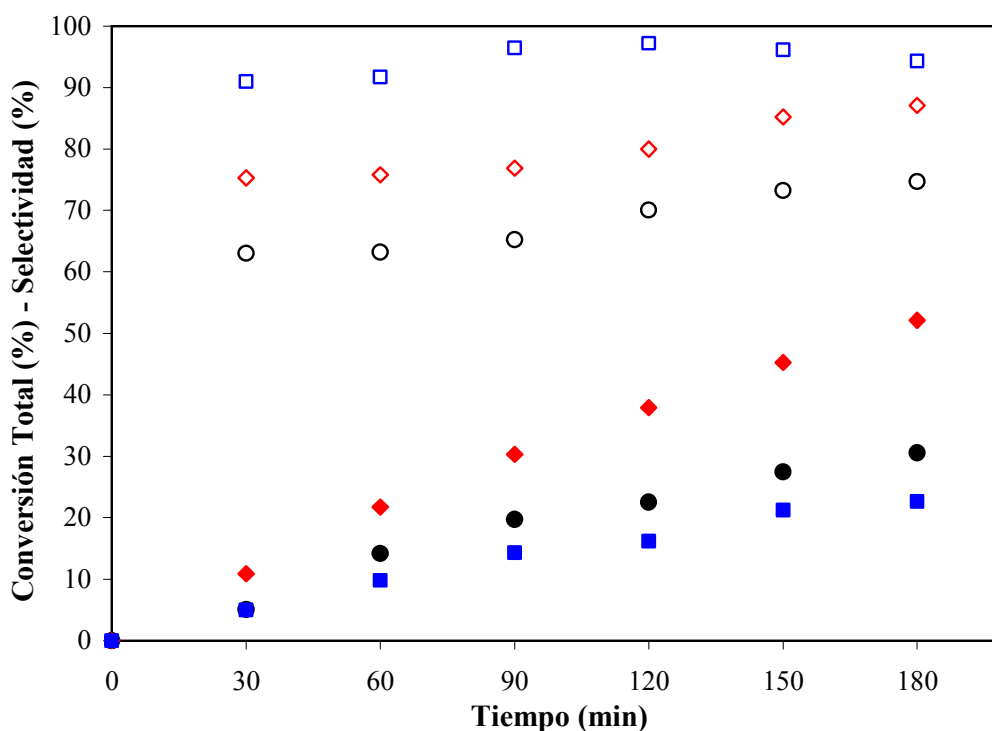


Figura IX.17: Influencia de los metales en Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) - Ru<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇) - Ni<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□) - Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos)

La Figura IX.18 muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores: Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR y Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 373 K, a fin de evaluar el efecto catalítico del metal. En la Tabla IX.18 que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.





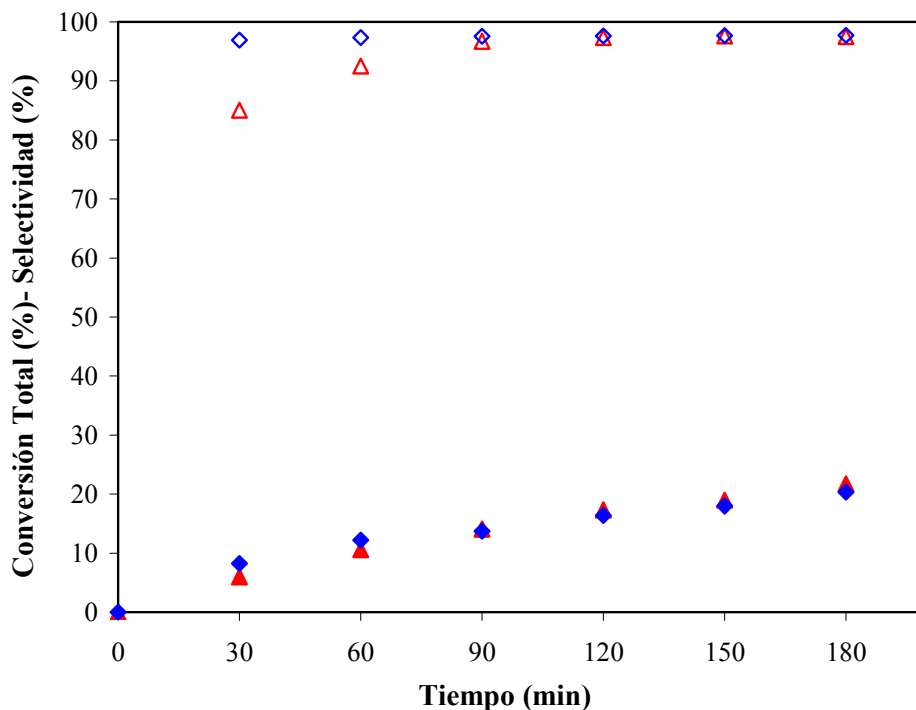
**Figura IX.18:** Influencia de los metales Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR (●) - Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR (◊) Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR (□)  
 Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos)

### IX.7) EFECTO DE LAS SALES PRECURSORAS

En esta sección se evaluó el efecto de las sales precursoras del mismo metal utilizadas durante la preparación de los catalizadores. Se utilizaron nitrato y cloruro de paladio al 0,4 % de metal sobre el soporte (alúmina y CNR). Los mismos fueron evaluados a 303 K y 150 kPa. Los catalizadores soportados sobre alúmina fueron reducidos a 573 K y los soportados sobre el carbón activado, a 373 K.

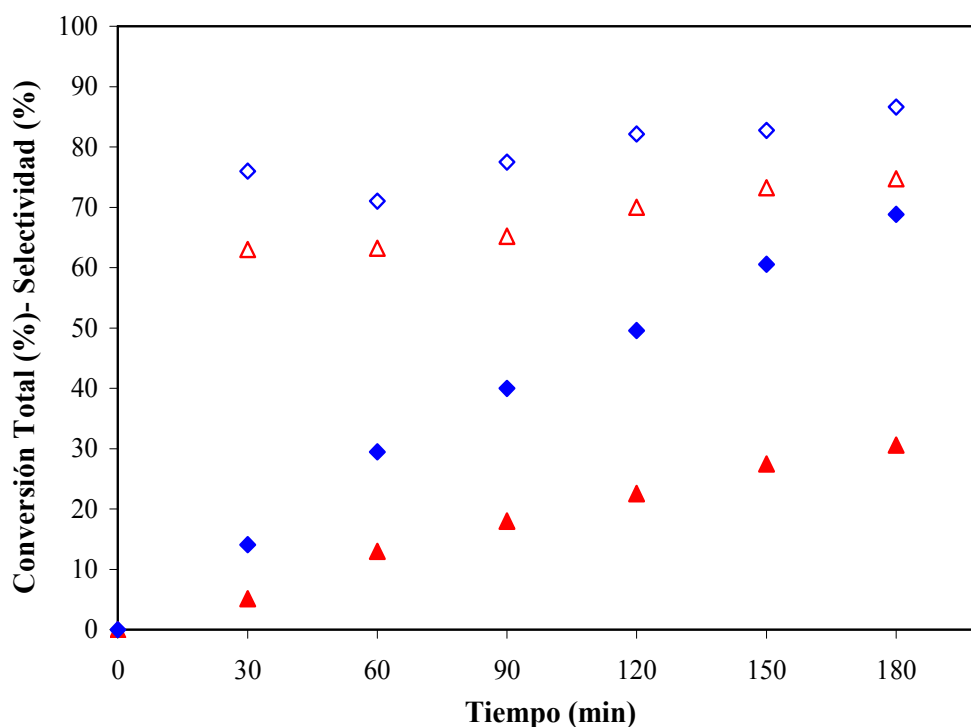
La **Figura IX.19** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluados a 303 K (T<sub>REACCIÓN</sub>) y reducidos a 573 K, a fin de evaluar el efecto catalítico de la sal de metal

precursora. En la **Tabla IX.19** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados.



**Figura IX.19:** Influencia de las sales precursoras en Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲) - PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆). Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos)

La **Figura IX.20** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad (%) en función del tiempo (min) para Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR y PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 373 K, a fin de evaluar el efecto catalítico de la sal de metal precursora. En la **Tabla IX.20** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados



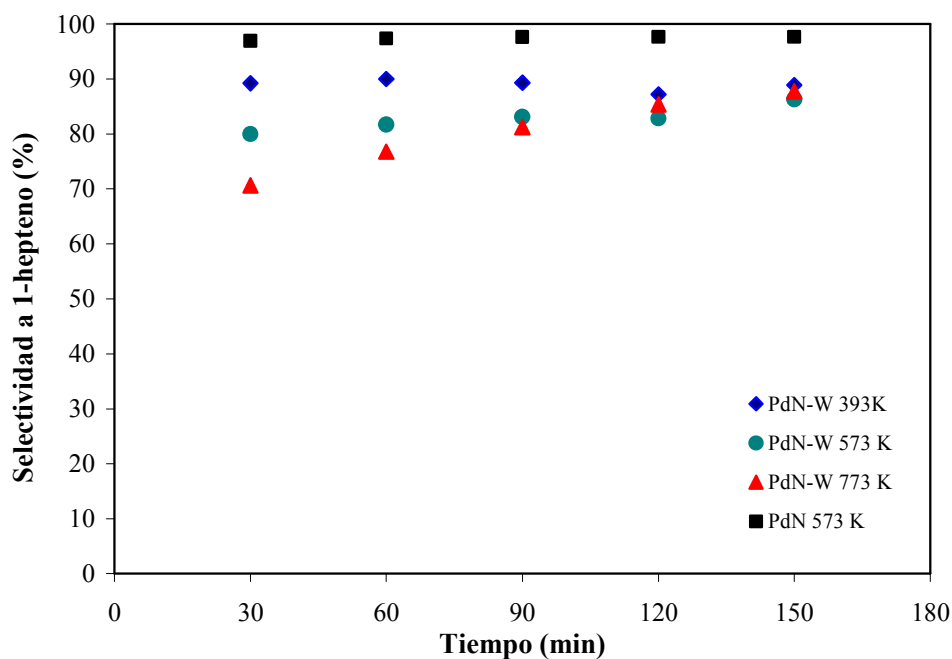
**Figura IX.20:** Influencia de las sales precursoras en Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR (▲) - PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR (◆).  
Conversión Total (símbolos llenos) - Selectividad a 1-hepteno (símbolos vacíos)

## IX.8) BIMETÁLICOS

Los catalizadores bimetalicos fueron preparados a fin de evaluar el efecto de la temperatura de reducción (Pd-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el efecto de la concentración del co-metal adicionado en el catalizador (Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### IX.8-a) EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN

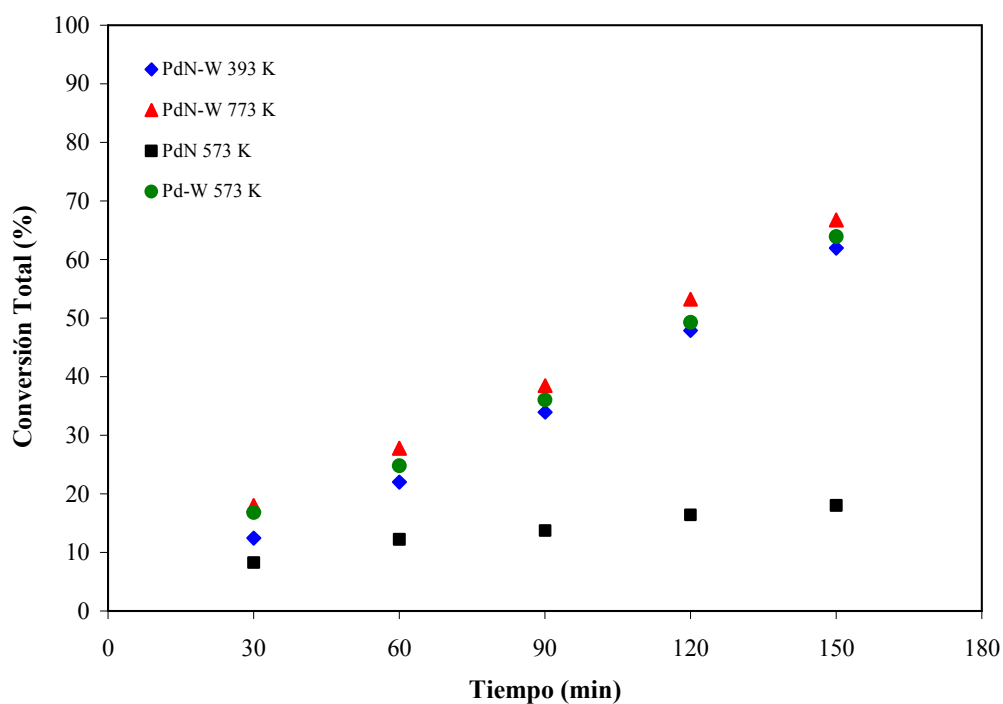
La **Figura IX.21** muestra los valores de selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducido a 573 K, y el bimetalico PdN<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluados a 303 K (T<sub>REACCIÓN</sub>) y reducidos a diferentes temperaturas: 393, 573 y 773 K.



**Figura IX.21:** Efecto de la temperatura de pretratamiento en catalizadores bimetalícos ( $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ ). Selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min)

La **Figura IX.22** muestra los valores de conversión total (%) en función del tiempo (min) para  $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ , reducido a 573 K, y el bimetalíco  $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a diferentes temperaturas: 393, 573 y 773 K.

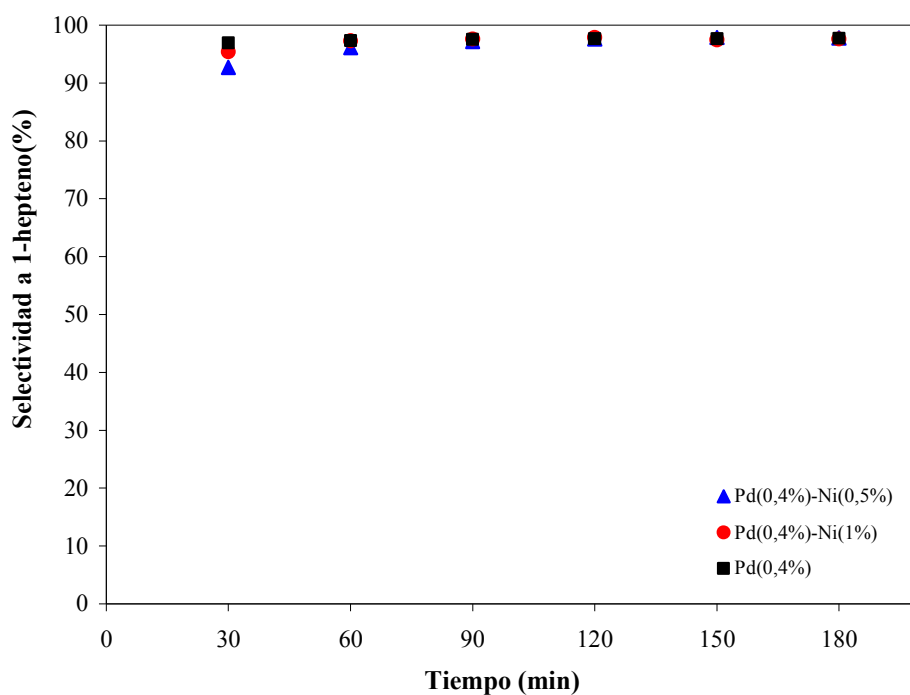
En la **Tabla IX.21** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados en las **Figuras IX.21** y **IX.22**.



**Figura IX.22:** Efecto de la temperatura de pretratamiento en catalizadores bimetalícos ( $\text{PdN}_{(0,4\%)}\text{-W}_{(2,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Conversión Total (%) en función del tiempo (min)

### IX.8-b) EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL SEGUNDO METAL

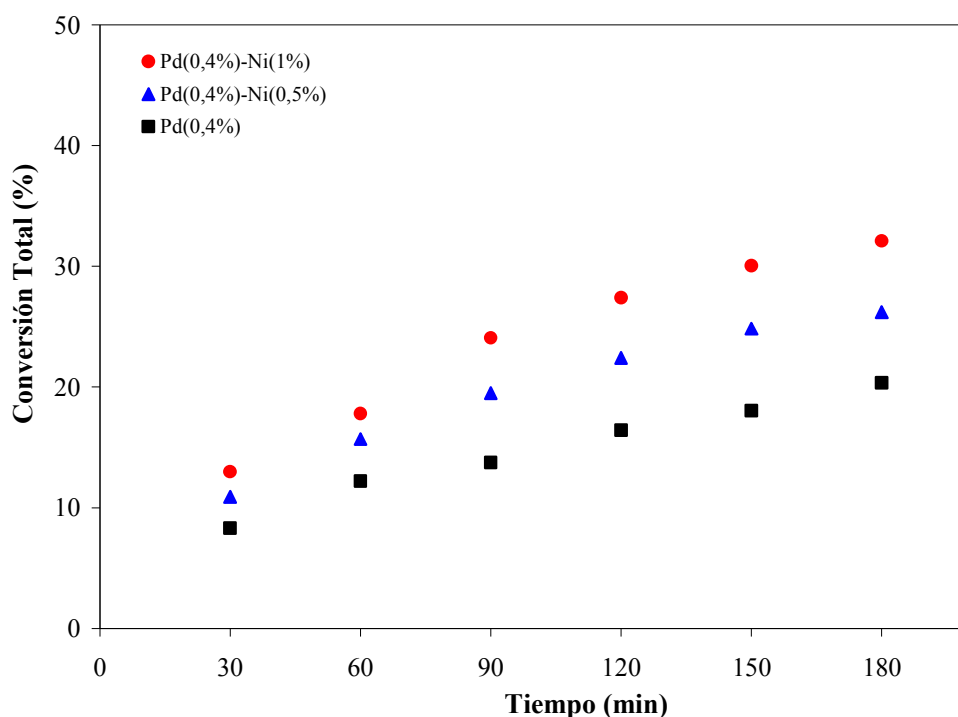
La **Figura IX.23** muestra los valores de selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para  $\text{Pd}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y los bimetalícos  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-Ni}_{(x\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  evaluados a 303 K ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ ) y reducidos a 573 K, a fin de evaluar el efecto catalítico de la concentración del co-metal soportado.



**Figura IX.23:** Efecto de la concentración del segundo metal en catalizadores bimetalógicos (Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min)

La **Figura IX.24** muestra los valores de conversión total (%) en función del tiempo (min) para Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los bimetalógicos Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(x%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluados a 303 K (T<sub>REACCIÓN</sub>) y reducidos a 573 K, a fin de evaluar el efecto catalítico de la concentración del co-metal soportado.

En la **Tabla IX.22** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados en las **Figuras IX.23** y **IX.24**.



**Figura IX.24:** Efecto de la concentración del segundo metal en catalizadores bimetalícos (Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Conversión Total (%) en función del tiempo (min)

### IX.9) LINDLAR

A modo de comparación y teniendo en cuenta que el catalizador de *Lindlar* es un clásico referente para las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos, como se ha mencionado en capítulos anteriores, fue evaluado a 303 K y 150 kPa.

La **Figura IX.25** muestra los valores de selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el clásico catalizador de *Lindlar*. La **Figura IX.26** muestra los valores de conversión total (%) y conversión a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para el clásico catalizador de *Lindlar*. En la **Tabla IX.23** que se presenta al final de este capítulo, se resumen los datos graficados en las **Figuras IX.25** y **IX.26**.

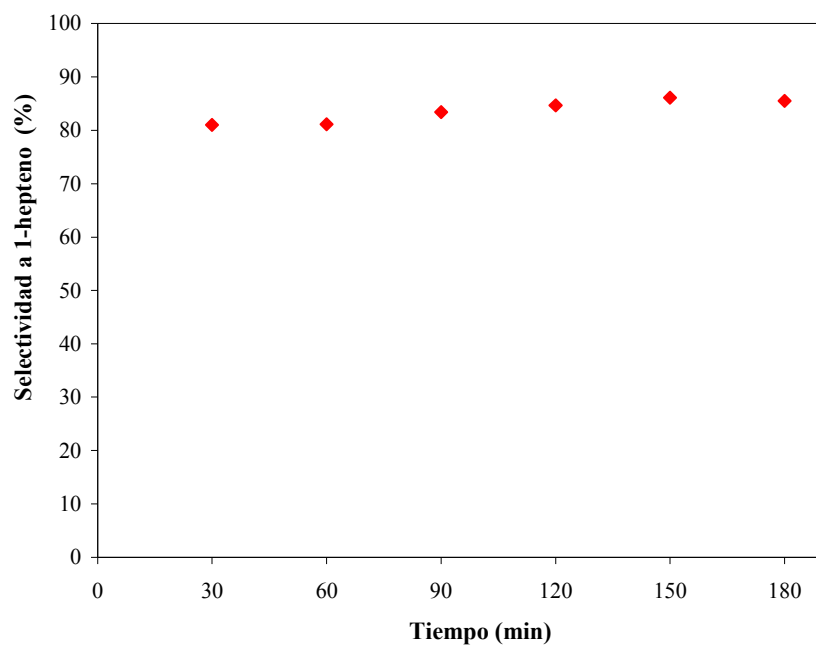


Figura IX.25: Selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min) para *Lindlar*

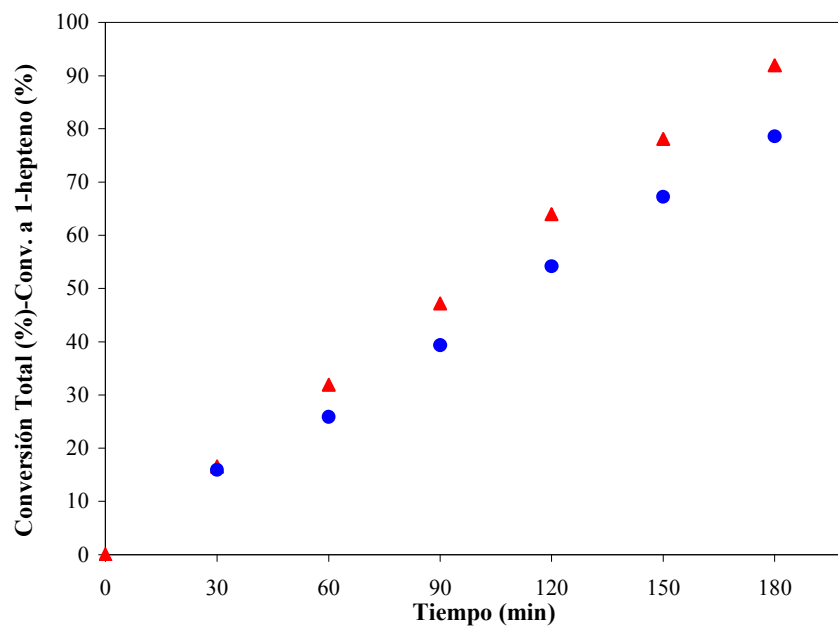


Figura IX.26: Conversión Total (%) (▲) y Conversión a 1-hepteno (%) (●) en función del tiempo (min) para el catalizador de *Lindlar*



## 1) Efecto Temperatura de tratamiento de calcinación

Tabla IX.1: Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sin Calcinar y Calcinado (referencia Figura IX.1)

Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sin Calcinar		Calcinado	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
Tiempo (min)				
0	0,0		0,0	
30	1,8	84,0	9,6	96,4
60	1,7	85,2	17,2	95,4
90	1,7	87,0	28,9	96,0
120	1,7	86,4	33,6	97,5
150	3,0	85,0	40,6	98,0
180	4,1	86,0	52,4	97,7
210	4,4	86,6	62,0	97,5
240	4,1	86,5	72,1	97,2

## 2) Efecto Temperatura de pretratamiento

Tabla IX.2: Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.2)

Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>RED</sub> : 573 K		T <sub>RED</sub> : 373 K	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
Tiempo (min)				
0	0,0		0,0	
15	5,5	96,7	2,3	74,8
30	9,6	96,4	4,0	79,6
60	17,2	95,4	6,8	81,3
90	28,9	96,0	9,6	82,9
120	33,6	97,5	14,5	83,2
150	40,6	98,0	18,2	83,6
180	52,4	97,7	21,0	84,2
210	62,0	97,5	25,0	84,2
240	72,1	97,2	27,1	83,8

Tabla IX.3: Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.3)

Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>RED</sub> : 573 K		T <sub>RED</sub> : 373 K	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
Tiempo (min)				
0	0,0		0,0	
30	11,2	94,9	9,2	98,4
60	22,0	97,1	17,0	99,0
90	37,7	96,7	25,6	99,1
120	48,4	96,0	36,7	99,3
150	56,3	94,9	46,5	99,2
180	70,1	92,2	62,0	98,5
210	83,3	89,8	77,1	97,1
240	93,5	87,0	93,3	92,9

Tabla IX.4: Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 (referencia Figura IX.4)

Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45	T <sub>RED</sub> : 573 K		T <sub>RED</sub> : 373 K		
	Tiempo (min)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		
30	3,6	93,2	2,2	96,3	
60	6,9	95,0	5,0	98,0	
90	13,8	96,6	9,6	98,7	
120	21,0	96,8	14,2	99,3	
150	28,9	97,1	21,7	99,0	
180	38,0	97,0	32,0	98,6	
210	48,8	96,3	42,2	98,0	
240	62,0	94,5	53,2	96,5	

## 3) Efecto de la Temperatura de Reacción

Tabla IX.5: Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.5)

Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>REACCIÓN</sub> : 303 K		T <sub>REACCIÓN</sub> : 280 K		
	Tiempo (min)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		
15	5,5	96,7	3,0	83,9	
30	9,6	96,4	4,7	89,0	
60	17,2	95,4	9,2	87,5	
90	28,9	96,0	15,6	88,4	
120	33,6	97,5	20,3	90,0	
150	40,6	98,0	24,7	92,0	
180	52,4	97,7	31,0	90,0	
210	62,0	97,5	38,5	90,2	
240	72,1	97,2	46,0	92,5	

Tabla IX.6: Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45 (referencia Figura IX.6)

Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45	T <sub>REACCIÓN</sub> : 303 K		T <sub>REACCIÓN</sub> : 280 K		
	Tiempo (min)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		
30	4,9	94,9	3,1	84,8	
60	10,0	96,1	5,3	90,8	
90	16,3	96,9	6,9	92,1	
120	22,6	97,3	11,2	94,5	
150	26,7	97,5	15,8	95,5	
180	37,0	97,3	21,9	95,5	
210	47,9	96,7	25,3	95,6	
240	55,9	95,7	32,0	95,1	

Tabla IX.7: Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.7)

Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>REACCIÓN</sub> : 303 K		T <sub>REACCIÓN</sub> : 280 K		
	Tiempo (min)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		
30	11,2	94,9	6,1	96,9	
60	22,0	97,1	10,4	96,9	
90	37,7	96,7	15,0	96,0	
120	48,4	96,0	20,0	94,0	
150	56,3	94,9	25,3	92,2	
180	70,1	92,2	33,8	91,9	
210	83,3	89,8	38,9	92,4	
240	93,5	87,0	48,1	88,2	

Tabla IX.8: Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 (referencia Figura IX.8)

Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45	T <sub>REACCIÓN</sub> : 303 K		T <sub>REACCIÓN</sub> : 280 K		
	Tiempo (min)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		
30	3,6	93,2	2,8	82,2	
60	6,9	95,0	4,5	86,8	
90	13,8	96,6	7,8	89,0	
120	21,0	96,8	12,9	92,5	
150	28,9	97,1	14,0	92,5	
180	38,0	97,0	20,8	93,7	
210	48,8	96,3	24,7	94,0	
240	62,0	94,5	32,6	93,7	

## 4) Efecto del Soporte

Tabla IX.9: Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45 y Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.9)

Tiempo (min)	Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45		Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	X <sub>Total</sub> (%)	X <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	X <sub>eno</sub> (%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	4,9	4,7	9,6	9,3
60	10,0	9,6	17,2	16,4
90	16,3	15,8	28,9	27,7
120	22,6	22,0	33,6	32,8
150	26,7	26,0	40,6	39,8
180	37,0	36,0	52,4	51,2
210	47,9	46,3	62,0	60,5
240	55,9	53,5	72,1	70,1

**Tabla IX.10:** Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 y Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.10)

Tiempo (min)	Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45	
	X <sub>Total</sub> (%)	X <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	X <sub>eno</sub> (%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	11,2	10,6	3,6	3,4
60	22,0	21,4	6,9	6,6
90	37,7	36,5	13,8	13,3
120	48,4	46,5	21,0	20,3
150	56,3	53,4	28,9	28,1
180	70,1	64,6	38,0	36,9
210	83,3	74,9	48,8	47,0
240	93,5	81,3	62,0	58,6

**Tabla IX.11:** Ru<sub>(0,4%)</sub>/ CNR y Ru<sub>(0,4%)</sub>/ GF-45 (referencia Figura IX.11)

T (min)	Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR		Ru <sub>(0,4%)</sub> /GF-45	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0	
30	10,9	75,5	13,8	72,1
60	21,7	75,8	27,8	72,4
90	30,3	76,9	36,8	71,6
120	37,9	80,0	47,8	74,4
150	45,3	85,2	54,9	79,5
180	52,1	87,1	62,9	79,0

### 5) Efecto de la concentración de los metales soportados

**Tabla IX.12:** Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.12)

T (min)	Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		0,0	
30	11,2	94,9	18,0	89,3	6,0	85,1
60	22,0	97,1	32,0	90,0	10,6	92,5
90	37,7	96,7	44,7	91,0	14,1	96,7
120	48,4	96,0	50,3	91,5	17,4	97,3
150	56,3	94,9	55,8	96,1	19,0	97,7
180	70,1	92,2	60,8	96,5	21,8	97,6

**Tabla IX.13:** Pd<sub>(3%)</sub>/CNR, Pd<sub>(1%)</sub>/CNR y Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR (referencia **Figura IX.13**)

T (min)	Pd <sub>(3%)</sub> /CNR		Pd <sub>(1%)</sub> /CNR		Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		0,0	
30	11,0	89,7	10,0	95,8	10,0	63,0
60	15,1	91,4	13,5	96,5	18,2	63,2
90	20,6	95,8	16,8	96,3	22,2	65,2
120	23,3	95,8	17,9	97,2	24,0	70,0
150	25,8	96,3	19,4	97,1	27,5	73,2
180	26,6	96,2	20,8	97,4	30,6	74,7

**Tabla IX.14:** Ru<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia **Figura IX.14**)

Tiempo (min)	Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0	
30	5,6	90,5	9,6	96,4
60	11,1	95,4	17,2	95,4
90	15,8	97,1	28,9	96,0
120	18,5	97,5	33,6	97,5
150	20,8	97,4	40,6	98,0
180	23,2	97,9	52,4	97,7

## 6) Efecto de los Metales

**Tabla IX.15:** Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia **Figura IX.15**)

Tiempo (min)	Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0	
30	11,2	94,9	9,6	96,4
60	22,0	97,1	17,2	95,4
90	37,7	96,7	28,9	96,0
120	48,4	96,0	33,6	97,5
150	56,3	94,9	40,6	98,0
180	70,1	92,2	52,4	97,7
210	83,3	89,8	62,0	97,5
240	93,5	87,0	72,1	97,2

**Tabla IX.16:** Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45 y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 (referencia **Figura IX.16**)

Tiempo (min)	Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45		Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0	
30	4,9	94,9	3,6	93,2
60	10,0	96,1	6,9	95,0
90	16,3	96,9	13,8	96,6
120	22,6	97,3	21,0	96,8
150	26,7	97,5	28,9	97,1
180	37,0	97,3	38,0	97,0
210	47,9	96,7	48,8	96,3
240	55,9	95,7	62,0	94,5

**Tabla IX.17:** Ru<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia **Figura IX.17**)

T (min)	Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		0,0	
30	5,6	90,5	6,0	85,1	12,0	62,0
60	1,11	95,4	10,6	92,5	22,0	66,4
90	15,8	97,1	14,1	96,7	27,7	74,7
120	18,5	97,5	17,4	97,3	36,7	82,4
150	20,8	97,4	19,0	97,7	43,4	86,6
180	23,2	97,9	21,8	97,6	50,4	82,1

**Tabla IX.18:** Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR y Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR (referencia **Figura IX.18**)

T (min)	Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR		Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR		Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		0,0	
30	10,9	75,3	5,1	63,0	5,0	91,0
60	21,7	75,8	14,2	63,2	9,8	91,7
90	30,3	76,9	19,7	65,2	14,3	96,5
120	37,9	80,0	22,6	70,0	16,2	97,2
150	45,3	85,2	27,5	73,2	21,1	96,1
180	52,1	87,1	30,6	74,7	22,6	94,3

## 7) Efecto de las Sales Precursoras

Tabla IX.19: Pd<sub>(0,4%)</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdN<sub>(0,4%)</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figura IX.19)

T (min)	Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0	
30	6,0	85,1	8,3	96,9
60	10,6	92,5	12,2	97,3
90	14,1	96,7	13,8	97,6
120	17,4	97,3	16,4	97,7
150	19,0	97,7	18,0	97,7
180	21,8	97,6	20,4	96,9

Tabla IX.20: Pd<sub>(0,4%)</sub>/ CNR y PdN<sub>(0,4%)</sub>/ CNR (referencia Figura IX.20)

T (min)	Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR		PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0	
30	5,1	63,0	14,1	76,0
60	14,2	63,2	29,5	71,0
90	19,7	65,2	40,0	77,5
120	22,6	70,0	49,6	82,1
150	27,5	73,2	60,5	82,8
180	30,6	74,7	68,8	86,6

## 8) Bimetálicos

## 8-a) Efecto de la Temperatura de Reducción

Tabla IX.21: Pd<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdN<sub>(0,4%)</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figuras IX.21 y IX.22)

T (min)	Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	T <sub>RED</sub> : 393 K		T <sub>RED</sub> : 573 K		T <sub>RED</sub> : 773 K		T <sub>RED</sub> : 573 K	
	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		0,0		0,0	
30	12,4	89,2	16,8	80,0	18,0	70,7	8,3	96,9
60	22,0	90,1	24,8	81,7	27,8	76,8	12,2	97,3
90	33,9	89,3	36,0	83,1	38,4	81,2	13,8	97,6
120	47,9	87,2	49,2	82,8	53,2	85,4	16,4	97,7
150	61,9	88,9	63,9	86,3	66,7	87,7	18,0	97,7

## 8-b) Efecto de la Concentración del Segundo Metal

Tabla IX.22: Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(x%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (referencia Figuras IX.23 y IX.24)

% Ni	Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(x%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	1		0,5		0	
T (min)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)	X <sub>Total</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0		0,0		0,0	
30	13,0	95,4	10,9	92,7	8,3	96,9
60	17,8	97,3	15,7	96,1	12,2	97,3
90	24,1	97,6	19,5	97,2	13,8	97,6
120	27,4	97,9	22,4	97,6	16,4	97,7
150	30,0	97,5	24,8	97,9	18,0	97,7
180	32,1	97,6	26,2	97,8	20,3	97,7

## 9) Lindlar

Tabla IX.23: Catalizador de Lindlar (referencia Figuras IX.25 y IX.26)

T (min)	X <sub>Total</sub> (%)	X <sub>eno</sub> (%)	S <sub>eno</sub> (%)
0	0,0	0,0	
30	16,5	15,9	81,0
60	31,9	25,9	81,2
90	47,2	39,3	83,4
120	64,0	54,2	84,6
150	78,1	67,2	86,1
180	91,9	78,6	85,5

En la **Tabla IX.24** se muestran los valores de las pendientes de las curvas de conversión total (dX/dt) y los valores de TOF calculados para los catalizadores en estudio.



Tabla IX.24: Valores de TOF (s<sup>-1</sup>) para los catalizadores en estudio

Efecto	Catalizador	dX/dt**	TOF ( s <sup>-1</sup> )
Calcinación	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sin calcinar (T <sub>RED</sub> : 573K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00024	9,6.10 <sup>-4</sup>
	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Calcinado (T <sub>RED</sub> : 573K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00477	3,3.10 <sup>-2</sup>
Temperatura Tratamiento con H <sub>2</sub>	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00188	5,4.10 <sup>-3</sup>
	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00477	3,3.10 <sup>-2</sup>
	Pd(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00472	9,1.10 <sup>-3</sup>
	Pd(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00612	1,8.10 <sup>-2</sup>
	Pd(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00139	3,0.10 <sup>-3</sup>
	Pd(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00193	4,9.10 <sup>-3</sup>
Temperatura de Reacción	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00477	3,3.10 <sup>-2</sup>
	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 280 K)	0,00282	2,0.10 <sup>-2</sup>
	Ru(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00425	2,3.10 <sup>-2</sup>
	Ru(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 280 K)	0,00110	6,1.10 <sup>-3</sup>
	Pd(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00612	1,8.10 <sup>-2</sup>
	Pd(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 280 K)	0,00278	8,1.10 <sup>-3</sup>
	Pd(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00193	4,9.10 <sup>-3</sup>
	Pd(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 280 K)	0,00126	3,2.10 <sup>-3</sup>
Soporte	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00477	3,3.10 <sup>-2</sup>
	Ru(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00425	2,3.10 <sup>-2</sup>
	Pd(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00612	1,8.10 <sup>-2</sup>
	Pd(5%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00193	4,9.10 <sup>-3</sup>
	Ru(0,4%)/CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00603	2,8.10 <sup>-1</sup>
	Ru(0,4%)/GF-45 (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00772	3,5.10 <sup>-1</sup>
Concentración metálica	Pd(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00612	1,8.10 <sup>-2</sup>
	Pd(1%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00889	8,2.10 <sup>-2</sup>
	Pd(0,4%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00294	5,1.10 <sup>-2</sup>
	Pd(3%)/CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00419	1,5.10 <sup>-2</sup>
	Pd(1%)/CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00375	3,2.10 <sup>-2</sup>
	Pd(0,4%)/CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00394	6,4.10 <sup>-2</sup>
	Ru(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00477	3,3.10 <sup>-2</sup>
	Ru(0,4%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00308	6,1.10 <sup>-2</sup>

Efecto	Catalizador	$dX/dt$	TOF (s <sup>-1</sup> )	
Metales soportados	Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00612	1,8.10 <sup>-2</sup>	
	Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00477	3,3.10 <sup>-2</sup>	
	Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00193	4,9.10 <sup>-3</sup>	
	Ru <sub>(5%)</sub> /GF-45 (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00425	2,3.10 <sup>-2</sup>	
	Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00308	6,1.10 <sup>-2</sup>	
	Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00294	5,1.10 <sup>-2</sup>	
	Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00611	---	
	Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00603	2,8.10 <sup>-1</sup>	
	Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00394	6,4.10 <sup>-2</sup>	
	Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00272	3,8.10 <sup>-1</sup>	
	Sales Precursoras	Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00294	5,1.10 <sup>-2</sup>
		PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00339	1,0.10 <sup>-1</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)		0,00394	6,4.10 <sup>-2</sup>	
PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR (T <sub>RED</sub> : 373 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)		0,00819	1,7.10 <sup>-1</sup>	
Bimetálicos	Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 393 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00611	--	
	Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 573 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00689	--	
	Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 773 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00772	--	
	Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(0,5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 673 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00436	--	
	Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T <sub>RED</sub> : 673 K; T <sub>RXN</sub> : 303 K)	0,00494	--	
Comparación comercial	<i>Lindlar</i>	0,00888	2,9.10 <sup>-1</sup>	

\* (T<sub>RXN</sub> = T<sub>REACCIÓN</sub>)\*\*  $dX_{total}/dt$  = constante cinética inicial, considerando cinética de orden cero

## **CAPITULO X: CONCENTRACIÓN METÁLICA, DISPERSIÓN Y DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA**

### **X.1) Discusión de Resultados**

La **Tabla VI.1** muestra las concentraciones metálicas determinadas por Análisis Químico y espectroscópico. También se exponen en ella los valores de dispersiones metálicas y los diámetros promedio de las partículas de los catalizadores en estudio, a las  $T_{RED}$  pretratados, durante la presente Tesis.

El efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades catalíticas de los metales soportados es un problema importante en catálisis heterogénea utilizando metales y aún es objeto de sistemáticos estudios, ya que el cambio de la dispersión, es decir, el tamaño de partícula del metal puede afectar tanto la actividad específica (TOF) como la selectividad de la reacción. Estos cambios serían producidos por efectos geométricos y electrónicos propios de los catalizadores, los cuales dependen del metal soportado, soporte, condiciones de preparación, etc. [Molnár y col., 2001].

Los tamaños de partículas de Ru de los catalizadores antes de la reacción decrecen en el orden: Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/C (C: GF-45), en las mismas condiciones, lo cual coincide con los trabajos de Feng y col. [2008]. Pero esto solo ocurre a elevadas concentraciones ya que cuando la concentración es de 0,4 % de Ru sobre el soporte, el tamaño de partícula medio es mayor para el soportado sobre carbón.

Para los catalizadores de paladio a altas concentraciones (5%) muestran la misma tendencia que en el caso del rutenio, cuando la  $T_{RED}$  es de 573 K, presentando un mayor tamaño medio de partícula cuando es metal es soportado sobre alúmina. En cambio,

cuando la  $T_{RED}$ : 373 K, se invierte este orden y el tamaño de partícula es mayor para el soportado sobre carbón activado.

Como se observa en la **Tabla VI.1** y se resume más abajo, al aumentar la temperatura de reducción de 373 a 573 K, aumenta el tamaño de partícula medio. Este fenómeno es atribuido a la sinterización de las partículas de rutenio o paladio durante el tratamiento de calentamiento. Lo mismo observaron Feng y col. [2008], para catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>, al aumentar la temperatura de reducción aumenta el tamaño medio de partícula. El mayor cambio en el tamaño de partícula se observa para el catalizador de Ru. Lo mismo fue observado por Romanenko y col. [2002].

	$T_{RED}$ : 373 K	$T_{RED}$ : 573 K
Ru <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	9,64
Pd <sub>(5%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,76	4,14
Pd <sub>(5%)</sub> /GF-45	3,05	3,62

Se observa también (**Tabla VI.1**), que al disminuir la concentración metálica soportada el tamaño medio de partícula es menor.

Un aspecto importante en la síntesis de los catalizadores de metal soportado es el número y tipo de pasos involucrados en la preparación; como por ejemplo, el método utilizado, precursor metálico, solvente, pH de la solución, propiedades del carbón, etc; pero también son importantes los pasos de secado y tratamientos de descomposición o reducción del precursor. Todos estos factores, luego, influyen sobre las dispersiones metálicas finales alcanzadas.

El método de impregnación por humedad incipiente permitió obtener las concentraciones adecuadas a las estimadas durante la preparación de los catalizadores, las cuales fueron determinadas por análisis químico y que se muestran en la **Tabla VI.1**. Un

aumento del contenido metálico, en todos los catalizadores, presentaron una disminución de la dispersión como se esperaba; otros autores encontraron similares resultados [Gaspar y Dieguez, 2000].

#### ✓ *Rutenio*

Para los catalizadores de rutenio, se puede observar que cuando el contenido de rutenio sobre alúmina es el mismo, el efecto de calcinación produce una disminución en la dispersión:  $D = 19$  vs.  $11\%$  para el catalizador sin calcinar y calcinado, respectivamente, produciendo un aumento en el tamaño de partícula ( $5,58$  vs.  $9,64$  nm). Lo mismo fue observado por Mazzieri y col. [2003,b].

Para los catalizadores calcinados, cuando la temperatura de pretratamiento con hidrógeno aumenta ( $T_{RED}$  de  $373$  a  $573$  K), se obtiene una menor dispersión metálica de los átomos ( $D = 27$  vs.  $11\%$ , respectivamente) de rutenio sobre la superficie de la alúmina. Consecuentemente, el tamaño de partícula es casi tres veces mayor en este caso:  $3,93$  vs.  $9,64$  nm, para  $373$  y  $573$  K.

Bajo las mismas condiciones de pretratamiento ( $T_{RED}$ :  $573$  K), al aumentar el contenido de metal de  $0,4$  a  $5\%$  sobre el soporte (Al:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se obtiene una menor dispersión ( $D = 49$  vs.  $11\%$ ) y por ende, un tamaño de partícula mayor ( $2,16$  vs.  $9,64$  nm, respectivamente). Estas observaciones coinciden con lo publicado por diferentes autores [Lu y Tatarchuk, 1987; Betancourt y col., 1998; Milone y col., 1996; Gaspar y Dieguez, 2000].

En general, los catalizadores de rutenio soportados, son generalmente preparados por impregnación con soluciones acuosas de  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; u otros precursores si es que se quiere evitar la retención de cloruros sobre el catalizador. Este tipo de catalizadores soportados sobre alúmina presentan una dispersión de metal que es generalmente baja y

adicionalmente, el cloruro contamina la superficie del metal. Otra manera de que se contamine el metal en tal sistema puede ser el soporte alúmina disuelto en solución altamente acidificada usada durante la impregnación.

Aunque la dispersión de rutenio en catalizadores soportados preparados tradicionalmente ha sido estudiada repetidamente durante los últimos 30 años, no existe un método universalmente aceptado para la medida de área superficial de rutenio expuesta, pero la quimisorción selectiva ( $O_2$ ,  $H_2$  y  $CO$ ) es comúnmente usada para este propósito. La quimisorción de  $H_2$  ha sido extensamente aplicada debido a que la estequiometría de la quimisorción ( $H/Ru_s=1/1$ ) se encuentra bien establecida en la literatura, como se mencionó en el **Capítulo IV**. Muchos autores [Nurunnabi y col., 2007; Ragaini y col., 1996; Lu y Tatarchuk, 1987; Narita y col., 1987 a y b] reportan la inhibición e inconvenientes de trabajar con  $RuCl_3$  como sal precursora, debido a que el cloruro proveniente de esta sal es un veneno para las quimisorciones de  $CO$  e  $H_2$  y que puede ser particionado entre el metal y el soporte. Pero su uso como sal precursora en la preparación de catalizadores radica principalmente en su disponibilidad en el mercado, debido a que es más económico que otros precursores como acetilacetato y nitrosilnitrato de rutenio [Nurunnabi y col., 2007] y porque es soluble en agua lo que lo hace fácil de impregnar durante la etapa de preparación [Feng y col., 2008].

Cuando se utilizó carbón activado como soporte (GF-45), se obtuvo una dispersión de 14 %, un poco mayor comparado con el mismo catalizador soportado sobre alúmina, en iguales condiciones ( $T_{RED}$ : 573 K). Para este catalizador se encontró un tamaño de partícula menor respecto del soportado sobre alúmina: 7,57 y 9,64 nm. Al disminuir la concentración de contenido metálico sobre el soporte, y disminuyendo la temperatura de pretratamiento con hidrógeno, se logra una mejor dispersión y un menor tamaño de partícula.

Como se mencionó en capítulos anteriores, los carbones activados son muy utilizados como materiales para soportes de catalizadores. Estos están constituidos por estructuras caracterizadas por su elevada área superficial y una muy desarrollada porosidad, principalmente en el rango de los microporos. Pero estos carbones exhiben en general estructuras amorfas, conteniendo alguna cantidad de heteroátomos acumulados sobre la superficie de los sitios activos, es decir, valencias insaturadas a los bordes del catalizador. Entre los compuestos superficiales más importantes están los grupos oxigenados de diferente naturaleza química funcional. Desde este punto de vista del uso de estos materiales carbonosos en la preparación de catalizadores de metal soportados, las mismas reglas son aplicadas para todos ellos. Así, el control de las dispersiones metálicas se relaciona con:

1. la estructura porosa de los carbones activados
2. los grupos oxigenados presentes sobre los carbones activados,
3. y las interacciones específicas de los precursores metálicos con los defectos de la superficie.

Teniendo en cuenta el hecho de que la microporosidad reducida de los carbones activados puede participar difícilmente en el proceso de adsorción de los precursores metálicos de la solución. Si bien las elevadas áreas superficiales son normalmente favorables para la dispersión de un componente activo, debido a la elevada área superficial y el gran volumen de poro de los materiales carbonosos, las partículas de rutenio serían también altamente dispersadas sobre estos soportes de carbón [Li y col., 2007]. Sin embargo, no existe una relación simple entre el valor del área superficial de los

carbones activados y la dispersión metálica de los catalizadores soportados sobre carbón activado [Guerrero-Ruiz y col., 1998].

El catalizador de Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR, reducido a 373 K, debería presentar un valor de dispersión elevado, en cambio, se halló que era sólo del 20 %. Si bien este valor de dispersión es relativamente bajo en concordancia con la concentración de metal soportado, el mismo es muy similar a lo encontrado para el catalizador de rutenio soportado sobre GF-45, a la misma concentración (D = 21 %). Siendo su diámetro de partícula medio de 5,30 nm. Las pobres dispersiones de Ru sobre algún soporte de carbón puede ser causada por el contenido de impurezas tales como cloruros, grupos oxigenados e iones metálicos [Li y col., 2007].

Generalmente, la dispersión de Ru en catalizadores de Ru/C puede cambiarse por un cambio en el contenido metálico o con el uso de materiales de carbón de diferentes texturas. Pero este procedimiento puede resultar, sin embargo, en diferentes propiedades catalíticas por parte del soporte utilizado [Raróg-Pilecka y col., 2005].

Zhang y col. [2004] determinaron las dispersiones por quimisorción de hidrógeno y de CO, de un catalizador de Ru<sub>(2%)</sub>/C. Los valores hallados fueron  $D_{H_2} = 4\%$  y  $D_{CO} = 32\%$ ; el catalizador de Ru exhibe una habilidad de adsorción mucho más baja para el hidrógeno que para el CO. Este hecho puede deberse al carácter bien establecido de los procesos activados que exhibe el H<sub>2</sub> sobre partículas de Rutenio [Guerrero-Ruiz y col., 1998]. Los tamaños de partícula encontradas por Zhang y col. [2004] para este catalizador fueron  $d_{H_2} = 27$  nm y  $d_{CO} = 3,9$  nm y los calculan según  $d(\text{nm}) = 1,32 / D$  para el caso del Rutenio.

#### ✓ *Paladio*

La presencia de cloro residual en catalizadores de paladio soportados sobre alúmina, preparados a partir de soluciones de cloruro de paladio, resulta un veneno



produciendo una reducción en el consumo de hidrógeno durante el proceso de quimisorción y disminuyendo así la dispersión de paladio. Puede ocurrir también una aglomeración parcial del PdCl<sub>2</sub> durante la reducción resultando en una dispersión menor [Vishwanathan y col., 2008].

Los catalizadores de paladio sobre alúmina muestran que manteniendo las mismas condiciones de pretratamiento (T<sub>RED</sub>: 573 K), al disminuir la concentración soportada de metal aumenta la dispersión (D: 28, 44 y 58 % para 5, 1 y 0,4 %, respectivamente) y disminuye el tamaño de partícula: 4,14; 2,63 y 2,00 nm. Lo mismo se observó al cambiar el soporte, CNR, y T<sub>RED</sub>: 373 K obteniendo dispersiones de 36, 47 y 62 % para 3, 1 y 0,4 %, respectivamente; así como también una disminución en el tamaño de partícula: 3,22; 2,47 y 1,87 nm.

El cambio en la temperatura de pretratamiento (T<sub>RED</sub> de 373 a 573 K), tanto en los catalizadores soportados sobre alúmina como sobre carbón, produjo una disminución en los valores de dispersión y un aumento en el tamaño de partícula.

Los catalizadores de paladio soportados sobre carbón, expusieron mayores valores de dispersión, como era de esperar debido a su elevada área superficial [Li y col., 2007].

Al cambiar la sal precursora (cloruro y nitrato de paladio) en los catalizadores de paladio soportados tanto en alúmina como en carbón, se encontró que tratados en las mismas condiciones los valores de dispersión fueron más elevados cuando el catalizador era preparado a partir de cloruro de paladio, obteniéndose así tamaños de partícula menores.

✓ *Níquel*

El catalizador de níquel soportado en alúmina, no detectó un consumo de hidrógeno tal que pudiera determinar la dispersión metálica. La dispersión del catalizador de níquel sobre carbón fue del 4 % con un diámetro de partícula muy grande, 25,25 nm.

✓ *Bimetálico Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Como se observa en la **Tabla VI.1** los valores de dispersión de los catalizadores bimetálicos Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(x%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron D = 32; 29 y 31% para x = 0; 0,5 y 1% p/p de Ni como co-metal adicionado. Como puede observarse, estos catalizadores no presentan diferencias importantes en los valores de dispersión con el agregado de Ni respecto del monometálico PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto podría ser explicado teniendo en cuenta el bajo consumo de hidrógeno por parte del Ni, observado en el catalizador de Ni<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

## CAPITULO XI. Discusión de los perfiles de Reducción de Temperatura Programada

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de los perfiles de RTP para los algunos catalizadores preparados, así se podrán investigar la reducibilidad de las especies y las posibles interacciones metal-soporte.

### ✓ $Ru/Al_2O_3$

⇒ *Sin calcinar*

La **Figura VII.1** presenta el perfil de RTP para el catalizador de  $Ru_{(5\%)/Al_2O_3}$ , sin calcinar. En el mismo se observan dos picos, uno con un máximo alrededor de 415 K, similar a la  $T_{RED}$  del  $RuCl_3$  no soportado [Koopman y col., 1981; Betancourt y col., 1998]. Otro pico, de menor intensidad que el anterior, presenta su máximo a 468 K, que puede ser atribuido a la reducción del óxido de rutenio. Estas especies pueden estar presentes debido a que se encontró que el cloruro de rutenio puede ser oxidado en la superficie por exposición al aire a temperatura ambiente [Koopman y col., 1981], además esto es confirmado por el cambio de color del catalizador impregnado con dicha solución en contacto con el aire sugiriendo la transformación del cloruro en óxido. Esto ha sido también observado por Mazzieri y col. [2003] y Bossi y col. [1979].

⇒ *Calcinado*

El perfil de RTP para el catalizador de  $Ru_{(5\%)/Al_2O_3}$  presentado en la **Figura VII.2** muestra un pico con un máximo alrededor de 415 K, que puede ser atribuido a la reducción de especies  $RuCl_3$  [Koopman y col., 1981]. Esto indica que el cloro no fue

completamente eliminado luego de la calcinación a 773 K. También puede observarse un hombro a 425 K, el cual acorde a la literatura [Bossi y col., 1979] podría asignarse al oxiclорuro de rutenio. Otro pico aparece alrededor de los 470 K, que puede ser relacionado a la reducción de los óxidos de Ru. Varios autores asignan al pico que aparece entre 440 y 485 K a la reducción de  $\text{RuO}_2$  a  $\text{Ru}^0$  [Koopman y col., 1981; Betancourt y col., 1998; Nurunnabi y col., 2007; Reddy y col., 2007]. Arcoya y col. [2003] encontraron dos picos de RTP para los catalizadores de rutenio sobre alúmina a 488 y 503 K, los mismos fueron atribuidos a diferentes especies oxidadas de Ru.

El perfil del catalizador de  $\text{Ru}_{(0,4\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$  se presenta en la **Figura VII.3**, junto al perfil del soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Este catalizador presenta un pico a 379 K y un pico ancho entre 550 y 600 K. El primero podría atribuirse a la reducción de  $\text{RuCl}_3$  a  $\text{Ru}^0$ . El segundo pico entre 550 y 600 K puede asociarse al perfil de reducción de la alúmina.

La menor temperatura de reducción de este catalizador ( $\text{Ru}_{(0,4\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) frente al de  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$  puede asociarse a que a menor concentración del metal soportado, éste se reduce más fácilmente, es decir, menor será la temperatura de reducción. Además, el catalizador de baja concentración podría estar interactuando débilmente con el soporte.

#### ✓ *Ru/GF-45*

La **Figura VII.4** presenta los perfiles de RTP de  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{GF-45}$  y  $\text{Ru}_{(0,4\%)} / \text{GF-45}$ . Pueden notarse dos picos principales para el catalizador de mayor concentración, a 408 y 460 K, los cuales podrían ser asignados a la reducción de especies de Ru(III) a  $\text{Ru}^0$ . El hombro observado a 510 K aproximadamente, es atribuida a la descomposición de los grupos oxigenados superficiales del soporte [Cerro-Alarcón y col., 2004]. Por analogía con el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , los picos pueden ser asignados a la reducción de  $\text{RuCl}_3$  y

óxidos de Ru. Puede observarse que el rutenio, a iguales concentraciones, es más fácilmente reducible cuando es soportado sobre carbón activado que sobre alúmina, esto fue observado también por otros autores [Feng y col., 2008].

El perfil de nuestro soporte de carbón, también presentado en la **Figura VII.4**, no mostró picos hasta los 700 K. Se ha reportado, que el consumo de hidrógeno durante el análisis de RTP de carbones puede encontrarse a temperaturas entre 923 y 1223 K [de Miguel y col., 1998]. El perfil del catalizador de rutenio a 0,4% sobre este carbón activado fue muy similar al perfil del soporte, esto indicaría que el rutenio superficial se encuentra totalmente reducido. Esto sería posible debido a que el carbón activado es un buen agente reductor.

#### ✓ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La **Figura VII.5** presenta los perfiles de RTP de los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de la solución de cloruro de paladio como precursor, y a diferentes concentraciones metálicas.

Se puede observar en primera instancia que los tres catalizadores en estudio presentan un pico bien definido a una relativamente baja temperatura. Las temperaturas de estos picos fueron de 358, 304 y 285 K para Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Como en el caso del rutenio soportado, aquí se observa que al disminuir la concentración del metal sobre el soporte, menor es la temperatura a la cual ocurre dicha reducción, que podría deberse a una menor interacción metal – soporte.

Este intenso pico puede ser atribuido a la reacción de reducción de partículas de PdO, debido a que el óxido de paladio puede ser reducido a temperaturas bajas, cercanas a la ambiente en atmósfera de hidrógeno [Noronha y col., 1991, 2000; Zhang y col., 2000; Kennedy y col.,

2004]. Este consumo de hidrógeno es debido a la reducción de especies PdO<sup>s</sup> y a la formación del β-hidruro de paladio, y está asociado a las reacciones ① y ② [Chen y col., 1983; Chang y col., 1985; Noronha y col., 1991, 2000; Wang y col., 2002]. Arcoya y col. [2003] encuentran, para el catalizador de Pd<sub>(2%)</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 573 K, un pico a temperatura relativamente baja (318 K) y lo asignan también a la transformación estequiométrica de Pd<sup>2+</sup> a Pd<sup>0</sup>.



(<sup>b</sup>: bulk; <sup>s</sup>: superficiales)

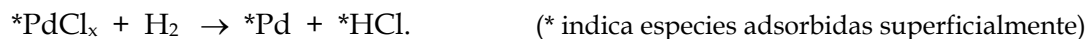
Un pico invertido es observado para estos catalizadores de paladio, excepto para el de mayor concentración, que aparece a 335 K para Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a 337 K para Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mientras que para el catalizador de mayor concentración no se observa este fenómeno. Este pico se debe a la reacción de desorción del hidrógeno adsorbido [Chen y col., 1983; Chang y col., 1985; Noronha y col., 1991, 2000; Zhang y col., 2000; Gaspar y Dieguez, 2001; Wang y col., 2002]. Este pico fue observado por Chandra Shekar y col. [2005] a 430 K aproximadamente para catalizadores de paladio sobre alúmina de mayor contenido metálico sobre el soporte (8% Pd/Alúmina). La descomposición de la fase β-hidruro de paladio Pd<sup>b</sup>H<sub>x</sub>, puede esquematizarse según la reacción ③:



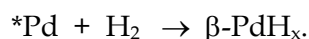
Se puede advertir un segundo pico para el catalizador de paladio al 5% sobre alúmina a 550 K aproximadamente, y para los catalizadores al 0,4 y 1 % de paladio soportado, el mismo se encuentra a 443 y 460 K, respectivamente. Esto pico es atribuido a la reducción de las especies de Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, según datos reportados en bibliografía [Gaspar y Dieguez, 2001; Noronha y col., 2000 y 2003; Ferrer y col., 2005].

Chandra Sekar y col. [2005] propone el siguiente mecanismo de reducción de los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados y preparados a partir de una solución de PdCl<sub>2</sub>:

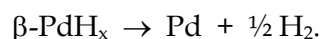
- i. Una reducción a temperatura ambiente de PdCl<sub>2</sub> sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



- ii. Dependiendo del tamaño de partícula, puede ocurrir



- iii. Descomposición térmica de la fase hidruro a ~ 373 K



#### ✓ Pd/GF-45

En la **Figura VII.6** se presenta el perfil de RTP para el catalizador de Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45, preparado a partir de la solución de cloruro de paladio. El pico principal que se observa a 310 K puede atribuirse a la reacción de reducción de las diferentes especies oxidadas de paladio a Pd<sup>0</sup> [Noronha y col., 1991, 2000; Zhang y col., 2000; Kennedy y col., 2004]. El pico ancho que se encuentra alrededor de los 485 K, es asociado a la reducción de las especies oxiclорuro de paladio, Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>. Como se vio para el catalizador de rutenio soportado sobre este carbón activado (**Figura VII.3**, perfil del soporte GF-45), el soporte no aporta picos de reducción en el rango de temperatura analizado.

#### ✓ PdN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la **Figura VII.7** se presenta el perfil de RTP para el catalizador de PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado a partir de nitrato de paladio. El pico a baja temperatura (287

K) que puede ser observado en la figura es atribuido a la reducción de las partículas de PdO [Noronha y col., 1991, 2000; Zhang y col., 2000; Kennedy y col., 2004] como en el caso anterior y asociado a las reacciones ① y ② [Wang y col., 2002]. Nuevamente se observa un pico invertido a 339 K, el cual se debe a la descomposición de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio [Chen y col., 1983; Chang y col., 1985; Noronha y col., 1991, 2000; Zhang y col., 2000; Gaspar y Dieguez., 2001; Wang y col., 2002], asociado a la reacción ③.

Puede observarse claramente la similitud entre los perfiles de RTP para los catalizadores de nitrato y cloruro de paladio, presentando ambos los picos de reducción a baja temperaturas respecto de la reducción de óxidos de paladio y el pico debido a la descomposición de la fase  $\beta$ -PdH. Es coherente que en el catalizador de nitrato de paladio soportado no se encuentre el pico a alta temperatura ya que no contiene iones cloruro y por ende no forma los complejos de  $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ .

Cuando el paladio, adicionado como nitrato a la alúmina, forma sólo especies óxido luego de la calcinación a diferencia del cloruro, como se mencionó anteriormente. Estas especies óxido son formadas como clusters con baja dispersión sobre la superficie debido a la débil interacción con la alúmina. También, debido a esta débil interacción con el soporte, el paladio es reducido muy fácilmente en esta forma, algunas veces a temperatura ambiente en una atmósfera de hidrógeno [Gaspar y Dieguez, 2001; Díaz y Assaf, 2005].

#### ✓ Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la **Figura VII.8** se presenta el perfil de RTP para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual presenta un pico con un máximo a 602 K.



Los perfiles de reducción para catalizadores de níquel soportados sobre alúmina, pueden identificar diferentes especies reducibles basados en el siguiente rango de temperatura [Scheffer y col., 1989; Hoffer y col., 2000]:

- » Hasta 600 K: reducción de óxido de níquel bulk.
- » De 600 K a 1000 K: reducción de óxido de níquel interactuando con el soporte.
- » De 1000 K a 1273 K: reducción de aluminatos de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

No existen datos bibliográficos suficientes para la asignación de los picos de RTP cuando se utiliza  $\text{NiCl}_2$  como sal precursora. La mayoría de los trabajos utilizan soluciones de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  para impregnar los soportes. Kim y col. [2006] encuentran tres picos de reducción para el catalizador de cloruro de níquel soportado en  $\gamma$ -alúmina, a 673, 873 y 1053 K. El primero fue atribuido a la reducción del  $\text{NiO}$  bulk; el segundo pico es asignado a la reducción de iones de Ni que interactúan fuertemente con el soporte de alúmina. Cuando el níquel es soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la interacción entre el metal y el soporte decrece la susceptibilidad del ión níquel a ser reducido a níquel metálico y su pico de reducción aparece en un rango de temperatura entre 773 - 973 K. Estos autores comentan que cuando los iones de níquel son incorporados al soporte, es de esperar un pico de reducción a altas temperaturas, como el pico a 1053 K, debido a la formación de especies tipo aluminatos de níquel.

De acuerdo a estas consideraciones, podríamos asignar el pico detectado a 602 K a la reducción del  $\text{NiO}$  bulk a  $\text{Ni}^0$ . La formación de un compuesto como el aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) por encima de los 1000 K no fue observado, pero podríamos atribuir la presencia de estas especies de fuerte interacción con el soporte, a un pico de mayor temperatura, que comienza a 900 K y del cual no fue registrado su máximo.

Estas observaciones apuntan a la existencia de especies de NiO resultantes de débiles interacciones metal - soporte, que son responsables de los picos a baja temperatura, mientras que el pico a alta temperatura corresponde a especies de fuerte interacción metal - soporte.

✓ *M/CNR (M: Pd, Ni, Ru)*

La **Figura VII.9** presenta los perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre carbón activado CNR-115.

La técnica de Reducción a Temperatura Programada es comúnmente utilizada para la caracterización de los catalizadores de metales del grupo 8. Sin embargo, pocos ejemplos existen acerca del uso de esta técnica en estos metales soportados sobre carbón. Puede observarse que el perfil de RTP del soporte presenta un pico ancho con máximo en 870 K aproximadamente. todos los catalizadores metálicos soportados presentan el perfil asociado al soporte. El consumo de hidrógeno en esta zona puede deberse a la gasificación del soporte carbonoso, produciendo CH<sub>4</sub>, CO y/o CO<sub>2</sub>, característico de los grupos superficiales presentes en el carbón [Oliviero y col., 2000]. de Miguel y col. [1998] encuentran consumo de hidrógeno por parte de soportes carbonosos en un rango de temperatura entre 923 y 1223 K, asociándolos a la descomposición de grupos oxigenados superficiales (C[O]), los cuales liberan CO.

En primer lugar es de destacar que para los tres catalizadores de paladio en estudio (Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR, Pd<sub>(1%)</sub>/CNR y PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR) no se presenta el pico principal a baja temperatura que aparecen en los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina. Esto se debe a que los catalizadores soportados en carbón no fueron calcinados y, por

ende, las sales de cloruro o nitrato de paladio no fueron transformadas al óxido correspondiente.

Todos los catalizadores de paladio no presentaron picos observables diferentes del soporte, el cual presenta un pico ancho con máximo en 875 K. Sólo presentan un pico ancho que es atribuido al soporte y sus máximos aparecen a 875 K para los catalizadores de Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR, y PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR, y a 830 K para Pd<sub>(1%)</sub>/CNR. Esto puede deberse a que el paladio puede ser reducido a baja temperatura por el carbón, incluso a temperatura ambiente [de Miguel y col., 2002].

El perfil de Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR, preparado a partir del cloruro de níquel, presentó un pico a 635 K y un pico ancho con máximo en 850 K. El primero se atribuye a la reducción de las especies NiCl<sub>2</sub> a Ni<sup>0</sup>, presentado una fuerte interacción con el soporte carbonoso. Se puede decir que, debido a que la superficie de los carbones activados es muy compleja y presenta diferentes grupos superficiales, el cloro proveniente de la sal precursora puede quedar retenido por el soporte y liberarse a temperaturas relativamente altas. El pico ancho a 850 K es debido a la gasificación del soporte carbonoso.

Por último, el catalizador de Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR presenta un pico a 610 K y un pico ancho con máximo en 815 K. Estos picos pueden asociarse a la descomposición de los grupos oxigenados superficiales del carbón. El primer pico no aparece en el perfil del soporte debido a que el catalizador fue preparado a partir de una solución acidificada, lo cual podría modificar la química superficial del soporte [Salvador y col., 2005; Ríos y col., 2007]. Por lo tanto, se puede decir que el rutenio se encuentra totalmente reducido debido a la capacidad reductora de los carbones activados.

### ✓ Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La **Figura VII.10** presenta los perfiles de RTP de los catalizadores de Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(x%)</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con x: 0; 0,5 y 1 % de níquel en el catalizador final.

Como ya fue expuesto, el catalizador monometálico PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presenta los picos ya mencionados a 287 K y un pico invertido a 339 K, correspondientes a la reducción de las partículas de PdO y a la descomposición de la fase β-PdH, respectivamente.

Cuando el níquel es adicionado, en las concentraciones de 0,5 y 1 % Ni sobre el catalizador final, los perfiles de RTP de ambos catalizadores son muy similares. El pico correspondiente a la reducción de PdO se encontró a 287 y 286 K, respectivamente. Estas señales se mostraron como picos más angostos respecto del monometálico, pero su posición no varía. El pico invertido aparece a 339, 316 y 307 K, para x : 0; 0,5 y 1 % Ni, se observa el corrimiento a menores temperaturas al aumentar la concentración del co-metal, lo que indica que es más fácil desorber la fase β-PdH.

Los catalizadores bimetálicos presentan la reducción de las especies NiO a Ni<sup>0</sup> pueden ser atribuidas a los picos 598 y 621 K para 0,5 y 1 % de Ni respectivamente, característicos de los catalizadores monometálicos típicos de níquel soportado en alúmina [Hoffer y col., 2000]. Se observa que a mayor concentración del co-metal agregado, se requiere mayor temperatura para reducir estas especies y que interactúan fuertemente con el soporte. Los picos que aparecen a 1017 y 1016 K (para 0,5 y 1% Ni, respectivamente) son asociadas a la reducción de aluminatos de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ya que ocurren entre 1000 y 1273 K, aproximadamente. Esto muestra una fuerte interacción del níquel con el soporte [Días y Assaf, 2008; Hoffer y col., 2000].

De aquí se puede concluir que el agregado de níquel a un catalizador de paladio sobre alúmina, ayuda a reducir un poco más fácil las especies de paladio.

✓  $Pd_{(0,4\%)}-W_{(2,4\%)}/Al_2O_3$

La **Figura VII.11** muestra los perfiles de RTP del catalizador bimetálico  $Pd_{(0,4\%)}-W_{(2,4\%)}/Al_2O_3$ , preparados a partir de las sales de nitrato de paladio y de ácido fosfotúngstico, como así también del catalizador monometálico  $PdN_{(0,4\%)}/Al_2O_3$ . El catalizador monometálico, como se mencionó anteriormente, presentó un pico principal a 287 K y un pico invertido a 339 K. Atribuidos estos a la reacción de reducción de las especies PdO a Pd<sup>0</sup> y a la descomposición de la fase β-hidruro de paladio, respectivamente.

El catalizador bimetálico presenta un perfil de RTP muy similar al del catalizador monometálico. El pico principal que aparece a 290 K es atribuido a la reducción de las especies PdO como en el caso del bimetálico; así como también el pico invertido que aparece a aproximadamente 338 K, asociado a la descomposición de la fase β-PdH.

Los experimentos de RTP fueron llevados a cabo en un rango de temperatura entre 200 y 650 K, los cuales dan información acerca de la reducibilidad del paladio y de la interacción que tiene el tungsteno con este metal. El único efecto observable producido por la adición de W al catalizador monometálico  $PdN_{(0,4\%)}/Al_2O_3$  sobre la reducción-oxidación del catalizador bimetálico es que este presenta picos más angostos y agudos tanto para el consumo de hidrógeno como para la desorción de hidrógeno. Los picos característicos de paladio se presentan relativamente a la misma temperatura, este efecto ha sido observado por otros autores [Sica y Gigola, 2003; Pergher y col., 2004].

El W agregado como co-metal parece no modificar la reducibilidad de las especies de paladio. No fueron observadas señales asociadas a la reducción de especies W, debido a que estas aparecen a temperaturas muy elevadas, por encima del rango de temperatura analizados en estos experimentos.

Varios autores han estudiado catalizadores basados en W soportado. Fan y col. [2007] estudiaron dos catalizadores de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por dos técnicas diferentes y con diferentes soluciones precursoras de tungsteno. Para ambos catalizadores, los picos de reducción en los perfiles de RTP aparecen a temperaturas muy elevadas, alrededor de 1250 K. Sica y Gigola [2003] presentan el perfil de RTP de un catalizador de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado por el método de impregnación a partir de una solución acuosa de tungstato de amonio; el mismo presenta picos a 958 y 1103 K, pero su pico de reducción principal aparece a muy alta temperatura, alrededor de los 1273 K.

Las especies de tungsteno reducidas a temperaturas por encima de 1000 K son asociadas a la reducción de especies óxido de tungsteno amorfo superficial o WO<sub>3</sub> a W<sup>0</sup>. Esto es debido a la fuerte interacción de las especies oxidadas de W con el soporte [Huang y col., 2005; Li y col., 2007].

---

**CAPITULO XII: Discusión resultados XPS**

El **Capítulo VIII** presenta los resultados de XPS obtenidos para los catalizadores en estudio y la **Tabla VIII.1** del mismo capítulo, resume los resultados enfatizando en las BE y una serie de relaciones atómicas superficiales, como Metal/Soporte, etc. Al final de este capítulo se presenta la **Tabla XII.1** con la asignación de las especies metálicas en estudio correspondientes a las BE detectadas, a fin de facilitar la comprensión de los resultados.

**MONOMETÁLICOS****✓ Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - T<sub>RED</sub>: 573 K y 373 K**

El espectro de XPS para el catalizador de Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar y reducido a 573 K se presenta en la **Figura VIII.1**. Los picos que se pueden observar corresponden a los dos dobletes de Ru 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, los cuales se encuentran separados a una distancia de 4,1 eV. Las señales 3d<sub>5/2</sub> de Ru son 280,0 y 281,5 eV, que fueron atribuidas a Ru<sup>0</sup> y a rutenio en RuCl<sub>3</sub>, respectivamente [Milone y col., 1996; Barrio y col., 2004; NIST, Versión Web]; si bien existen discrepancias en la literatura respecto en la asignación de las BE de las diferentes especies de rutenio.

Las **Figuras VIII.2** y **VIII.3** presentan los espectros de XPS del Ru al 5% soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados en hidrógeno a 573 y 373 K, respectivamente. Las mismas muestran los picos correspondientes a las señales de Ru 3d<sub>5/2</sub> y Ru 3d<sub>3/2</sub>, que aparecen separados por 4,1 eV aproximadamente, acorde a la literatura [Briggs, 1993]. En ambas Figuras se observa la presencia de dos dobletes 3d.

La **Tabla VIII.1** presenta los resultados de XPS de los catalizadores en estudio más detalladamente. Puede verse que las temperaturas de pretratamiento con hidrógeno influyen sobre el estado electrónico del rutenio. Acorde a la literatura [NIST, Versión Web], la energía de enlace de la contribución del Ru<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> es 279,9 eV.

Observando las relaciones atómicas superficiales Cl/Ru de los catalizadores de Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar y calcinado, ambos reducidos a 573 K, se puede concluir que el contenido de cloro es menor cuando se efectúa el tratamiento de calcinación. Además, puede decirse que el tratamiento de calcinación, previo a la reducción del catalizador, influye sobre el estado electrónico del rutenio, el cual es más electrodeficiente cuando el catalizador no es sometido a una calcinación. Al ser mayor el contenido de cloro superficial en el catalizador no calcinado, la concentración de especies electrodeficientes de rutenio aumenta. Otros autores [Van der Steen y Scholten, 1990; Milone y col., 1996] también encontraron que el cloro modifica el estado electrónico del rutenio, favoreciendo la formación de especies electrodeficientes. Debe notarse que los tratamientos de calcinación y reducción no lograron eliminar completamente el cloro proveniente del precursor de rutenio utilizado. Varios autores [Mieth y Schwarz, 1989; Hu y Chen, 1998] también encontraron que es muy difícil eliminar completamente el cloro de catalizadores preparados a partir de RuCl<sub>3</sub>.

A T<sub>RED</sub> = 573 K, el Ru<sup>0</sup> fue detectado a 279,6 eV; otro pico a 280,7 fue observado, el cual podría ser asignado al oxiclورو de rutenio [Mazzieri y col., 2003]. Otros autores [Koopman y col., 1981] han reportado que el cloro modifica el estado electrónico del Ru, favoreciendo la formación de especies de rutenio deficientes de electrones. La asignación de la línea del Ru<sup>n+</sup> no es fácil debido a la pequeña diferencia entre la energía de enlace del rutenio entre los óxidos, oxiclورuros y cloruros, y también debido a discrepancias en la literatura [Briggs, 1993].



El catalizador que fue reducido con hidrógeno a la menor temperatura (373 K) muestra que el rutenio es más electrodeficiente. A esta temperatura, los picos detectados, luego de la deconvolución, correspondientes a las especies electro-deficientes del rutenio son: a 280,8 y 282,8 eV. Acorde a la literatura [Mazzieri y col., 2003], el primer pico podría ser asignado a oxiclورو de rutenio; la señal del Cl 2p<sub>1/2</sub> aparece a 199,2 eV. El pico a 282,8 eV puede ser asignado a una mezcla de especies oxidadas de rutenio (RuO<sub>3</sub> y RuO<sub>4</sub>) [NIST, Versión Web].

Las diferentes especies de rutenio para el catalizador de Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido en hidrógeno fueron detectadas a ambas temperaturas (373 y 573 K). Esto sugiere la presencia de distintas cantidades de especies electrodeficientes de rutenio (Ru<sup>n+</sup>) en la superficie.

Los resultados de XPS también muestran la presencia de aniones cloruro en estos catalizadores reducidos a 373 y 573 K debido al pico de Cl 2p<sub>1/2</sub> a 199,2 y 199,7 eV, respectivamente. Las señales de Al 2p se detectaron a 74,9 y 75,0 eV para 373 y 573 K (T<sub>RED</sub>), respectivamente.

En la **Tabla VIII.1** también se presentan las relaciones atómicas que se pueden obtener a través de la deconvolución de los espectros. Para los catalizadores que estamos discutiendo, Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>RED</sub>: 373 y 573 K), se encuentra que el reducido a mayor temperatura presenta una menor relación Ru/Al (0,0067 y 0,0045, respectivamente). La disminución en la relación Ru/Al al aumentar la temperatura, podría indicar que el rutenio migra hacia el interior de la partícula. En cuanto a la relación atómica Cl/Ru, puede verse que se encontró mayor contenido superficial de cloro en el catalizador reducido a menor temperatura, esto indica que el tratamiento a mayores temperaturas es un proceso efectivo para la eliminación de cloruros.

Debe tenerse en cuenta que bajo estos tratamientos, el cloro no fue completamente eliminado. Otros autores [Mieth y Schwarz, 1989; Hu y Chen, 1998], también han encontrado que es muy difícil la eliminación del cloro de catalizadores preparados a partir del  $\text{RuCl}_3$ .

✓ *Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45 - T<sub>RED</sub>: 573 K*

El espectro de XPS del catalizador soportado sobre carbón tratado en hidrógeno a 573 K es presentado en la **Figura VIII.4**.

Los picos observados en la Figura a 280,0 y 284,1 eV corresponden a las señales Ru  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , respectivamente. Estas energías de enlace del rutenio corresponden al  $\text{Ru}^0$  [Barrio y col., 2004; NIST, Versión Web]. La diferencia en las energías de enlace del Ru 3d en  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{GF-45}}$  con aquellas correspondientes a  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  tratados en  $\text{H}_2$  a la misma temperatura puede deberse al hecho de que el carbón es un muy buen reductor, el C es capaz de reducir completamente el Pt incluso a temperatura ambiente [Vilella y col., 2005].

La superficie de los carbones es por lo general muy compleja, presentando diversos grupos, especialmente oxigenados, como fenoles, carbonilos, carboxílicos, etc. y también grupos conteniendo nitrógeno. Los picos a 284,4; 286,0 y 288,8 eV han sido asignados a señales del C 1s [de Miguel y col., 1998]. El primero corresponde al carbón grafitico, el segundo a las señales C=C,  $\text{CNH}_2$ , COH y COC y la última, a la señal de C=O. Estos grupos pueden ser modificados durante los tratamientos térmicos, en presencia de hidrógeno o no. Aunque ninguna de las especies de rutenio conteniendo cloro fueron detectadas en  $\text{Ru}_{(5\%)/\text{GF-45}}$ , el cloro está presente debido a la capacidad de adsorción del carbón; la señal de Cl  $2p_{1/2}$  se detectó a 198,9 eV.

En la **Tabla VIII.1** se presentan relaciones atómicas superficiales de este catalizador. Ru/C: 0,0039 indica un menor contenido superficial de rutenio comparado

con los catalizadores soportados sobre alúmina y expone mayor cantidad de cloro que en alúmina, Cl /Ru: 23,89 vs. 3,76, respectivamente, para la  $T_{RED}$ : 573 K.

✓  $Ru_{(0,4\%)/Al_2O_3} - T_{RED}: 573 K$

La **Figura VIII.5** muestra los resultados de XPS para este catalizador. El pico observado a 280,7 eV es atribuido a  $RuO_2$ , según NIST [*Versión Web*], si bien existen discrepancias en la asignación de las BE de las diferentes especies de rutenio. En este catalizador no se observa la presencia de cloro y no puede asignarse otra especie como cloruro de rutenio.

Las relaciones atómicas presentadas en la **Tabla VIII.1**, muestran que al disminuir la concentración de rutenio, se encuentra una mayor cantidad del mismo superficialmente (Ru/Al: 0,016) comparado con el catalizador al 5% que presenta una relación Ru/Al de 0,0045, ambos reducidos a la misma temperatura (573 K). Un detalle importante a destacar es que en  $Ru_{(0,4\%)/Al_2O_3}$  no se detecta cloro.

✓  $Ru_{(0,4\%)/CNR-115} - T_{RED}: 373 K$

La **Figura VIII.6** presenta los resultados de XPS para este catalizador. La señal de Ru  $3d_{5/2}$  observada a 282,1 eV correspondiente a  $RuO_2$  [*Shen y col., 1991; NIST, Versión Web*].

La **Tabla VIII.1** muestra que la relación atómica Ru/C es de 0,013, algo menor que para el catalizador de rutenio soportado sobre alúmina, a la misma concentración, pero con la diferencia de que la temperatura de reducción es mucho mayor para el soportado sobre alúmina (573 K vs. 373 K). El cloro fue detectado a 199,3 eV, la relación atómica superficial Cl/Ru para este catalizador es de 2,96.

**✓ Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - T<sub>RED</sub>: 573 K y 373 K**

En la **Tabla VIII.1** se presentan los resultados de XPS del catalizador de paladio al 5% soportado sobre alúmina y reducido en hidrógeno a 573 y 373 K.

Acorde a las referencias [NIST, Versión Web], la BE del pico de Pd 3d<sub>5/2</sub> para Pd<sup>0</sup> se encuentran en un rango de energía entre 334,9 y 335,1 eV. Sin embargo, para Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratado en hidrógeno a 573 K, la BE del pico de de Pd 3d<sub>5/2</sub> aparece desplazado a valores más elevados (336,5 eV), lo que sugiere que este catalizador tiene diferentes cantidades de especies de paladio electrodeficientes (Pd<sup>n+</sup>) sobre la superficie.

La presencia de especies electrodeficientes sobre la superficie de los catalizadores reducidos preparados a partir de soluciones ácidas de PdCl<sub>2</sub> fue reportado en la literatura algunos años atrás, por diversos autores [L'Argentière y col., 1993; Pârvolescu y col., 1994]. En un trabajo previo [L'Argentière y col., 1991] fue verificada experimentalmente la reducción estequiométrica del PdCl<sub>2</sub> no soportado a temperatura ambiente. Los autores encontraron que, para catalizadores soportados, sin embargo, algunas especies estables de Pd<sup>n+</sup> quedan remanentes sobre la superficie, incluso en muestras cuidadosamente reducidas. Estas formas oxidadas de Pd podrían ser cloruro (BE de Pd 3d<sub>5/2</sub>: 337,8 eV), óxidos de paladio PdO a 336,3 eV; o una mezcla de ambos [Gaspar y Dieguez, 2000; Ihm y col., 2004; NIST, Versión Web].

Para Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el pico de Pd 3d<sub>5/2</sub> aparece a 336,5 eV para la muestra reducida a 573 K y a 337,0 eV para el catalizador reducido a 373 K; esto indica que la relación atómica superficial Pd<sup>n+</sup>/Pd<sup>0</sup> en el catalizador decrece cuando la temperatura de reducción aumenta de 373 a 573 K. Ambas señales pueden asignarse a especies [Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>], por encontrarse entre los valores de BE de cloruro y óxido de paladio como reportaron Gaspar

y Dieguez [2000], podría decirse que el catalizador reducido a menor temperatura contiene especies complejas más oxidadas que el reducido a 573 K.

La relación atómica superficial Cl/Pd es de 0,2 y 0,6 para los catalizadores tratados en hidrógeno a 573 y 373 K, respectivamente. Esto indica que el cloro no se ha eliminado completamente luego de los tratamientos de calcinación y reducción, aunque su contenido disminuye al aumentar la  $T_{RED}$ . La muestra reducida a 373 K, al tener mayor contenido de cloro, concuerda con el hecho de que el paladio en el complejo de  $[Pd_xO_yCl_z]$  esté más oxidado.

✓ *Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 -  $T_{RED}$ : 573 K y 373 K*

En la **Tabla VIII.1** se presentan los datos de XPS para el catalizador de Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45. Como en el caso de paladio soportado sobre alúmina, se observa una disminución en la BE del pico 3d<sub>5/2</sub> del Pd (de 337,2 a 336,8 eV) cuando la temperatura de reducción es incrementada. Debe notarse que el paladio, tanto en Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45, no está presente como Pd<sup>0</sup> luego de los tratamientos de reducción. Esto puede ser atribuido, considerando las condiciones de preparación, a la influencia del cloro, el cual no es completamente eliminado luego de los pretratamientos de calcinación y reducción, como ocurrió con los catalizadores soportados sobre alúmina. Los picos detectados del Pd corresponderían, con igual razonamiento que el aplicado para el catalizador de paladio soportado sobre alúmina, a especies oxiclорadas de paladio  $[Pd_xO_yCl_z]$  [Gaspar y Dieguez, 2000]. A igual temperatura de reducción, el paladio soportado sobre GF-45 está ligeramente más electrodeficiente que el soportado sobre alúmina, lo que puede estar originado por los grupos superficiales del carbón.

Puede observarse en la **Tabla VIII.1** que la relación atómica superficial Cl/Pd es de 0,7 y 0,3 ( $T_{RED}$ : 373 Y 573 K, respectivamente), que también decrece con el aumento de la temperatura de reducción. A su vez, se puede observar que el paladio al 5% soportado sobre GF-45 presenta a cada  $T_{RED}$  mayor contenido de cloro que en el soportado sobre alúmina: Cl/Pd: 0,3 vs. 0,2 para  $T_{RED}$ : 573 K (GF-45 y alúmina, respectivamente) y 0,7 vs. 0,6 para  $T_{RED}$ : 373 K (GF-45 y alúmina, respectivamente). Esto estaría justificado por la mayor capacidad de adsorción del carbón.

✓  $Pd_{(1\%)/Al_2O_3} - Pd_{(0,4\%)/Al_2O_3} - T_{RED}: 573 K$

En las **Figuras VIII.7 y VIII.8** se presentan los espectros de XPS del Pd en los catalizadores de  $Pd_{(1\%)/Al_2O_3}$  y  $Pd_{(0,4\%)/Al_2O_3}$ , respectivamente. Los mismos fueron tratados en corriente de hidrógeno a 573 K. Las señales de Pd  $3d_{5/2}$  aparecen a 335,0 y 334,9 eV como se muestra en la **Tabla VIII.1**, para 1 y 0,4 % de paladio sobre alúmina, respectivamente. Las mismas pueden ser atribuidas a Pd<sup>0</sup> según datos publicados [NIST, Versión Web].

Pueden observarse en la **Tabla VIII.1** las relaciones atómicas superficiales Pd/Al para estos tres catalizadores: 0,0041 y 0,0032 para 1 y 0,4 % de paladio sobre alúmina, respectivamente. La tendencia que muestra la relación Pd/Al es el decrecimiento de ésta al disminuir la concentración de paladio. En los tres catalizadores analizados en estos párrafos, la relación atómica superficial Cl/Pd no es detectada por XPS.

Para los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina se pueden obtener, hasta el momento, las siguientes conclusiones:

- » Para los catalizadores de paladio al 5% sobre alúmina, a menor temperatura de reducción, mayor es la BE de paladio, lo que indica la existencia de mayor cantidad de especies electrodeficientes en la superficie del catalizador.
- » Al disminuir la concentración de paladio sobre alúmina, la BE se acerca más a la correspondiente de Pd<sup>0</sup> y disminuye la relación atómica superficial Pd/Al, permitiendo suponer que todo el paladio se reduce al estado 0 (cero).

✓ *Pd<sub>(3%)</sub>/CNR-115 - Pd<sub>(1%)</sub>/CNR-115 - Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR-115 - T<sub>RED</sub>: 373 K*

Las **Figuras VIII.9, VIII.10 y VIII.11** muestran los espectros de XPS de los catalizadores de paladio soportados sobre carbón activado (CNR-115) a las siguientes concentraciones: 3; 1 y 0,4%, respectivamente. Se observa, igual que los soportados sobre alúmina, que al bajar la concentración del metal los puntos de las gráficas presentan mayor dispersión. Para los catalizadores de paladio al 3 y 1 % sobre este soporte carbonoso, dos picos correspondientes a señales de Pd 3d<sub>5/2</sub> a 335,1 y 336,5 eV son encontrados. El primer pico corresponde a Pd<sup>0</sup> [NIST, Versión Web] y el segundo se puede asignar a especies electrodeficientes de oxicluros de paladio [NIST, Versión Web]. El catalizador con menor concentración de paladio (0,4 %) presenta un pico a 335,2 eV que puede ser atribuido a Pd<sup>0</sup>, según datos bibliográficos [Gaspar y Dieguez, 2000; NIST, Versión Web].

En la **Tabla VIII.1** se observa que al disminuir la concentración de paladio en los catalizadores, disminuye la relación atómica superficial Pd/C: 0,32; 0,17 y 0,0064 para 3, 1 y 0,4 % de contenido metálico, respectivamente.

Los datos de XPS de estos catalizadores indican que al disminuir la concentración todo el Pd se encuentra como Pd<sup>0</sup>, pero la relación atómica superficial Cl/Pd indica que hay mayor contenido superficial de cloro al disminuir la concentración de paladio (Cl/Pd:

0,078 - 0,45 - 1,56 para 3; 1 y 0,4% de paladio sobre el soporte, respectivamente). Esto puede ser atribuido al alto poder de absorción del soporte CNR-115. Al parecer el contenido de cloro no afectaría que el paladio se reduzca superficialmente en Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR-115 de manera total.

#### ✓ PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR-115

En las Figuras VIII.12 y VIII.13 se presentan los espectros de los catalizadores de paladio a una concentración metálica de 0,4% sobre los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CNR-115, respectivamente, y preparados a partir de una solución de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Las temperaturas de reducción de los catalizadores fueron de 573 K para el soportado sobre alúmina y 373 K para el soportado sobre carbón. Ambos catalizadores indican la reducción del paladio a Pd<sup>0</sup> encontrándose la señal del Pd 3d<sub>5/2</sub> a 334,9 y 335,2 eV, respectivamente, acorde a la literatura [Hu y Chen, 1998; Danta Ramos y col., 2004].

Las relaciones atómicas superficiales, que se presentan en la Tabla VIII.1, Pd/Soporte fueron 0,038 y 0,074, para alúmina y carbón, respectivamente. A igual concentración de paladio, se halla menor cantidad de átomos superficiales de paladio sobre alúmina que sobre el soporte carbonoso. Esto puede explicarse teniendo en cuenta la posible migración de las especies de paladio superficiales hacia el interior de la partícula debido a la mayor temperatura de reducción del catalizador.

Si se comparan los catalizadores de paladio a la misma concentración e igual soporte, pero diferentes sales precursoras, se puede decir que:

- » Para los soportados sobre alúmina, las sales precursoras de nitrato de paladio generan una relación atómica superficial Pd/Al casi doce veces mayor que las sales de cloruro, 0,038 vs. 0,0032, respectivamente. En ambos catalizadores la



técnica no permitió detectar especies de N ni Cl superficiales sobre los soportes. Las energías de enlace del paladio para estos catalizadores fueron de 334,9 eV para ambos catalizadores, encontrándose el paladio totalmente reducido.

- » En los catalizadores Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR y PdN<sub>(0,4%)</sub>/CNR también se presenta que la relación atómica superficial de Pd/Carbón, para las sales de nitrato de paladio como precursora, es casi doce veces mayor que las sales de cloruro, 0,074 vs. 0,0064, respectivamente. Las energías de enlace del Pd para ambos catalizadores fueron de 335,2 eV, encontrándose el paladio totalmente reducido. Se observó, a diferencia de los soportados sobre alúmina, que para el catalizador preparado con cloruro de paladio, se detecta la presencia de cloro (Cl/Pd: 1,56). Esto puede atribuirse al poder de absorción del soporte carbonoso, que retiene los iones cloruro.

#### ✓ Ni<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR-115

Las Figuras VIII.14 y VIII.15 muestran los espectros de XPS de los catalizadores de Ni<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR-115, respectivamente. La señal del Ni 2p<sub>3/2</sub> aparece a 852,5 eV para Ni<sup>0</sup> según referencias [Telkar y col., 2005; NIST, Versión Web]. En el catalizador soportado sobre alúmina la señal del Ni 2p<sub>3/2</sub> aparece en la misma posición que Ni<sup>0</sup>, así que podemos asegurar que el níquel se encuentra totalmente reducido. Sin embargo, el catalizador soportado sobre CNR presenta dos picos a 857,3 y 862,7 eV, el primero indica que el níquel se encuentra en un estado no reducido Ni<sup>2+</sup> [Juan-Juan y col., 2004; Telkar y col., 2005; NIST y La Surface, Versión Web] y el segundo corresponde a la estructura del satélite shake-up del Ni (II) [Hoffer y col., 2000; Telkar y col., 2005; Heracleous y col., 2005].

Las relaciones atómicas superficiales de Ni/Soporte de estos catalizadores puede observarse en la **Tabla VIII.1**. Estas relaciones muestran la misma tendencia que para los catalizadores de paladio, encontrándose mayor concentración de Ni a nivel superficial para el soporte de carbón (Ni/Al: 0,008 y Ni/C: 0,011). Para Ni<sub>(0,4%)</sub>/CNR-115, se encontró una relación atómica superficial de Cl/Ni de 2,04 (señal de Cl 2p: BE a 199,4 eV), mientras que en el soportado sobre alúmina la técnica no pudo detectar la presencia de aniones cloruro, nuevamente se presenta el efecto de adsorción del soporte carbonoso.

### BIMETÁLICOS

#### ✓ Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(0%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(0,5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la **Figura VIII.16** se muestra la variación de la señal de Pd 3d<sub>5/2</sub> (eV) en función del contenido (%) del co-metal agregado, níquel, a los catalizadores reducidos a 773 K. Estos presentan las siguientes señales para la posición del Pd 3d<sub>5/2</sub>: 334,9; 335,6 y 335,9 eV (enfaticadas en la **Tabla VIII.1**), para 0; 0,5 y 1 % de Ni sobre los catalizadores de PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Con estos datos se puede demostrar que la adición de níquel como segundo metal modifica el estado electrónico del paladio cuando se varía su concentración, dejándolo electrodeficiente. Cuando el contenido de níquel es de 0 %, el paladio se encuentra como Pd<sup>0</sup>, como se mencionó en la **Figura VIII.12**. Para los otros dos catalizadores, a los cuales se les adicionó 0,5 y 1 % de níquel, la BE del paladio se encuentra entre Pd metálico y PdO, por lo que se puede atribuir a la presencia de especies electrodeficientes Pd<sup>n+</sup> con n: entre 0 y 2 [Barrio y col., 2004; NIST, Versión Web].

En la **Tabla VIII.1** puede observarse que la relación atómica superficial Ni/Pd aumenta aproximadamente al doble (Ni/Pd: 1,8 vs. 3,0) al aumentar la concentración de

níquel de 0,5 a 1 %. Esto podría justificarse pensando en una posible migración del paladio hacia el interior de la partícula.

✓ *Pd<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - T<sub>RED</sub>: 393 K, 573K y 773K*

La **Figura VIII.17** muestra la variación de la señal de Pd 3d<sub>5/2</sub> (eV) en función de la temperatura de reducción (K) de los catalizadores bimetalógicos Pd<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados a partir de nitrato de paladio y ácido fosfotúngstico. Los valores de las señales de Pd 3d<sub>5/2</sub> halladas fueron 335,8; 335,7 y 334,9 eV para las temperaturas de reducción de 393; 573 y 773 K, respectivamente.

Puede decirse que a las T<sub>RED</sub>: 393 y 573K, el paladio en el catalizador bimetalógico se encuentra electrodeficiente, correspondiendo dicha señal al Pd<sup>n+</sup> (n: entre 0 y 2) [Barrio y col., 2004]. Mientras que, a la mayor temperatura de reducción (773 K), la señal de paladio a 335,3 podría atribuirse a Pd<sup>0</sup> [Barrio y col., 2004; NIST, Versión Web].

En la **Tabla VIII.1** se muestra que la relación atómica superficial W/Pd para estos catalizadores fue de 6,7 en todos los casos.

✓ *Catalizador de LINDLAR*

En la **Tabla VIII.1** se presenta las BE de paladio para el clásico catalizador de Lindlar. Se pueden observar tres señales encontradas a 335,1; 336,3 y 337,7 eV correspondientes a Pd<sup>0</sup> (77%); PdO (16%) y PdO<sub>2</sub> (7%), respectivamente; indicando que si bien el 77% del paladio se encuentra como Pd<sup>0</sup>, no debemos perder de vista la parte electrodeficiente del paladio, presente como PdO y PdO<sub>2</sub>, que corresponde al 23 % del paladio soportado.

La **Tabla XII.1** muestra las especies asignadas según la posición de las BE para los catalizadores en estudio durante la presente Tesis.

Tabla XII.1: Especies asignadas por XPS

<i>Catalizador</i>	$T_{RED}$ (K)	<i>BE (eV)</i>	<i>Especie asignada</i>
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,0	Ru <sup>0</sup>
(sin calcinar)		281,5	RuCl <sub>3</sub>
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 279,6	Ru <sup>0</sup>
		280,7	Ru <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Ru <sub>(5%)</sub> /Al	373	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,8	Ru <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
		282,8	RuO <sub>3</sub> / RuO <sub>4</sub>
Ru <sub>(5%)</sub> /GF	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,0	Ru <sup>0</sup>
Ru <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 280,7	RuO <sub>2</sub>
Ru <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Ru 3d <sub>5/2</sub> : 282,1	RuCl <sub>3</sub>
Pd <sub>(5%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 336,5	Pd <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Pd <sub>(5%)</sub> /Al	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 337,0	Pd <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Pd <sub>(5%)</sub> /GF	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 336,8	Pd <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Pd <sub>(5%)</sub> /GF	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 337,2	Pd <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Pd <sub>(1%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,0	Pd <sup>0</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 334,9	Pd <sup>0</sup>
Pd <sub>(3%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,1	Pd <sup>0</sup>
		336,5	Pd <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Pd <sub>(1%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,1	Pd <sup>0</sup>
		336,5	Pd <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>
Pd <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,2	Pd <sup>0</sup>
PdN <sub>(0,4%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 334,9	Pd <sup>0</sup>
PdN <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,2	Pd <sup>0</sup>
Ni <sub>(0,4%)</sub> /Al	673	Ni 2p <sub>3/2</sub> : 852,5	Ni <sup>0</sup>

<i>Catalizador</i>	$T_{RED}$ (K)	<i>BE (eV)</i>	<i>Especie asignada</i>
Ni <sub>(0,4%)</sub> /CNR	373	Ni 2p <sub>3/2</sub> : 857,3	Ni <sup>2+</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(0,5%)</sub> /Al	773	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,6	Pd <sup>n+</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> -Ni <sub>(1%)</sub> /Al	773	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,9	Pd <sup>n+</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al	393	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,8	Pd <sup>n+</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al	573	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,7	Pd <sup>n+</sup>
Pd <sub>(0,4%)</sub> -W <sub>(2,4%)</sub> /Al	773	Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,3	Pd <sup>0</sup>
Catalizador de <i>Lindlar</i>		Pd 3d <sub>5/2</sub> : 335,1	Pd <sup>0</sup>
		336,2	PdO
		337,7	PdO <sub>2</sub>

<sup>(1)</sup> Las relaciones atómicas son expresadas en (% át / % át)

## CAPITULO XIII: EVALUACION CATALITICA

### XIII.1) EFECTO DEL TRATAMIENTO DE CALCINACION

El efecto del tratamiento de calcinación se estudió sobre un catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$  y se analizó su comportamiento sobre la conversión total y la selectividad a 1-hepteno. El catalizador evaluado se preparó a partir de una solución de cloruro de rutenio; una vez impregnado el soporte, el catalizador fue secado en estufa a 373 K. Una porción fue calcinada a 773 K y reducida a 573 K; otra sólo fue reducida a 573 K. La reacción fue llevada a cabo a 303 K y 150 kPa.

La **Figura IX.1** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado y sin calcinar, ambos reducidos a 573 K durante 3 h. Se puede observar que el catalizador que no fue calcinado sólo logró un 4 % de conversión total, mientras que el que fue calcinado antes de su reducción obtuvo un valor de conversión total de 72 %, a los 240 min. de reacción. La selectividad a 1-hepteno también fue mayor para el catalizador calcinado, siendo ésta 11 % más selectivo que cuando el catalizador no es calcinado.

De los perfiles de RTP, **Figura VII.1** y **VII.2**, puede observarse una gran diferencia en ambos catalizadores (calcinado y sin calcinar); a pesar de ello, a la temperatura de reducción a la que fueron pretratados con hidrógeno (573 K), previo a su evaluación catalítica, los mismos se encuentran totalmente reducidos a nivel másico. Los resultados de XPS (**Tabla XII.1**) para el catalizador sin calcinar y reducido, indicó la presencia de  $\text{Ru}^0$  (70 %) y  $\text{RuCl}_3$  (30 %), mientras que el catalizador calcinado y reducido presentó las especies de  $\text{Ru}^0$  en un 60 % y  $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  (40 %). Debe tenerse en cuenta que la relación

atómica superficial Ru/Al para el catalizador sin calcinar es menor frente al catalizador calcinado (0,0022 vs. 0,0045, respectivamente). Entonces, el catalizador de rutenio sobre alúmina sin calcinar y reducido es más electrodeficiente y posee menos átomos de rutenio por átomo de aluminio superficialmente. El proceso de calcinación es importante para la eliminación del cloro proveniente de la sal precursora,  $\text{RuCl}_3$ . Esto puede ser observado a través de la relación atómica superficial Cl/Ru (**Tabla VIII.1**), la cual es mucho mayor para el catalizador sin calcinar, puede observarse que el catalizador sin calcinar (17,89 vs. 3,79).

Los valores TOF para estos catalizadores, **Tabla IX.24**, coinciden con lo encontrado por la conversión total, siendo esta más elevada para el de mayor actividad catalítica.

Si bien los valores de selectividad a 1-hepteno fueron relativamente elevados, la presencia de cloro (4,5 veces más en el catalizador sin calcinar) podría inhibir la interacción de las partículas de rutenio y el reactivo, 1-heptino, durante la reacción de hidrogenación.

Como se determinó por las diferentes técnicas de caracterización, el tratamiento de calcinación afecta parámetros tales como reducibilidad del metal, dispersión y distribución del metal en el catalizador preparado. La calcinación afecta la reducibilidad sólo en el caso en que, debido a tratamientos de altas temperaturas, se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido metálico formado y el soporte. Aunque una disminución en la facilidad de reducción puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor en la calcinación para lograr alta dispersión del metal en el catalizador final. Se observó la influencia de la calcinación sobre el contenido metálico del catalizador y éste a su vez en el estado electrónico de las especies metálicas soportadas. Esto se



traduce, a su vez, en variaciones en su comportamiento catalítico durante la semi-hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno, obteniéndose un material más activo y más selectivo, cuando el catalizador se calcina previamente a la etapa de reducción o activación con hidrógeno.

### XIII.2) EFECTO TEMPERATURA DE PRETRATAMIENTO

En esta sección se evalúa el efecto de la temperatura de pretratamiento o de reducción con hidrógeno sobre el comportamiento catalítico, dado que este proceso de activación del catalizador es un punto crítico y determinante de la estructura del mismo. Para ello se comenzó evaluando catalizadores sobre alúmina, así como también un carbón activado, de rutenio y de paladio a altas concentraciones (5%). La reacción fue llevada a cabo a 303 K y 150 kPa.

La **Figura IX.2** compara la conversión total (%) y la selectividad a 1-hepteno (%) como función del tiempo (min.) para el catalizador  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tratado en hidrógeno a 373 y 573 K, previa calcinación a 773 K. Se encontró que la conversión total, así como también la selectividad, son mayores a una mayor temperatura de reducción. A  $T_{\text{H}_2} = 573$  K, la conversión total medida al tiempo operacional final (240 min.) fue de 72 % con una selectividad a 1-hepteno igual a 97 %. A  $T_{\text{H}_2} = 373$  K, la conversión total medida al mismo tiempo fue de 27 % con una selectividad a 1-hepteno cercana al 84 %.

Según los resultados de XPS, de **Tabla XII.1**, a nivel superficial el catalizador reducido a 373 K tendría especies  $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  (57%) y  $\text{RuO}_3$  (43%), mientras que el catalizador reducido a 573 K presentaría especies de  $\text{Ru}^0$  (60%) y  $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  (40%). Por otro lado, la **Figura VII.2** muestra el perfil de RTP, para este catalizador calcinado, y se observa que a 373 K el Ru está totalmente oxidado como  $\text{RuCl}_3$  a nivel bulk, mientras que

a 573 K, en promedio, las especies estarían totalmente reducidas, como Ru<sup>0</sup>. Observando los resultados obtenidos por XPS, las especies detectadas a nivel superficial indican que a 373 K el metal se encuentra más deficiente electrónicamente que el reducido a 573K.

La mayor conversión total obtenida a la temperatura más alta de tratamiento con H<sub>2</sub> puede ser atribuida al hecho de que el rutenio es más electrodeficiente luego del tratamiento con H<sub>2</sub> a 373 K que a 573 K. Las especies de Ru<sup>n+</sup>, al tener menos electrones disponibles no podrían interactuar fuertemente con las moléculas del alquino como lo hace el Ru<sup>0</sup>; de este modo la conversión total del catalizador reducido a 373 K es menor que la del reducido a 573 K. Los valores de TOF, presentados en la **Tabla IX.24**, para estos catalizadores fueron:  $5,4 \cdot 10^{-3}$  y  $3,3 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> para las T<sub>RED</sub>: 373 y 573 K, respectivamente; expresando una mejor actividad catalítica para el catalizador reducido a mayor temperatura, que coincide en este caso con el de mayor conversión total.

En la **Figura IX.2** también puede observarse cómo se incrementa la selectividad a 1-hepteno cuando el catalizador fue reducido a la mayor temperatura (573 K). Esto estaría relacionado a las especies de rutenio presentes en el catalizador. La menor selectividad a la menor temperatura de reducción, podría asociarse también a la mayor cantidad de cloro presente en dicho catalizador a nivel superficial (según datos de XPS: Cl/Ru: 4,91 vs. 3,76 para 373 y 573 K, respectivamente).

Teniendo en cuenta los valores de dispersión de estos catalizadores, puede observarse que al aumentar la temperatura de pretratamiento con hidrógeno, se produce una sinterización de las partículas obteniendo una menor dispersión (D: 27 y 11 %, para 373 y 573 K, respectivamente). Los resultados de XPS indican, a nivel superficial, una relación Ru/Al de 0,0045 y 0,0067 a 573 y 373 K, respectivamente; indicando que parte de los átomos superficiales del Ru migraron hacia el interior del catalizador, pudiendo

quedar como sitios no accesibles para los reactivos. Lo mismo fue observado por Feng y col. [2008], y Mazzieri y col. [2002] para catalizadores de rutenio soportados sobre diferentes soportes ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Las **Figuras IX.3** y **IX.4** presentan los resultados de la conversión total (%) y la selectividad a 1-hepteno (%) como función del tiempo (min.) a dos temperaturas de reducción para  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  y  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$ , respectivamente. Ambos catalizadores fueron preparados a partir de una solución de  $\text{PdCl}_2$  como sal precursora.

Puede notarse que, para ambos soportes, la conversión total es mayor a la temperatura de reducción más alta; mientras que la selectividad a 1-hepteno, si bien presentan valores similares y muy elevados (mayores al 90%), es ligeramente más alta cuando la temperatura de reducción usada es la más baja. Puede observarse también que para  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  y  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$ , a partir de los 160 min. de reacción, la selectividad a 1-hepteno comienza a disminuir progresivamente.

Observando los perfiles de RTP, **Figura VII.5** y **VII.6**, para ambos catalizadores se puede decir que al reducir a una temperatura de 373 K, el paladio soportado sobre alúmina se encuentra como  $\text{PdO}$  y  $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  y el soportado sobre GF-45 está presente como especies  $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ . Mientras que la  $T_{\text{RED}}$ : 573 K, es suficiente para completar la transformación de las especies precursoras de los metales soportados a estado de oxidación cero,  $\text{Pd}^0$ . Los resultados de XPS (**Tabla XII.1**) de los catalizadores de paladio sobre ambos soportes y reducidos tanto a 373 K como a 573 K, indican que superficialmente el paladio se encuentra electrodeficiente ( $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ). En la **Tabla VIII.1** puede observarse más claramente que el paladio es más electrodeficiente a menor temperatura de reducción (para alúmina como soporte:  $\text{Pd } 3d_{5/2}$  BE: 337,0 eV vs. 336,5 eV, para 373 y 573 K, respectivamente; y para GF-45:  $\text{Pd } 3d_{5/2}$  BE: 337,2 eV vs. 336,8 eV, para

373 y 573 K, respectivamente) y presenta mayor contenido de cloro superficial siendo Cl/Pd: 0,6 vs. 0,2 para 373 y 573 K, respectivamente, usando alúmina como soporte y Cl/Pd: 0,7 vs. 0,3 para 373 y 573 K, respectivamente, cuando el soporte es el carbón activado.

Los valores de TOF (**Tabla IX.24**) mostraron el mismo comportamiento que los valores de conversión, siendo más elevados cuando la conversión es mayor: para el catalizador de Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los valores fueron de  $9,1 \cdot 10^{-3}$  y  $1,8 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> para T<sub>RED</sub>: 373 y 573 K, respectivamente; mientras que para Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 fueron  $3,0 \cdot 10^{-3}$  y  $4,9 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> para T<sub>RED</sub>: 373 y 573 K, respectivamente. La **Tabla VI.1** muestra que a mayor temperatura de reducción nuevamente se obtiene una disminución en la dispersión metálica sobre el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 42 y 28%, para 373 y 573 K, respectivamente; GF-45: 38 y 32%, para 373 y 573 K, respectivamente).

Las especies de Pd electrodeficientes podrían ser menos activas para la hidrogenación de 1-heptino, porque probablemente estas especies inhiben la interacción entre el Pd<sup>0</sup> y el 1-heptino por un efecto electrónico, disminuyendo el carácter dador de electrones. Por lo tanto, puede establecerse que la presencia de especies de paladio electrodeficientes es positiva desde el punto de vista de la selectividad. Es probable que el rol del cloro remanente luego de los tratamientos térmicos sea estabilizar las estructuras de paladio electrodeficientes [Lederhos y col., 2005], resultando en catalizadores menos activos pero más selectivos. Mallat y col. [2000] también encontraron un incremento en la selectividad a 1-fenil-1-propeno cuando usaron pequeños clusters de Pd más electrodeficientes.

Por consiguiente, para ambos soportes usados en esta tesis, los resultados sugieren una correlación entre la temperatura de reducción, concentración de especies de paladio y

rutenio electrodeficientes presentes, así como también el cloro remanente superficial, y conversión total y selectividad a 1-hepteno.

Se puede concluir que, para los tres sistemas en estudio ( $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{GF-45}$ ), las mayores actividades se obtuvieron cuando la temperatura de reducción fue de 573 K; todos los catalizadores evaluados mostraron altas selectividades. El catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , reducido a dicha temperatura, resultó ser el más activo y selectivo a la producción de 1-hepteno.

### XIII.3) EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Investigaciones realizadas en el grupo de trabajo, muestran que la temperatura de reacción influye sobre el comportamiento catalítico. En un trabajo reciente, Liprandi y col. [2008] estudiaron este efecto de la temperatura operacional sobre la hidrogenación selectiva de 3-hexino, utilizando un complejo de paladio soportado sobre alúmina como catalizador. Las temperaturas en estudio fueron 275, 290 y 303 K, trabajando a 150 kPa. Estos autores encontraron que a mayor temperatura de reacción, sin superar los 303 K, la conversión total aumentó, mientras que la selectividad al (Z)-3-hexeno mostró ser ligeramente mayor a la menor temperatura operacional.

Por otra parte, L'Argentièrre y col. [2002], utilizando como catalizador un complejo de paladio con ligandos cloruro y tridecilamina [ $\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2$ ] soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  estudiaron el efecto de la temperatura de reacción, en un rango de temperaturas entre 296 y 323 K, trabajando a presión constante (150 kPa), en la hidrogenación selectiva de 1-heptino a 1-hepteno. Los autores encontraron que la temperatura operacional juega un rol importante en la producción de 1-hepteno, siendo el valor óptimo 303 K para este sistema catalítico.

Debido a esto, las temperaturas de reacción analizadas fueron 280 K y 303 K, sabiendo que a mayores temperaturas se produce la sobrehidrogenación de los alquinos [Nishimura, 2001]; la presión se mantuvo constante e igual a 150 kPa durante toda la reacción. Todos los catalizadores fueron tratados en hidrogeno a 573 K, para su activación previa a la evaluación.

La **Figura IX.5** compara la conversión total (%) y la selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los mayores valores de conversión total y selectividad a 1-hepteno corresponden al catalizador evaluado a la temperatura más alta (303 K).

Los mayores valores de conversión para este catalizador ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ : 303 K) coinciden con los valores de TOF más altos (**Tabla IX.24**), siendo de  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  y para 280 K el valor fue de  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

La mayor selectividad para el catalizador corrido a 303 K podría ser atribuido a un decrecimiento en la fuerza de adsorción de las moléculas insaturadas lo cual favorece la desorción del alqueno antes de que ocurra la reacción de hidrogenación completa indeseada.

Como los mejores resultados de conversión total y selectividad a 1-hepteno para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron obtenidos luego del tratamiento con hidrógeno a 573 K, sólo esta temperatura fue usada para el catalizador soportado sobre carbón activado:  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF-45}$ . La **Figura IX.6** presenta los resultados de la evaluación de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF-45}$  durante la reacción a 303 y 280 K. La conversión más elevada se obtuvo cuando se trabajó a la temperatura de reacción más alta, que también presentó mayor actividad catalítica expresada como TOF, **Tabla IX.24**:  $2,3 \cdot 10^{-2}$  vs.  $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para 303 y 280 K, respectivamente.

Si bien inicialmente se nota diferencia entre ambas selectividades, al final de la experiencia (240 min.) es casi la misma a las dos temperaturas de reacción.

Por lo tanto, para el catalizador de rutenio soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó GF-45, se obtuvo como  $T_{\text{REACCIÓN}}$  óptima: 303 K debido a que presentan mayores valores de conversión total y selectividad al producto deseado.

Para  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  y  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$  se presentan los resultados de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) en las **Figuras IX.7** y **IX.8**, respectivamente. Para ambos catalizadores, la conversión total fue más alta cuando la reacción se llevó a cabo a 303 K y coincidió con la mayor actividad catalítica expresadas por los valores de TOF (**Tabla IX.24**):  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  para el soportado sobre alúmina y  $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  cuando el paladio fue soportado sobre carbón. La selectividad no resultó afectada al variar la temperatura de reacción en el caso del  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$ , presentando valores muy similares para ambas  $T_{\text{REACCIÓN}}$ . Mientras que para el  $\text{Pd}_{(5\%)/\text{GF-45}}$  las mayores selectividades se obtuvieron a 303 K. Se observa que el máximo de selectividad se presenta al comienzo de la reacción, cuando el paladio es soportados sobre alúmina; en cambio, cuando se utiliza GF-45 como soporte, la selectividad decae a partir de los 200 min.

Para todos los sistemas estudiados se observó que las mayores conversiones totales fueron obtenidas cuando  $T_{\text{REACCIÓN}} = 303 \text{ K}$ . Todos los sistemas mostraron selectividades muy elevadas (> 90 %).

#### XIII.4) EFECTO DEL SOPORTE

La influencia del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas y, además, sobre el comportamiento catalítico de los metales se encuentra bien establecido en la literatura [Monaddib y Perrichon, 1988]. Las propiedades específicas de un soporte tales como la naturaleza química, textura, estructura de poro, estado superficial, etc., pueden modificar en efecto la morfología y/o la localización de las partículas metálicas, la estructura electrónica de los átomos metálicos superficiales, el equilibrio adsorción-desorción de los reactivos, etc., lo cual puede afectar los valores de conversión y selectividad. Para evaluar este efecto se soportó rutenio al 5 % (p/p) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , GF-45 y CNR; y paladio (5 % p/p) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y GF-45. Todas las evaluaciones fueron llevadas a cabo a 303 K y 150 kPa.

La **Figura IX.9** compara el comportamiento de los dos catalizadores de rutenio (5%) soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y GF-45, tratados en  $\text{H}_2$  a 573 K, mostrando la conversión total (%) y conversión a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.). Una mejor producción (medida como la conversión a 1-hepteno) fue encontrada para el catalizador soportado sobre alúmina, siendo ésta un 15 % aproximadamente superior al carbón, en promedio. La selectividad fue excelente para ambos catalizadores (97,2 y 95,7 % para alúmina y carbón, respectivamente); esto puede fundamentarse debido a la superposición de las curvas de conversión total y conversión a 1-hepteno.

Al evaluar el efecto de la temperatura de reducción (sección **XIII.2**), se ha encontrado que el mejor comportamiento para el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  era cuando más especies de  $\text{Ru}^0$  estuvieran presentes en la superficie. Sin embargo, en el catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{GF-45}$ , donde todo el rutenio se encuentra como  $\text{Ru}^0$ , presenta una menor conversión. Los perfiles de RTP de ambos catalizadores muestran una reducción total de las especies de rutenio a nivel bulk. Como observaron otros autores [Feng y col., 2008] es más fácil reducir el rutenio soportado sobre carbón activado que sobre otros soportes, como



$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto puede observarse en el grado de reducción obtenido por XPS para  $\text{Ru}^0$ , siendo de 60 % cuando es soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del 100 % al soportarlo sobre carbón activado. Con esto se puede decir que las diferencias en la performance catalítica de estos catalizadores de rutenio soportado no está principalmente influenciada por el grado de reducción del rutenio. Lo mismo fue observado por Feng y col. [2008].

Por XPS se pudo ver que superficialmente el rutenio sobre carbón posee mucha mayor cantidad de cloruro superficial (Cl/Ru: 3,76 para alúmina y Cl/Ru: 23,89 para carbón) lo que podría inhibir la llegada de los reactivos a los sitios activos del Ru. La cantidad de átomos superficiales de rutenio es menor en el catalizador soportado sobre carbón activado que sobre alúmina, Ru/C: 0,0039 y Ru/Al: 0,0045. Se encontró una mejor dispersión en Ru/GF-45 (D =14 % vs. 11 %). La actividad medida en TOF es mayor cuando el soporte de alúmina es utilizado ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  frente a  $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), esto coincide con los mayores valores de conversión hallados para dicho soporte.

Como se observa en la **Tabla VI.1**, el tamaño medio de las partículas de Ru para estos catalizadores decrece de la siguiente manera:  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{GF-45}$ , lo que también fue observado por otros autores [Feng y col., 2008]. Las diferencias en los tamaños medios de partículas metálicas sobre diferentes soportes pueden ser relacionadas a propiedades intrínsecas del soporte. Muchos estudios han demostrado que el material del soporte puede influenciar la performance catalítica [Mazzieri y col., 2005; Feng y col., 2008].

Los metales dispersos tienen una gran proporción de átomos de metal disponibles para la quimisorción de gases y la subsiguiente reacción catalítica [Borodziński y Bonarowska, 1997].

La diferencia entre ambos soportes podría ser asignada a la mayor accesibilidad del rutenio en  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que sobre GF-45, debido a que la alúmina es un material

mesoporoso y en el soporte de carbón se cuenta con la presencia de micro y supermicroporos, donde las moléculas reactantes quizás no pueden ingresar. Además, no hay que perder de vista la química superficial del soporte carbonoso, lo cual podría afectar la selectividad al producto deseado.

También se estudió el efecto del soporte para los catalizadores de paladio soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y GF-45 (**Figura IX.10**), aplicando una reducción del catalizador a 573 K. Puede notarse, de igual manera que para el Ru, que la mejor performance, desde el punto de vista de la conversión, se consigue cuando la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es usada como soporte, presentando diferencias relativas mayores del 30 % entre ambos soportes. Puede observarse que hasta los 120 min. la  $S_{\text{eno}}$  (como reflejo de la diferencia entre la conversión a 1-hepteno y la conversión total) para ambos soportes es muy buena. A partir de este tiempo, la selectividad del catalizador de  $\text{Pd}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , si bien se mantiene alta (~ 87%), comienza a disminuir progresivamente, mientras que la selectividad usando GF-45 como soporte se mantiene elevada (> 95%).

Los resultados mencionados al evaluar el efecto de la temperatura de pretratamiento con  $\text{H}_2$  remarcan la relación existente entre el estado electrónico de la superficie del metal y la actividad y selectividad cuando la alúmina es usada como soporte, comparando las grandes diferencias de los dos soportes parece que el estado electrónico del metal no es la única propiedad que determina la conducta catalítica encontrada, ya que en ambos el paladio se encuentra electrodeficiente (como oxiclورو de paladio).

Si bien a la temperatura de reducción utilizada (573 K) el paladio se encuentra totalmente reducido a nivel bulk, superficialmente está electrodeficiente y el cloro no se ha logrado eliminar completamente de la superficie, luego del tratamiento de calcinación.

Li y col. [2008] afirman que las estructuras del poro del catalizador y/o del soporte son conocidas como un factor crítico en la adsorción y reacción catalítica, pero no es siempre dominante. Pero puede destacarse que la mayor adsorción de un carbón activado frente a un soporte como la alúmina, puede llevar a una mayor retención del cloro, tal como se observó con los datos de XPS, donde la relación atómica superficial Cl/Pd = 0,2 para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,3 para GF-45.

En los catalizadores de Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45, ambos reducidos a 573 K, el paladio presenta dispersiones (28% y 32%, respectivamente) y estados electrónicos muy similares, aunque un poco más electrodeficiente cuando es soportado sobre carbón. El mayor valor de TOF (**Tabla IX.24**) coincide con el mejor comportamiento catalítico, reflejado en la conversión total, siendo mejor para alúmina ( $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) que para el carbón activado ( $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Por lo tanto, en la **Figura IX.10** y en los valores de TOF se observa un marcado efecto del soporte sobre la actividad y selectividad, posiblemente debido a que la alúmina es un material mesoporoso y el carbón activado tiene una gran cantidad de micro y supermicroporos y la presencia de diferentes grupos superficiales oxigenados.

Podría también sugerirse que la conversión total más baja del catalizador soportado sobre carbón es debido a la porosidad más estrecha del carbón activado, como es probable que menos moléculas de 1-hepteno pudieran alcanzar los sitios activos localizados en los micro y supermicroporos. Por otro lado, el 1-hepteno que puede ser generado en los poros mucho más grandes podría también no entrar a algunos mucho más estrechos; luego, su transformación en n-heptano es impedida, logrando de todos modos una elevada selectividad. A pesar de que la química superficial de GF-45 es completamente diferente a la alúmina, las dispersiones y estados electrónicos similares de Pd en los catalizadores de Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 refuerzan la idea de que sus

comportamientos catalíticos diferentes estarían relacionados a las diferencias en las porosidades del soporte.

Otros autores [Díaz Auñón, 2006], han encontrado para el soporte GF-45 un efecto importante de la porosidad, la existencia de una relación lineal entre el volumen de poros de tamaño entre 0,7 y 2 nm (supermicroporos) y la actividad catalítica. Esto se relacionó con la localización de las especies activas (en este caso, complejos soportados) en la estructura porosa y una mayor concentración de reactivos en su entorno. Investigaciones previas del grupo de trabajo, sobre la reacción de hidrogenación de 1-hepteno usando un complejo de Pd(II) anclado sobre diferentes carbones, permitiendo mejorar la selectividad a 1-hepteno de los catalizadores al variar la porosidad del soporte carbonoso [L'Argentièrre y col., 2003].

La performance catalítica en sistemas heterogéneos es fuertemente influenciada por, en primer lugar, la habilidad de llegar a los sitios activos por parte de los reactivos, luego establecer el cubrimiento superficial *hidrógeno : hidrocarburo* óptimo y, finalmente, la rápida remoción de los productos hidrogenados. En este respecto, la naturaleza de los soportes (inercia, área superficial, distribución de poro) controla el acceso molecular de los sitios activos y puede participar en reacciones laterales indeseadas debido al llamado efecto "spillover" [Marín-Astorga y col., 2004]. No hay que perder de vista las diferencias existentes en la capacidad de adsorción de las moléculas orgánicas de los soportes debido a sus diferentes características.

Si bien hemos encontrado que al usar alúmina como soporte se obtienen conversiones y selectividades mejores que para carbón, no hay que dejar de lado una de las propiedades importantes a la hora de la elección de un catalizador como es el costo. Y

cuando a soportes carbonosos se refiere, el costo de estos es usualmente más bajo que los soportes convencionales tales como alúmina y sílica [Rodríguez-Reinoso, 1998].

La **Figura IX.11** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para los catalizadores de  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{GF-45}$  y  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{CNR}$ , tratados en hidrógeno a 373 K y evaluados a 303 K. Estos resultados indican que, cuando el rutenio es soportado sobre el carbón activado GF-45, se obtienen mayores valores de conversión total mientras que su selectividad al producto deseado es menor. El catalizador  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{CNR}$  presenta mayores valores de selectividad al producto deseado, siempre en aumento, frente al soportado sobre GF-45.

El catalizador que presenta mejor actividad catalítica, expresada en términos de TOF (**Tabla IX.24**), es el de rutenio soportado sobre GF-45, siendo su valor de  $3,5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  y para  $\text{Ru}/\text{CNR}$ :  $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Los valores de dispersión para ambos catalizadores son muy similares, 20 y 21 % para el rutenio soportado sobre CNR y GF-45, respectivamente. Los resultados de RTP para ambos catalizadores (**Figura VII.4 y VII.9**) indican que el rutenio, a  $T_{\text{RED}}$ : 373 K, se encuentra totalmente reducido. Por XPS, el catalizador soportado sobre CNR se presenta como  $\text{RuCl}_3$  en su superficie. El catalizador de rutenio soportado sobre GF-45 no pudo ser caracterizado por XPS para evaluar estados electrónicos de especies de Ru o Cl, lo cual limita las conclusiones a adoptar. Sin embargo, las diferencias encontradas en selectividad y conversión podrían atribuirse en principio a la diferencia de distribución de tamaño de poro que presentan dichos carbones; GF45 es un soporte bastante homogéneo en tamaño de poros (supermicro, micro y mesoporos), mientras que CNR es fundamentalmente microporoso, esto estaría afectando la actividad y selectividad de ambos soportes.

Es necesario un trabajo más intensivo para alcanzar un mejor entendimiento acerca de los efectos de la química superficial y la porosidad de los diferentes carbones activados sobre la actividad y la selectividad en la reacción de semihidrogenación de 1-heptino.

Así, los resultados aquí presentados sugieren que el comportamiento catalítico de los catalizadores de rutenio soportados es una propiedad compleja de todos los catalizadores y no puede ser relacionada a un simple parámetro.

### XIII.5) EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS METALES SOPORTADOS

Al utilizar un catalizador, como se mencionó en el **Capítulo II**, varios factores deben ser tenidos en cuenta a la hora de su elección. Encontrar la concentración metálica adecuada a soportar, es importante debido al costo de los materiales utilizados como precursores, siempre y cuando se mantengan los valores de selectividad y actividad a un nivel tal que se justifique bajar dichos costos.

En la **Figura IX.12** se presenta la conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo para el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El mismo fue preparado a partir de una solución de cloruro de paladio a diferentes concentraciones, tratado en hidrógeno a 573 K y evaluado a T<sub>REACCIÓN</sub>: 303 K (150 kPa). En esta etapa se estudia el efecto de la concentración de los metales soportados sobre la actividad y selectividad a 1-hepteno.

Las concentraciones en evaluación fueron 5, 1 y 0,4 % de paladio sobre alúmina. Se puede observar que la conversión total a los 180 min. presenta la siguiente tendencia: Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, propio al disminuir la carga metálica soportada. Las selectividades al producto deseado para los tres catalizadores fueron elevadas (mayores al 92 %). Se observa que a los 180 min. de reacción, el catalizador al 5%

de paladio sobre alúmina, cuando este alcanza su máximo valor de conversión total, su selectividad a 1-hepteno comienza a caer. Los catalizadores de concentración 0,4 y 1 % (p/p) de Pd soportado muestran un aumento progresivo en sus selectividades. Esto podría atribuirse a la mayor cantidad de Pd<sup>0</sup> en estos catalizadores.

Aunque para todos estos catalizadores de paladio se ha determinado por RTP que a nivel bulk se encuentran totalmente reducidos; los resultados de XPS (**Tabla VIII.8**), muestran que al disminuir la concentración de metal soportado disminuye la BE y por lo tanto, el paladio puede encontrarse como Pd<sup>0</sup> en los catalizadores de menor concentración, mientras que cuando la concentración utilizada fue del 5% de paladio soportado, las especies presentes son Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>. La relación atómica superficial Pd/Al disminuye al disminuir la concentración metálica. El contenido de cloro no es detectado en los catalizadores de baja concentración, pero sí se encontró por XPS presencia de cloro cuando se utilizó 5% (p/p) de metal.

Los valores de TOF hallados para estos catalizadores, expuestos en la **Tabla IX.24**, son:  $1,8 \cdot 10^{-2}$ ;  $8,2 \cdot 10^{-2}$  y  $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , para 5, 1 y 0,4 % de Pd sobre el soporte, respectivamente. Si bien Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee una elevada actividad inicial, a partir de los 90 min. comienza a disminuir su conversión total y por consiguiente la actividad de este catalizador.

El mismo análisis se realizó para el catalizador de paladio soportado sobre un carbón activado como el CNR-115. Los catalizadores de Pd<sub>(3%)</sub>/CNR, Pd<sub>(1%)</sub>/CNR y Pd<sub>(0,4%)</sub>/CNR fueron tratados en hidrógeno a 373 K y evaluados a 303 K (P=150 kPa). En la **Figura IX.13** se presentan los valores de conversión total y selectividad a 1-hepteno en función del tiempo para estos catalizadores.

Las conversiones totales obtenidas para estos catalizadores fueron relativamente bajas pero sin grandes diferencias entre ellos (entre 20 y 30 %, aproximadamente), no

siguen una tendencia que respete los valores de concentración metálica:  $X_{\text{total}}$ :  $\text{Pd}_{(0,4\%)}/\text{CNR} > \text{Pd}_{(3\%)}/\text{CNR} > \text{Pd}_{(1\%)}/\text{CNR}$ . El catalizador de  $\text{Pd}_{(0,4\%)}/\text{CNR}$  presentó una pobre selectividad a 1-hepteno (~69 %), mientras que los catalizadores de 3 y 1 % de paladio sobre el soporte carbonoso han mostrado una excelente selectividad (> 90% durante toda la corrida).

El perfil de RTP (**Figura VII.9**) de los catalizadores de paladio soportados sobre CNR indican que el paladio estaría completamente reducido a nivel másico, lo cual es posible por ser el carbón un buen agente reductor. Los resultados de XPS, **Tabla VIII.1**, muestran que a medida que se disminuye la concentración de paladio en los catalizadores, se encuentra una mayor cantidad de paladio en estado metálico,  $\text{Pd}^0$  superficial. Las relaciones atómicas superficiales Pd/C disminuyen con la concentración; en contraste, la relación atómica Cl/Pd aumenta. Esto podría indicar que las especies de cloro detectadas por XPS quedan adsorbidas sobre el soporte carbonoso, lo que podría estar inhibiendo la reacción de semihidrogenación envenenando el catalizador y disminuyendo así la selectividad del catalizador de menor concentración.

Estos catalizadores presentaron los siguientes valores de TOF:  $1,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $3,2 \cdot 10^{-2}$  y  $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , para 3, 1 y 0,4 % (p/p) de paladio sobre CNR, respectivamente.

Las dispersiones metálicas aumentan con la disminución de la concentración, mientras que el tamaño de partícula medio, disminuye.

Por otro lado, se evaluó el efecto de la concentración metálica en catalizadores de rutenio soportado sobre alúmina  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los mismos fueron tratados en  $\text{H}_2$  a 573 K y evaluados a 303 K (150 kPa). Los resultados de conversión total y selectividad a 1-hepteno en función del tiempo son presentados en la **Figura IX.14**. Estos catalizadores han mostrado ser muy selectivos a la reacción de hidrogenación de 1-



heptino, con valores de selectividad a 1-hepteno mayores al 95% en promedio. La conversión total es más elevada a la mayor concentración metálica soportada. Debe destacarse que al disminuir la concentración de 5 a 0,4 % (p/p) de rutenio (12,5 veces), la conversión total cae un 55 %, en valores relativos.

El catalizador de  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$  presenta mayor conversión total pero los valores de TOF (**Tabla IX.24**) indican que este catalizador presenta menor actividad catalítica frente a  $\text{Ru}_{(0,4\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , de menor concentración, siendo sus valores de  $6,1 \cdot 10^{-2}$  vs.  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  para de 0,4 y 5% (p/p) de rutenio sobre alúmina, respectivamente. Esto se debe a la diferencia notable de dispersiones entre ambos catalizadores: 49 y 11 % para 0,4 y 5 % de Ru, respectivamente.

Para estos catalizadores se observó que a  $T_{\text{RED}}$ : 573 K se encontraban en estado metálico ( $\text{Ru}^0$ ) cuando fueron estudiados por RTP (**Figura VII.2**). Sin embargo, superficialmente, los resultados de XPS (**Tabla XII.1**) muestran a estos catalizadores deficientes electrónicamente. Cuando un 5 % (p/p) de Ru es soportado en alúmina, se tiene alrededor del 60 % como  $\text{Ru}^0$  y al disminuir la concentración al 0,4 % (p/p), todo el rutenio se encontraría como  $\text{RuO}_2$ . La relación atómica superficial Cl/Ru de 3,76 y de 0 para  $\text{Ru}_{(5\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(0,4\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente, indica que el cloro no pudo ser detectado o fue completamente eliminado al disminuir la concentración metálica. En la relación atómica superficial Ru/Al (0,0045 y 0,016 para 5 y 0,4% de Ru/Alúmina, respectivamente), indica una migración del rutenio al interior del soporte cuando la concentración del metal a soportar es mayor. Los resultados de XPS no permiten justificar cuál de las especies presentes es la responsable de las diferencias de comportamiento catalítico en la conversión total.

Con ello podemos decir que, si bien con el catalizador de menor concentración se obtuvo una menor conversión total de 1-heptino, presentó una muy buena selectividad al producto deseado por encima del 97 %. Además, da la mejor actividad catalítica, en términos de TOF, lo que justifica disminuir la concentración de estos catalizadores metálicos a un valor de 0,4 % (P/p) de metal sobre el soporte.

### XIII.6) EFECTO DE LOS METALES

A iguales condiciones operacionales ( $T_{\text{REACCIÓN}}$ : 303 K; P: 150 kPa;  $T_{\text{RED}}$ : 573 K; igual soporte), se comparó la performance de los catalizadores preparados a partir de los diferentes metales sobre los distintos soportes estudiados. El objetivo principal que se planteó fue encontrar el metal que proporcione la mejor performance catalítica durante la reacción de semihidrogenación de 1-heptino.

En la **Figura IX.15** se muestran los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ambos preparados a partir de las soluciones respectivas de cloruros metálicos. Se observa claramente que ambos catalizadores poseen selectividades al producto deseado similares y muy elevadas (mayores al 95 %); aunque el catalizador de paladio presenta a partir de los 120 min. una progresiva caída de la misma. En cuanto a conversión total se halló que el paladio soportado sobre alúmina posee valores más elevados que el catalizador de rutenio.

A esta temperatura de reducción, los RTP mostraron que en ambos catalizadores los metales se hallan reducidos completamente. Las dispersiones fueron de 11 y 28 % para rutenio y paladio, respectivamente. Por XPS se puede decir que superficialmente, el 100 % del paladio se encuentra electrodeficiente, como oxiclورو de paladio; mientras que el

rutenio se encuentra electrodeficiente sólo en un 40 % como  $Ru_xO_yCl_z$ , estando presente la mayor parte como  $Ru^0$ . La relación atómica superficial Cl/Metal, fue de 3,76 y 0,2 para rutenio y paladio, respectivamente.

El catalizador de paladio, presenta una mayor conversión total durante todo el tiempo de análisis. Los valores de TOF asociados a estos catalizadores fueron de  $1,8 \cdot 10^{-2}$  y  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  para los catalizadores de paladio y rutenio, respectivamente; los mismos mostraron una mayor actividad por sitio activo para el catalizador de rutenio. La diferencia en cuanto a conversión total puede asociarse por un lado a las diferentes especies activas de Pd y Ru, y por otro a la mayor cantidad de cloro presente en la superficie del catalizador de rutenio, que podría estar bloqueando algunos sitios del rutenio; además, hay que destacar que por los valores de dispersión, se tienen menos sitios metálicos expuestos en el de rutenio.

En la **Figura IX.16** se muestra la comparación de los metales de paladio y rutenio a iguales concentraciones (5%), usando como soporte carbón activado (GF-45). La misma muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.). En este caso, se encuentra que, durante los 240 min. de análisis, las selectividades son similares y elevadas para ambos catalizadores preparados (aproximadamente 95 %). La conversión total fue comparable, durante el tiempo analizado, para ambos metales cuando se utilizó GF-45 como soporte. Sin embargo, puede notarse que hasta los 150 min. de reacción, el catalizador de Ru/GF-45 presenta una conversión total levemente superior, que luego de este tiempo se invierte, siendo la del paladio superior. Los valores de TOF asociados a estos catalizadores, durante el inicio de la reacción, concuerdan con lo dicho para el catalizador de rutenio, siendo de  $2,3 \cdot 10^{-2}$  vs.  $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para el catalizador de paladio; indicando que el catalizador de Ru es más activo.

Los valores de dispersiones indican que hay mayor cantidad de sitios metálicos expuestos en el catalizador de paladio que en el de rutenio, siendo estas 32 y 14 %, respectivamente. Los perfiles de RTP de estos catalizadores muestran claramente que a la  $T_{RED}$  utilizada (573 K), ambos metales se encuentran totalmente reducidos. Si bien para el catalizador de Ru/GF-45, los datos de XPS confirman esta situación, encontrando al rutenio superficial como  $Ru^0$ ; en el catalizador de paladio sobre este carbón activado, se encuentran en su superficie especies electrodeficientes de oxiclورو de paladio,  $Pd_xO_yCl_z$ . El contenido de cloro superficial también es marcadamente diferente siendo la relación atómica superficial Cl/Metal: 23,89 vs. 0,3 para Ru/GF-45 y Pd/GF-45, respectivamente.

Se concluye entonces que a pesar de presentar especies superficiales diferentes y mayor cantidad de cloro superficial en Ru/GF-45, ambos catalizadores son excelentes en cuanto a conversión total y selectividad al producto deseado. Las diferencias catalíticas encontradas para estos catalizadores se deben a propiedades intrínsecas propias de los metales.

Sin embargo, los valores de TOF han podido marcar la diferencia entre ambos metales, presentando mayor actividad catalítica el catalizador de rutenio sobre carbón. Pueden observarse aquí dos ventajas tecnológicas en cuanto a costo se refiere:

- i) en los tiempos durante el cual se ha desarrollado esta Tesis, el costo del rutenio fue mucho menor que el de paladio, lo que justifica en gran parte su uso como metal soportado;
- ii) además, como ya se ha mencionado, el carbón activado es uno de los soportes más económicos.

La **Figura IX.17** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para Ru, Ni y Pd, preparados a partir de

soluciones de cloruro de los respectivos metales, y soportados sobre alúmina. La concentración de los catalizadores fue de 0,4% de los metales sobre alúmina, los mismos fueron reducidos en corriente de hidrógeno a 573 K, excepto el catalizador de níquel que fue reducido a 673 K, y evaluados a 303 K (150 kPa). Se observa que los catalizadores de Pd y Ru poseen conversiones totales idénticas y selectividades al producto deseado muy elevadas y similares ( $\approx 95\%$ ); mientras que se destaca del grupo, el catalizador de níquel que presenta una conversión total mayor y más del doble que la de los otros metales. Sin embargo, su selectividad a 1-hepteno es mucho menor (no mayor al 80 %).

Los perfiles de RTP de estos catalizadores muestran que los tres catalizadores se encuentran totalmente reducidos a nivel bulk a la  $T_{RED}$  utilizada (573 K, para  $Ru_{(0,4\%)} / Al_2O_3$  y  $Pd_{(0,4\%)} / Al_2O_3$ ; 673 K para  $Ni_{(0,4\%)} / Al_2O_3$ ). Los resultados de XPS (**Tabla VIII.1**) para estos catalizadores indicaron que superficialmente no se ha podido detectar cloro remanente, y que tanto níquel como paladio se encuentran totalmente reducidos superficialmente, como  $Ni^0$  y  $Pd^0$ , en cambio el rutenio se encuentra electrodeficiente superficialmente formando  $RuO_2$ . Un dato adicional de los resultados de XPS es la cantidad de átomos superficiales de cada metal por átomo de aluminio, donde la relación atómica superficial Ru/Al fue mucho mayor que para los otros dos catalizadores, a iguales concentraciones.

Para el caso del Ni/Alúmina resultó difícil hallar el valor de dispersión debido a su bajo y casi indetectable consumo de hidrógeno durante el proceso de quimisorción. Para poder comparar estos catalizadores se observan los valores de las constantes cinéticas iniciales, las cuales se presentan en la **Tabla IX.24**, y muestran el siguiente orden:  $Ni/Al \gg Ru/Al > Pd/Al$ . Si bien ambos catalizadores de  $Pd_{(0,4\%)} / Al_2O_3$  y  $Ru_{(0,4\%)} / Al_2O_3$  poseen valores similares de conversión total, los valores de TOF se muestran mayores para el catalizador de rutenio ( $6,1 \cdot 10^{-2}$  vs.  $5,1 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ), que posee a su vez, una conversión

total levemente mayor que el catalizador de paladio. Los valores de selectividad al producto deseado de ambos catalizadores de Pd y Ru, también se muestran levemente superiores al comienzo de la reacción cuando rutenio es utilizado como metal soportado, pero luego de los 90 min. son similares.

Sobre un soporte mesoporoso como lo es la alúmina, se puede observar que el Ni es el que tiene los mayores valores de  $X_{\text{Total}}$  pero es muy poco selectivo. Los catalizadores de Ru o Pd soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen similares actividades catalíticas y selectividad al producto deseado.

La **Figura IX.18** muestra los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para los mismos metales (Pd, Ru, Ni) a la misma concentración (0,4%), pero soportados sobre carbón activado (CNR-115). Estos catalizadores fueron reducidos a 373 K y evaluados a 303 K (150 kPa). Para estos metales se observa ahora que todos presentan diferentes valores de conversión total, mostrando la siguiente tendencia:  $\text{Ru}_{(0,4\%)/\text{CNR}} \gg \text{Pd}_{(0,4\%)/\text{CNR}} > \text{Ni}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$ . El catalizador de níquel es el que presenta menor conversión total y mayor selectividad ( $\approx 94\%$ ), a diferencia de lo observado al comparar estos metales soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El níquel posee menor capacidad hidrogenante, por lo que menos moléculas de alquino pasan a productos, pero al tener alta selectividad, no se estaría formando gran cantidad de producto deseado. La secuencia en selectividad a 1-hepteno para estos catalizadores es:  $\text{Ni}_{(0,4\%)/\text{CNR}} > \text{Ru}_{(0,4\%)/\text{CNR}} > \text{Pd}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$ .

Los valores de TOF (**Tabla IX.24**), muestran que el catalizador de níquel y rutenio soportados sobre este carbón activado, poseen valores de actividad catalítica similares ( $3,8 \cdot 10^{-1}$  y  $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente). Ambos valores elevados respecto del catalizador de  $\text{Pd}_{(0,4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3}$  cuyo TOF fue menor ( $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). A pesar de estos valores expuestos, el

catalizador de Ni presenta los menores valores de conversión total. Esto puede deberse a la baja dispersión hallada para este catalizador, es decir, que posee pocos sitios activos por gramo de catalizador. La tendencia de los catalizadores de rutenio y paladio en los valores de actividad coincide con la tendencia en la conversión total.

Los perfiles de RTP (**Figura VII.9**) de estos catalizadores indican que a la  $T_{RED}$  utilizada para estos sistemas (373 K), tanto paladio como rutenio están totalmente reducidos a nivel másico, mientras que el níquel se encuentra como  $NiCl_2$ . Los resultados de XPS muestran que tanto el rutenio como el níquel se encuentran en sus formas oxidadas superficialmente ( $RuCl_3$  y  $Ni^{2+}$ ), mientras que el paladio se encuentra totalmente reducido, en su superficie, como  $Pd^0$ . Las relaciones atómicas superficiales indican similares valores para Ru/C y Ni/C, indicando para estos dos catalizadores similar cantidad de átomos superficiales por átomo de C; para el caso del paladio la relación fue mucho menor. Las relaciones atómicas superficiales Cl/Metal fueron  $Ru_{(0,4\%)/CNR} > Ni_{(0,4\%)/CNR} > Pd_{(0,4\%)/CNR}$ .

Al ser el carbón activado CNR-115 un soporte principalmente microporoso y al tener gran cantidad de grupos oxigenados superficiales, sin duda que la diferencia de comportamiento entre los metales se debe principalmente a efectos electrónicos y geométricos. Mayor trabajo experimental es necesario para mayor comprensión de dichos comportamientos.

Resulta extremadamente llamativo que sobre un soporte principalmente microporoso, el catalizador de Ni sea poco activo pero muy selectivo; y lo contrario se obtuvo sobre el soporte mesoporoso,  $Al_2O_3$ . También debe destacarse la variación observada en el catalizador de Ru, el cual cuando es soportado sobre carbón se obtienen elevadas  $X_{Totales}$ , pero bajas  $S_{eno}$ ; mientras que al ser soportado sobre  $Al_2O_3$  este catalizador

es muy selectivo pero presenta bajas  $X_{\text{Totales}}$ . Es necesario mayor trabajo experimental para un mejor análisis del sistema en estudio.

### XIII.7) EFECTO DE LAS SALES PRECURSORAS

Para el estudio del efecto de las sales precursoras sobre la actividad y selectividad catalíticas, se evaluaron los catalizadores preparados a partir de cloruro y nitrato de paladio. Los mismos fueron evaluados a 303 K y 150 kPa; los mismos fueron reducidos en corriente de hidrógeno a 573 K para los catalizadores soportados sobre alúmina y 373 K ( $T_{\text{RED}}$ ) para los soportados sobre carbón. Las **Figuras IX.19** y **IX.20** presentan los valores de conversión total (%) y selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para los catalizadores de paladio al 0,4 % de metal sobre alúmina y carbón (CNR-115), respectivamente.

Observando la **Figura IX.19** se encuentra que, para ambas sales de paladio (cloruro y nitrato) a la misma concentración, soportadas sobre alúmina, tratadas en hidrógeno a la misma temperatura y evaluados en las mismas condiciones de reacción; los valores de conversión total como así también de selectividad al producto deseado son muy similares. Si bien la conversión total alcanza como máximo valores alrededor del 20-22%, se observa que ambos precursores presentan una elevada selectividad (~ 97%). Esto podría significar que, utilizando un soporte mesoporoso como lo es la alúmina, se obtienen comportamientos similares de  $X_{\text{Total}}$  y  $S_{\text{eno}}$  utilizando cloruro o nitrato de paladio como sales precursoras.

A través de los perfiles de RTP, se encontró que a la temperatura de tratamiento con hidrógeno utilizada durante la activación de los catalizadores, el paladio se encuentra totalmente reducido. Los resultados de XPS confirman estos resultados obteniéndose  $\text{Pd}^0$



(BE Pd  $3d_{5/2}$ : 334,9 eV) en ambos catalizadores y la ausencia de cloro o nitrógeno, provenientes de las sales correspondientes utilizadas durante la preparación.

Debido a la diferencia de dispersiones de ambos catalizadores, 58 y 32 % para  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  como precursores, respectivamente, se observa una diferencia entre estos dos catalizadores en la actividad catalítica, expresada como TOF (**Tabla IX.24**), la cual muestra que el catalizador más activo es el preparado a partir de una solución de nitrato de paladio. Cada sitio activo generado a partir del nitrato de paladio es dos veces más activo que el generado a partir de cloruro.

Cuando se utilizó un soporte carbonoso como CNR para comparar dichas sales precursoras, se encontraron diferencias en las actividades y selectividades entre los catalizadores. Las selectividades disminuyeron frente a los soportados sobre alúmina; pero al comparar entre ambas sales, resultaron mayores selectividades a 1-hepteno cuando se utilizó nitrato de paladio (**Figura IX.20**) con selectividades próximas al 80 %. Al evaluar las conversiones, a los 180 min. se logró obtener una conversión total de casi 70 % para el catalizador preparado con nitrato de paladio, frente al 30 % logrado por el catalizador de cloruro de paladio.

Los perfiles de RTP para estos catalizadores muestran que a la  $T_{\text{RED}}$  utilizada (373 K) los catalizadores preparados a partir de nitrato o cloruro de paladio se encuentran totalmente reducidos. De los datos de XPS se concluyó que en ambos catalizadores ( $\text{Pd}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$  y  $\text{PdN}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$ ) el paladio superficial se encontraba como  $\text{Pd}^0$ . Los resultados de XPS coinciden con los perfiles de RTP expuestos. Las relaciones atómicas superficiales indican que no hay nitrógeno superficial en el catalizador de  $\text{PdN}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$ , mientras que en  $\text{Pd}_{(0,4\%)/\text{CNR}}$  se halla que  $\text{Cl}/\text{Pd}$ : 1,56, indicando la presencia de cloro remanente en la superficie, adsorbido por el soporte carbonoso. Por otro lado, al comparar

las relaciones atómicas Pd/C se observa que a nivel superficial el catalizador proveniente del precursor Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tiene la mayor parte del Pd a nivel superficial: 0,074 vs. 0,0064 para las sales de nitrato y cloruro de Pd, respectivamente.

Los valores de TOF (**Tabla IX.24**) que expresan la actividad catalítica, son:  $6,4 \cdot 10^{-2}$  y  $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el catalizador preparado a partir de cloruro de paladio y para el de nitrato de paladio, respectivamente. Claramente, el catalizador PdN es mucho más activo, cada sitio activo del catalizador PdN/CNR es casi tres veces más activo que el generado sobre Pd/CNR.

Dado que las sales de nitrato de paladio consiguieron ser la mejor opción para la preparación de los catalizadores de paladio soportado, se decide preparar catalizadores bimetalicos a partir de esta sal, evitando así el efecto del posible cloro remanente, y adicionarles un co-metal de bajo costo para analizar su efecto sobre el paladio de manera de mejorar actividad y selectividad al producto deseado.

### **XIII.8) CATALIZADORES BIMETÁLICOS**

Muchos autores han encontrado que los catalizadores de paladio soportados exhiben las mejores propiedades catalíticas, actividades y selectividades superiores, en las reacciones de semi-hidrogenación de alquinos y dienos a olefinas [Nishimura, 2001; Chen y col., 2005].

El agregado de un segundo metal a los catalizadores monometalicos, a fin de conseguir un catalizador bimetalico, ha sido de gran interés para tratar de alcanzar una mayor actividad y/o selectividad en diversas reacciones [Coq y Figueras, 2001]. Estos autores presentan información muy interesante acerca del efecto de los co-metales sobre la performance del paladio en catalizadores bimetalicos. El primer claro ejemplo de Pd

promovido en reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos, por adición de un segundo metal es el bien conocido catalizador de *Lindlar* (Pd/CaCO<sub>3</sub> modificado con plomo), estudiado desde 1954 [Lindlar y Dubuis; 1966]. En las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos, ha sido ampliamente estudiado el agregado de metales como Ni, Ag, Cu, Au, Ge, Sn, Pb [Huang y col., 2007, a y b; Zhang y col., 2000; Guzzi y col., 1999; Spee y col., 2001; Sárkány y col, 2002] como co-metales, a catalizadores de paladio, preparados sobre diversos soportes tales como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas, o sílice. Es importante destacar que la mayoría de los catalizadores bimetalicos ha sido empleada en la semihidrogenación de alquinos de baja masa molecular [Huang y col., 2007, a y b; Zhang y col., 2000; Guzzi y col., 1999; Sárkány y col, 2002].

#### XIII.8-a) Catalizadores Pd-W: Efecto de la Temperatura de Pretratamiento

En la **Figura IX.21** se presentan los valores de selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para los catalizadores bimetalicos de Pd<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados en hidrógeno a diferentes temperaturas: 393; 573 y 773 K. Los mismos se comparan con el catalizador monometalico de PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducido a 573 K. Todos los catalizadores fueron preparados, en primer lugar, a partir de soluciones de nitrato de paladio y luego, por co-impregnación, se obtuvieron los bimetalicos, como se describe en el *Capítulo III*.

En la Figura que se menciona se observa que las selectividades de todos los catalizadores bimetalicos son elevadas. Se observa que hasta los 120 min. de reacción la S<sub>eno</sub> disminuye al aumentar la T<sub>RED</sub>. Después de este tiempo, la selectividad es elevada (> 85%) e idéntica para los tres sistemas catalíticos. Si comparamos el catalizador monometalico PdN/Al y el bimetalico Pd-W/Al, ambos reducidos a 573 K, se observa

claramente que el monometálico posee una mayor selectividad al producto deseado (~ 97,5 % vs. ~ 83 %, respectivamente). De los bimetálicos Pd-W se observa que el reducido a bajas temperatura (393 K) es el que presenta selectividades más altas (~ 90 %).

Según los perfiles de RTP, los catalizadores bimetálicos reducidos a 393, 573 y 773 K, muestran que el paladio se encuentra como Pd<sup>0</sup> y la presencia de W no modifica la posición del pico de paladio, respecto del catalizador monometálico. Sin embargo, los datos de XPS muestran claramente que el paladio se encuentra electrodeficiente en la superficie y a medida que se aumenta la T<sub>RED</sub> la BE del paladio tiende al número de oxidación cero.

Un aumento en la BE del paladio podría atribuirse a una transferencia de electrones del Pd al W, más que a la formación de un enlace Pd-W [*L'Argentière y Fígoli, 1997*], por lo que disminuye la selectividad. El aumento en la conversión total de los catalizadores bimetálicos podría deberse a la existencia de una interfase Pd-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más activa.

En la **Figura IX.22** se presentan los valores de conversión total (%) en función del tiempo (min.) para estos catalizadores bimetálicos en estudio, comparándolos con el monometálico de PdN<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la misma se observa un notable incremento de la conversión total cuando se utilizan los bimetálicos respecto del monometálico. Si bien los mayores valores de conversión se logran con el catalizador reducido a mayor temperatura (773 K), puede decirse que la conversión no se ve muy afectada por la T<sub>RED</sub>.

Debido a que no se han podido determinar las dispersiones de los tres catalizadores bimetálicos Pd-W, sólo es posible comparar las conversiones totales de estos catalizadores, las cuales resultaron ser muy similares para los catalizadores tratados en hidrógeno a las diferentes temperaturas (393, 573 y 773 K); teniendo una conversión total

ligeramente superior el reducido a mayor temperatura. El mejor sistema catalítico que surge al comparar las **Figuras IX.21 y IX.22** es el que fue reducido a la menor temperatura por ser el más selectivo.

### **XIII.8-b) Catalizadores Pd-Ni: Efecto de la concentración del segundo metal**

Estos catalizadores bimetalicos fueron preparados como se describe en el *Capítulo III*, a partir de la co-impregnación con solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  de los catalizadores monometálicos de  $\text{PdN}_{(0,4\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ . En la **Figura IX.23** se presentan los valores de selectividad a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para los catalizadores bimetalicos de  $\text{Pd}_{(0,4\%)}\text{-Ni}_{(x\%)} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , con x: 0; 0,5 y 1 % (p/p) de níquel sobre el soporte. Los mismos fueron tratados en hidrógeno a 673 K, excepto el catalizador de paladio monometálico que fue reducido a 573 K.

Se puede observar que todos los catalizadores poseen excelentes selectividades al producto deseado (1-hepteno) con valores mayores del 97 %. Debe notarse que inicialmente hasta los 90 min. de reacción, el catalizador con contenido de níquel 0,5 %, en forma comparativa presenta una selectividad levemente menor que el catalizador monometálico, pero a partir de ese momento la selectividad se mantiene constante y muy elevada, sin verse afectada por el contenido de níquel. Por lo tanto, puede afirmarse que el agregado del co-metal a los catalizadores de Pd soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no influye en términos considerables sobre los valores de selectividad a 1-hepteno.

La **Figura IX.24** muestra los valores de conversión total (%) en función del tiempo (min.) para los catalizadores en estudio, de la presente sección, en comparación con el monometálico. En la misma puede observarse claramente que el agregado del co-metal aumenta la conversión total frente al catalizador monometálico. Y que, al aumentar la

concentración de níquel, se logra aumentar la conversión total. Con el agregado de 0,5 % de níquel al catalizador monometálico de Pd<sub>(0,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se logró mejorar en un valor relativo de 25 % la conversión total ( $X_T$ : 25 %), y con el agregado del 1 % de níquel se llegó, en valor relativo, a un 55 % más de conversión total ( $X_T$ : 31 %) frente al catalizador monometálico ( $X_T$ : 20 %). Considerando que la selectividad de todos los catalizadores es prácticamente la misma, se puede observar un notable aumento de la conversión a 1-hepteno del catalizador bimetalico Pd-Ni con 1 % de contenido de níquel.

Existe extensa bibliografía del uso del níquel soportado en varias reacciones, como catalizador mono y bimetalico [Hungria y col., 2005; Dias y Assaf, 2005, 2007; Ren y col., 2007]. Aunque no es muy utilizado en las reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos, en general es aplicado utilizando elevadas concentraciones de este metal, siendo éstas igual o mayor a 10 % de níquel sobre el soporte. Es importante destacar entonces que con el uso de los catalizadores bimetalicos preparados durante esta Tesis, se han encontrado excelentes valores de selectividad hacia nuestro producto deseado (1-hepteno).

Los perfiles de reducción a temperatura programada para el soporte y para los catalizadores mono y bimetalicos permitieron determinar las temperaturas de pretratamiento de los catalizadores. A las temperaturas de reducción utilizadas (573 K) se asegura la desaparición de la fase  $\beta$ -PdH [Coq y Figueras, 2001], que puede ser un factor importante sobre la actividad y selectividad de la reacción en estudio. Es bien conocido que catalizadores monometalicos de níquel, preparados a partir de nitrato de níquel, experimentan sus reducciones a temperaturas entre 773 y 973 K. Pero dichos patrones de reducción dependen de la naturaleza de interacción entre el níquel y la alúmina utilizada como soporte [Kim y col., 2006]. Estos autores hallaron un pico de reducción para el catalizador de Ni<sub>(8,8 %)</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 843 K. Al agregarle el co-metal al catalizador de

Pd/alúmina, la posición de los picos de reducción de las especies de paladio no se vieron afectadas, excepto para la fase  $\beta$ -PdH que desorbió a menor temperatura. En el mismo perfil obtenido por los autores, aparecieron los picos característicos debido a la reducción de níquel, pero los mismos no variaron al modificar la concentración del mismo.

Los resultados de XPS indican la presencia de paladio en estado de oxidación cero en la superficie del catalizador monometálico. Al agregarle níquel como co-metal, se encontró que al aumentar la concentración de Ni de 0,5 y 1 % (p/p), el paladio se encuentra más electrodeficiente ( $\text{Pd}^{n+}$ ). La presencia de especies  $\text{Pd}^{n+}$  en la superficie del catalizador indica una transferencia parcial de electrones del paladio al níquel, lo cual se incrementa cuando el contenido de níquel es aumentado. A diferencia del catalizador bimetálico Pd-W, la presencia de Ni sobre el catalizador monometálico, y la generación de especies electrodeficientes de paladio, no modifica la selectividad a 1-hepteno.

Según Coq y Figueras [2001] no existe una simple interpretación para explicar la influencia del co-metal sobre la performance del Pd. Estos autores afirman que en muchos casos, las propiedades catalíticas encontradas para los bimetálicos estarían directamente relacionadas con el método de preparación de los catalizadores, lo cual afecta los estados químicos y electrónicos del paladio y del co-metal, así como también su distribución espacial. Las especies de  $\text{Pd}^{n+}$  son donantes débiles de electrones respecto de las especies  $\text{Pd}^0$ . Esta modificación del estado electrónico del paladio podría ser el responsable de su mayor performance catalítica. Aunque no se pueden descartar que también estén influenciando la actividad de los catalizadores bimetálicos efectos geométricos. Otro factor a tener en cuenta es la posibilidad de formación de una interfase Pd-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  más activa, que cuando Ni no es adicionado, obteniéndose así una mayor conversión para estos catalizadores bimetálicos.

Uno de los efectos importantes es el efecto electrónico o ligando y/o la desaparición de la fase  $\beta$ -PdH, estando ambos íntimamente relacionados. La presencia de un modificador de la superficie y en el bulk produce un cambio del enlace de adsorción relativo de los alquinos, lo cual resulta en una reactividad incrementada. El efecto geométrico resulta de la dilución de la capa superficial de paladio disminuyendo la probabilidad de formación del intermediario fuertemente multienlazado.

Entonces, la influencia del co-metal sobre la performance del paladio puede ser interpretada dependiendo de la naturaleza del co-metal como de la reacción en estudio, en términos de efectos geométricos, electrónicos y/o sitios mixtos y la desaparición de la fase  $\beta$ -PdH, que son los sitios activos donde ambos metales participan en la transformación catalítica. Por otro lado es bien conocido que estas reacciones son más o menos sensibles a algunos de estos factores, siendo muy importante para la semihidrogenación de alquinos los efectos electrónicos.

### **XIII.9) CATALIZADOR DE LINDLAR**

Como se mencionó anteriormente, el catalizador de *Lindlar* es usado para la hidrogenación selectiva de alquinos desde 1954 y es un clásico referente. Las **Figuras IX.25** y **IX.26** muestran la selectividad a 1-hepteno (%) y las conversiones totales y a 1-hepteno (%) en función del tiempo (min.) para este catalizador. Se puede observar una elevada selectividad para la hidrogenación de 1-hepteno, alrededor del 83 % y conversiones totales elevadas, alcanzando a los 180 min. casi 92 %.

Como se ha mencionado previamente, el Pd en el catalizador de *Lindlar* se encuentra como Pd<sup>0</sup> en un 77 %, el resto se encuentra electrodeficiente en sus formas de óxidos de paladio (PdO y PdO<sub>2</sub>). Estudiando el catalizador de *Lindlar*, otros autores [Nijhuis



y col., 2003] han encontrado que la modificación del paladio con acetato de plomo favorece la interacción del alquino con las especies de paladio electrodeficientes. También debe considerarse que el 1-hepteno es adsorbido más débilmente que el 1-heptino sobre las especies de Pd electrodeficientes y, una vez formado, las moléculas de 1-hepteno son más fácilmente readsorbidas que 1-heptino. Este efecto fue previamente encontrado por otras reacciones de semihidrogenación utilizando catalizadores de Ru soportado [Mazzieri y col., 2003].

Comparando a iguales condiciones de operación este clásico catalizador con los preparados y evaluados durante la presente Tesis, se han logrado preparar diversos catalizadores con selectividades máximas superiores a las del catalizador de *Lindlar* ( $S_{\max}$ : 86,1%), se puede ver claramente en la **Tabla XIII.1** que, hasta los catalizadores con una concentración del 0,4 % (12,5 veces menor de concentración que el *Lindlar*) lo han superado en cuanto a selectividad. Sólo tres catalizadores presentaron selectividades máximas menores a la del *Lindlar* [Ru5%/Al(573,303) ( $S_{\max}$ : 84,2%), Ru0,4%/GF(373,303) ( $S_{\max}$ : 79,5%), Pd0,4%/CNR(373,303) ( $S_{\max}$ : 74,7%)]. Aunque no se ha podido superar la conversión total alcanzada por el catalizador de *Lindlar*, varios catalizadores han obtenido valores elevados (> 50 %) de conversión total, en la **Tabla XIII.2** se muestran los valores de conversión total a los 180 min. de reacción. El hecho de que los catalizadores preparados durante el trabajo experimental tengan muy buena selectividad, los hace ver como materiales valiosos para la reacción estudiada, debido a que no se perdería sustrato (1-heptino); y el hecho que tengan menor conversión se puede suplir dejando en contacto los reactivos durante más tiempo.

Tabla XIII.1

Catalizador	S <sub>max</sub> (%)
<i>Lindlar</i>	86,1
<b>Monometálicos</b>	
Ru5% / Al(s/c,573,303)	87,0
Ru5% / Al(573,303)	98,0
Ru5% / Al(573,280)	98,0
Ru5% / GF(573,303)	97,5
Ru5% / GF(573,280)	95,5
Ru0,4% / CNR(373,303)	87,1
Ru0,4% / Al(573,303)	97,9
Pd5% / Al(573,303)	97,1
Pd5% / Al(373,303)	99,3
Pd5% / Al(573,280)	94,0
Pd5% / GF(573,303)	97,1
Pd5% / GF(373,303)	99,0
Pd5% / GF(573,280)	94,0
Pd1% / Al(573,303)	96,5
Pd0,4% / Al(573,303)	97,7
Pd3% / CNR(373,303)	96,3
Pd1% / CNR(373,303)	97,4
PdN0,4% / Al(573,303)	97,7
PdN0,4% / CNR(373,303)	86,6
Ni0,4% / Al(673,303)	86,6
Ni0,4% / CNR(373,303)	97,2
<b>Bimetálicos</b>	
Pd-W / Al(393)	90,1
Pd-W / Al(573)	86,3
Pd-W / Al(773)	87,7
Pd-Ni(0,5%) / Al	97,9
Pd-Ni(1%) / Al	97,9

Tabla XIII.2

Catalizador	X <sub>total</sub> (%) a 180 min.
Ru5% / Al(573,303)	52,4
Ru0,4% / GF(373,303)	62,9
Ru0,4% / CNR(373,303)	52,1
Pd5% / Al(573,303)	70,1
Pd5% / Al(373,303)	62,0
Pd1% / Al(573,303)	60,8
PdN0,4% / CNR(373,303)	68,8
Ni0,4% / Al(673,303)	50,4
Pd-W / Al(393)	61,9
Pd-W / Al(573)	63,9
Pd-W / Al(773)	66,7
<i>Lindlar</i>	91,9

Por lo que se puede ver en las Tablas XIII.1 y XIII.2, se prepararon diversos catalizadores que resultan altamente aplicables al proceso de hidrogenación selectiva de

1-heptino como alternativos al catalizador de *Lindlar*. Los catalizadores que resultarían más provechosos serían fundamentalmente los que tienen baja carga metálica debido a su reducción de costo.

## CONCLUSIONES

---

Durante el trabajo de Tesis desarrollada, se estudió la reacción de hidrogenación selectiva de 1-heptino, un alquino de elevada masa molecular usando moderadas condiciones de T y P.

Se prepararon catalizadores mono y bimetalicos utilizando diferentes metales (Ru, Pd, Ni, W), diferentes sales precursoras (nitrato y cloruro de paladio) y varios soportes ( $\gamma$ -alúmina y carbones activados: GF-45 y CNR-115); se usó el método de impregnación por humedad incipiente para la preparación de los catalizadores monometálicos, y el de co-impregnación para los catalizadores bimetalicos. Estos métodos de preparación permitieron obtener las concentraciones adecuadas a las estimadas durante la preparación de los catalizadores, las cuales fueron determinadas por análisis químico.

Para catalizadores monometálicos se evaluó:

- » Efecto del pretratamiento del catalizador: influencia de calcinación y de la temperatura de reducción.
- » Efecto del soporte.
- » Efecto del metal.
- » Efecto de la concentración metálica.
- » Efecto de la sal precursora.

Para los catalizadores bimetalicos, se evaluó:

- » Efecto de la temperatura de reducción.
- » Efecto del contenido del segundo metal.

## CONCLUSIONES

---

Las técnicas de caracterización utilizadas (quimisorción de hidrogeno, RTP, XPS) permitieron identificar y relacionar especies químicas presentes sobre el comportamiento catalítico durante la evaluación de los diferentes factores estudiados, que podrían influir sobre la actividad y selectividad en la reacción de semihidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno.

Principales conclusiones obtenidas:

➤ *Catalizadores Monometálicos*

» Como se determinó por las diferentes técnicas de caracterización, el *tratamiento de calcinación* durante la preparación del catalizador de rutenio soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afecta parámetros tales como reducibilidad del metal, dispersión y distribución del metal sobre el catalizador. También se observó la influencia en el contenido metálico del catalizador y éste a su vez en el estado electrónico de las especies metálicas soportadas. Si bien el proceso de calcinación es muy importante ya que permite la descomposición de las sales precursoras en óxidos, se encontró que luego de la calcinación aplicada no fue posible la total transformación de las especies cloruro en óxidos de rutenio. Para el catalizador en estudio,  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se encontró que a nivel másico las especies de rutenio se encuentran totalmente reducidas a la  $T_{\text{RED}}$  utilizada (573 K). Si bien, el rutenio superficial presentó un elevado porcentaje (60-70%) como  $\text{Ru}^0$  en ambos catalizadores, calcinado y sin calcinar, el resto de las especies se presenta como  $\text{RuCl}_3$  cuando el catalizador no es calcinado y como  $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  cuando se ha calcinado previo a la reducción. Esto se traduce, a su vez, en variaciones en su comportamiento catalítico durante la semi-hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno, obteniéndose un material más activo y más selectivo, cuando el catalizador se calcina previamente a la etapa de reducción o activación con hidrógeno.

## CONCLUSIONES

---

» Al analizar el efecto de la *temperatura de pretratamiento con hidrógeno* para el catalizador de Pd ó Ru sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó GF-45, tanto a 373 K como a 573 K, se encontró que no es posible eliminar completamente el cloro proveniente de las sales precursoras utilizadas para impregnar los soportes, si bien es posible detectar que a mayor a temperatura de pretratamiento existe un fuerte decrecimiento en el contenido de cloro a nivel superficial.

Se encontró que la temperatura de reducción juega un rol importante en el comportamiento catalítico de los catalizadores. Como consecuencia de los diferentes tratamientos con hidrógeno ( $T_{RED}$ : 373 y 573 K), aparecen en el catalizador de rutenio soportado sobre alúmina especies de rutenio con diferentes estados electrónicos: Ru<sup>0</sup>, óxidos y oxiclорuros de rutenio. La actividad catalítica y selectividad durante la hidrogenación selectiva de 1-heptino están relacionadas con las diferentes  $T_{RED}$ . Un incremento en la selectividad del catalizador así como en la actividad han sido obtenidas tratando al catalizador en hidrógeno a la temperatura más elevada en estudio (573 K), atribuido a la presencia a nivel superficial de menor cantidad de especies electrodeficientes y menor contenido de cloro superficial, respecto del catalizador reducido a 373 K.

Al analizar el efecto de la temperatura de reducción en catalizadores de Pd soportados sobre alúmina y carbón activado (GF-45) al 5%, se encontró que para ambos soportes, la actividad catalítica es mayor a la  $T_{RED}$  más alta; mientras que la selectividad a 1-hepteno, si bien presentan valores similares y muy elevados (> 90 %), es ligeramente más alta cuando la  $T_{RED}$  usada es la más baja. Los resultados de XPS mostraron que, superficialmente, el paladio en ambos catalizadores se encuentra electrodeficiente a  $T_{RED}$ : 373 K. Los resultados de RTP indican que a 573 K en ambos soportes el paladio se

## CONCLUSIONES

---

encuentra como Pd<sup>0</sup>. Dentro de ciertos límites, las especies de paladio electrodeficientes no favorecen la hidrogenación de 1-hepteno a 1-heptano, aumentando así la selectividad a 1-hepteno. Las especies de Pd electrodeficientes podrían ser menos activas para la hidrogenación de 1-hepteno, porque probablemente estas especies inhiben la interacción entre el Pd<sup>0</sup> y el 1-hepteno por un efecto electrónico, disminuyendo el carácter dador de electrones. Por lo tanto, puede establecerse que la presencia de especies de paladio electrodeficientes es positiva desde el punto de vista de la selectividad.

» Otro factor importante sobre el comportamiento catalítico es la *temperatura de reacción*. Todos los catalizadores en estudio Ru<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru<sub>(5%)</sub>/GF-45, Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45 fueron evaluados a 280 y 303 K, encontrándose que la T<sub>REACCIÓN</sub> óptima es 303 K, debido a que presentan mayores valores de actividad y selectividad al producto deseado. La mayor selectividad para el catalizador corrido a 303 K puede ser atribuido a un decrecimiento en la fuerza de adsorción de las moléculas insaturadas lo cual favorece la desorción del alqueno antes de que ocurra la reacción de hidrogenación completa indeseada.

» Cuando analizamos el *efecto del soporte* en catalizadores de rutenio al 5 % soportado sobre alúmina y GF-45, se mostraron muy selectivos (> 95%) a la reacción en estudio y se encontró un mejor comportamiento catalítico cuando el rutenio es soportado en alúmina. Las diferencias que se presentan entre estos catalizadores es a nivel superficial, si bien sobre la alúmina hay más especies electrodeficientes de rutenio que sobre el carbón activado donde todo el rutenio se encuentra como Ru<sup>0</sup>, el carbón posee la capacidad de adsorber mayor cantidad de cloro y esto podría estar afectando la actividad catalítica. Además, la alúmina es un material mesoporoso y en el soporte de carbón se cuenta con la presencia de micro y supermicroporos, donde a las moléculas reactantes se

## CONCLUSIONES

---

les dificulta entrar. Cuando el metal soportado sobre estos soportes es paladio, Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(5%)</sub>/GF-45, la mejor actividad fue encontrada para el soportado sobre alúmina. Las diferencias observadas entre los dos soportes pueden ser atribuidas a las diferencias en su porosidad y a efectos electrónicos, pero no deben descuidarse los diferentes grupos funcionales superficiales del carbón.

Al estudiar el comportamiento catalítico de Ru<sub>(0,4%)</sub>/GF-45 y Ru<sub>(0,4%)</sub>/CNR, el soportado sobre GF-45 obtuvo los mayores valores de actividad mientras que su selectividad al producto deseado es menor. Sin embargo, es necesario un trabajo más intensivo para alcanzar un mejor entendimiento acerca de los efectos de la química superficial y la porosidad de los carbones sobre la performance catalítica.

» El efecto de la concentración de metal soportado fue estudiado en catalizadores de paladio y rutenio soportados sobre alúmina y carbón. Cuando se soportó paladio en alúmina se encontró que presenta una selectividad muy elevada a todas las concentraciones en estudio, sin embargo los valores de conversión total varían a lo largo de la reacción. Si bien el catalizador de menor concentración (0,4%) presenta la menor conversión, mostró ser muy selectivo y más activo, atribuido a la presencia de Pd<sup>0</sup> superficial. Pd<sub>(5%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una selectividad similar, pero su actividad catalítica fue la menor, atribuida a la presencia de especies electrodeficientes en su superficie.

Cuando se varió la concentración de paladio sobre CNR, se obtuvieron bajas conversiones para todos, aunque elevadas selectividades (> 90%), excepto para el de menor concentración que presentó una pobre selectividad a 1-hepteno. La principal diferencia entre estos catalizadores se presenta a nivel superficial donde la relación atómica Cl/Pd aumenta al disminuir la concentración, esto indicaría que el cloro



## CONCLUSIONES

---

adsorbido sobre el soporte carbonoso estaría inhibiendo la reacción de semihidrogenación envenenando el catalizador y disminuyendo así la selectividad.

Al evaluar el rutenio sobre alúmina,  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(0,4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostró ser muy selectivo a la reacción de hidrogenación de 1-heptino a ambas concentraciones. A mayor concentración de rutenio la conversión total fue mayor y su actividad catalítica fue menor.

» Se compararon *diferentes metales* sobre los soportes estudiados. Para  $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se encontró que poseen selectividades similares y muy elevadas, pero para paladio decae a partir de los 120 min. La mayor conversión total fue mostrada por el catalizador de Pd y el catalizador de rutenio presentó la mayor actividad catalítica. Superficialmente se encontró que el paladio está como  $\text{Pd}^0$  y el rutenio presenta un 40 % en especies electrodeficientes; el contenido superficial de cloro/metal fue mayor para el catalizador de rutenio. La menor conversión total para  $\text{Ru}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  puede asociarse al cloro presente, que podría estar bloqueando sitios activos.

Cuando se comparan paladio y rutenio sobre GF-45, si bien superficialmente estos catalizadores presentan marcadas diferencias, ambos poseen selectividades y conversiones elevadas y muy similares. La diferencia entre ambos metales se encuentra en que el catalizador de rutenio presentó mayor actividad catalítica, presentando una ventaja tecnológica en cuanto a costo se refiere.

Ru, Ni y Pd al 0,4 % soportados sobre alúmina fueron evaluados en las mismas condiciones. Los catalizadores de paladio y rutenio poseen conversiones totales y selectividades muy similares. Se destaca del grupo, el catalizador de níquel que presenta una conversión total mayor y más del doble que los otros metales.; sin embargo, su selectividad es mucho menor. A nivel másico los tres catalizadores se encuentran reducidos; para los catalizadores de paladio y níquel esto coincide con lo encontrado

## CONCLUSIONES

---

superficialmente, en cambio, el rutenio superficial se encuentra electrodeficiente y en mayor relación Ru/Al respecto de los otros dos catalizadores. La mayor actividad catalítica fue obtenida por el catalizador de rutenio

Para los mismos metales, Pd, Ru y Ni, y la misma concentración (0,4%), pero soportados sobre CNR se encontró la siguiente tendencia en cuanto a conversión total: Ru > Pd > Ni. Las selectividades encontradas fueron Ni > Ru > Pd. Con este soporte, el níquel posee menor capacidad hidrogenante, por lo que menos moléculas de alquino pasan a alcano. Las diferencias son intrínsecas a los metales y se deben a efectos electrónicos y geométricos. La elección del mejor catalizador, o la mejor opción, no es fácil ya que involucra varios factores a tener en cuenta.

» La *sal precursora* utilizada durante la impregnación de los metales influye en el comportamiento catalítico. Para su estudio se evaluaron catalizadores de paladio preparados a partir de soluciones ácidas de cloruro y nitrato de paladio, bajo los mismos tratamientos térmicos. Cuando estas sales son soportadas sobre alúmina no hay diferencias significativas en cuanto a selectividad y conversión total, debe destacarse que ambos son muy selectivos. Tampoco se encuentran diferencias a nivel másico (RTP) o superficial (XPS). La principal diferencia entre estos catalizadores soportados sobre alúmina radica en la mayor actividad catalítica, expresada como TOF, cuando se utiliza nitrato de paladio como sal precursora.

Al cambiar el soporte, CNR, para comparar dichas sales se encontraron diferencias observables. Cuando se utilizó nitrato de paladio en la preparación, el catalizador mostró ser más selectivo y poseer mayor conversión total. La principal diferencia encontrada para estos catalizadores fue que, para el catalizador preparado a partir de cloruro de paladio, el mismo presenta un elevado contenido de cloro superficial que podría estar inhibiendo la

## CONCLUSIONES

---

interacción entre las partículas de Pd<sup>0</sup> y el reactivo. Por otro lado, no hay que olvidar que al tratar el soporte carbonoso con HNO<sub>3</sub> (pH = 1) sobre la superficie se generan además grupos oxigenados que podrían estar interfiriendo en la reacción de hidrogenación estudiada. La mayor actividad catalítica fue encontrada cuando se utilizó nitrato de paladio como sal precursora.

### ➤ *Catalizadores Bimetálicos*

Teniendo en cuenta algunos resultados obtenidos hasta el momento, se prepararon *catalizadores bimetálicos* a partir de nitrato de paladio, a baja concentración (0,4%), y soportado sobre alúmina.

» Uno de los efectos estudiados fue la *temperatura de pretratamiento* con hidrógeno utilizada para la activación del catalizador bimetálico Pd<sub>(0,4%)</sub>-W<sub>(2,4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se encontró que al aumentar la T<sub>RED</sub> inicialmente disminuye la selectividad, la selectividad final obtenida es menor también respecto del catalizador monometálico Pd/Al. Esto se atribuye a la presencia de especies electrodeficientes de paladio superficial en los catalizadores bimetálicos. La presencia de un metal como el tungsteno (W) no favorece la selectividad al producto deseado, ya que modifica el estado electrónico del paladio. Los valores de conversión total encontrados al variar la T<sub>RED</sub>, son muy elevados respecto del monometálico y no son prácticamente afectados por la T<sub>RED</sub>. La conversión total puede deberse a la formación de una interfase Pd-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más activa.

» El *efecto de la concentración del segundo metal* se estudió en catalizadores bimetálicos Pd<sub>(0,4%)</sub>-Ni<sub>(x%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x: 0; 0,5 y 1% Ni). Todos los catalizadores presentan excelentes selectividades (> 97%), sin ser afectada por el contenido de níquel. En este caso, el agregado del co-metal a los catalizadores de Pd no influye en términos considerables sobre la selectividad a 1-hepteno. Por otro lado, se observa que la conversión total

## CONCLUSIONES

---

aumenta con el agregado del co-metal, respecto del catalizador monometálico. El agregado de níquel sobre el catalizador monometálico no influye, considerablemente, sobre la dispersión metálica. A nivel superficial, el catalizador monometálico se encuentra como Pd<sup>0</sup>, pero con el agregado del co-metal el paladio se vuelve más electrodeficiente a medida que aumenta la concentración de níquel. Las mayores X<sub>Totales</sub> obtenidas para los bimetálicos Pd-Ni, podrían deberse a la formación de una interfase Pd-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más activa. Es decir, estos resultados podrían ser explicados a través de diferentes efectos como son los geométricos y electrónicos, siendo estos últimos muy importantes en las reacciones de hidrogenación de alquinos, debido a las diferencias de adsorción entre reactivos y productos.

No existe una simple interpretación para explicar la influencia del co-metal sobre la performance del Pd. Pero en muchos casos, las propiedades catalíticas encontradas para los bimetálicos estarían directamente relacionadas con el método de preparación de los catalizadores, lo cual afecta los estados químicos y electrónicos del paladio y del co-metal, así como también su distribución espacial. Las especies de Pd<sup>n+</sup> son donantes débiles de electrones respecto de las especies Pd<sup>0</sup>. Esta modificación del estado electrónico del paladio podría ser el responsable de su cambio en la actividad catalítica, frente al catalizador monometálico. Aunque no se pueden descartar que también estén influenciando la actividad de los catalizadores bimetálicos efectos geométricos.

➤ *Catalizador de Lindlar*

Se evaluó el *catalizador de Lindlar* por ser un clásico referente para las reacciones de semihidrogenación de alquinos. Este catalizador presentó una elevada conversión total de casi 92% a 180 min. y una elevada selectividad (83 %). Comparando este clásico catalizador, a iguales condiciones de operación, con los preparados y evaluados durante

## CONCLUSIONES

---

la presente Tesis, se puede concluir que, si bien no se han logrado superar los valores de conversión total (%) alcanzados por el *Lindlar*, a los tiempos de reacción analizados, varios de los catalizadores han obtenido conversiones por encima del 50 %. Se puede ver claramente que la gran mayoría de los catalizadores preparados han podido superar las selectividades de dicho referente, lo que los convierte en materiales valiosos para la reacción en estudio y alternativos a este catalizador. Además, el catalizador de *Lindlar* tiene la desventaja de no ser pelletizado y debe ser operado bajo condiciones slurry; por lo tanto, la solución de reactivos debe ser purificada luego de la reacción a través de un procedimiento no económico para recuperar el catalizador.

### *Soportes*

El desarrollo de nuevos soportes para fases activas catalíticas es uno de los campos de investigación más importantes en catálisis heterogénea [Nhut y col., 2002]. Como se mencionó durante esta Tesis, los soportes industriales son los materiales desarrollados hace varias décadas basados usualmente en la elevada área superficial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , puro o dopado, y carbón.

Las principales desventajas del soporte alúmina son su inestabilidad térmica y mecánica y su interacción química entre el soporte y la fase activa, lo cual conduce a un decrecimiento en la performance del catalizador por reacciones químicas y dificultad en el recubrimiento de la fase activa al final de la vida media del catalizador. Además, la alúmina es un material aislante que no puede dispersar el calor liberado de su superficie durante la reacción. Puede conducir a la formación de sitios calientes y así llevar a modificaciones drásticas del soporte y la naturaleza de la fase activa.

Los materiales basados en carbón muestran elevada estabilidad térmica y química. Hasta el momento, el carbón activado ha sido comúnmente usado en la industria como soporte de fases activas, especialmente en procesos en fase líquida debido a su posible separación de la solución de reacción y su resistencia media. Por otro lado, el metal de la fase soportada podría ser recuperado relativamente fácil luego de su uso. Sin embargo, el carbón como soporte también sufre diferentes desventajas: baja estabilidad mecánica lo cual conduce a la formación de finos durante la reacción y una alta tortuosidad por la presencia de una gran cantidad de microporos, lo cual puede dificultar accesibilidad de los reactivos al sitio activo. Los materiales basados en carbón también sufren severamente

de su baja resistencia a la oxidación lo cual no permite su uso a elevadas temperaturas cuando se encuentra en una atmósfera oxidativa.

Se trabajará utilizando como soportes telas de carbón y nanotubos debido a su gran auge. En este punto, será de suma utilidad el Convenio existente entre nuestro grupo de trabajo y el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante (España), que posee vasta experiencia en el diseño, funcionalización y caracterización de carbones activos.

### *Modificador*

Para obtener una elevada producción de olefinas, la segunda etapa de hidrogenación debe permanecer bloqueada incluso luego de que los acetilenos de partida hayan sido completamente consumidos. En la práctica, es importante seleccionar un catalizador adecuado en combinación con un apropiado modificador además de las condiciones de reacción convenientes para la obtención de selectividad y productividad elevadas de olefinas. Como se ha mencionado durante la presente Tesis, el uso de quinoleína como modificador ha sido utilizado para el aumento de la selectividad al producto deseado [Nijhuis y col, 2003, a; b; Mallat y Baiker, 2000].

### *Alquinos no terminales*

Como se ha mencionado en el curso de la presente Tesis, las transformaciones catalíticas tienen importancia científica e industrial, permitiendo valorizar productos y transformarlos en compuestos no contaminantes. Las reacciones de hidrogenación

selectiva de triples ligaduras tienen importancia a escala mundial debido a su elevada manufactura en productos de Química Fina y de la Industria Química en general.

La presente propuesta, como objetivo específico, intenta abordar el estudio de catalizadores que sean activos y estereoselectivos en reacciones de semi-hidrogenación de alquinos que posean asimetrías internas que impliquen la posibilidad de isomería Z - E (cis-trans) y de masa molecular elevada, conducidas en condiciones heterogéneas, en sistema discontinuo. Este tipo de reacciones es fundamental para la síntesis de productos de Química fina y de la industria química. La semihidrogenación (Z)-selectiva de alquinos conducida sobre catalizadores heterogéneos es uno de los métodos más importantes para la generación de (Z)-olefinas [Kacer y col., 2004; Marín-Astorga y col., 2003, 2005 a y b; Mastalir y col., 2000, 2003, 2004; Segura y col., 2007]. Catalizadores altamente estereoselectivos en la hidrogenación de alquinos son también muy utilizados en síntesis orgánica, particularmente en la obtención de compuestos biológicamente activos [Chen y col., 2004, 2005]. Por otra parte, dado el alto costo de los metales utilizados en la preparación de los distintos catalizadores a evaluar y los graves problemas de contaminación ambiental que generan los catalizadores agotados, se comenzó a estudiar la posibilidad de reutilizarlos. Se empezó a discutir posibles razones de la desactivación de los mismos y a investigar alternativas para el regeneramiento de los catalizadores envenenados [Coma y col., 2005, Kramer y col., 2001; Kumaraswamy y col., 2005; Yang y col., 2005; Zhao y col., 2005].

Este objetivo se logrará mediante el diseño de catalizadores que resulten selectivos y resistentes a posibles venenos presentes en la alimentación. Resulta sumamente interesante que estos catalizadores sean estables en las condiciones de reacción, con una vida útil elevada, que sea posible reutilizarlos y que, una vez agotados, sea posible recuperar el metal de transición involucrado. Se prepararán, caracterizarán y evaluarán catalizadores metálicos y bimetálicos soportados sobre diversos sólidos, preparados a



## *FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN*

---

partir de diferentes precursores y sometidos a distintos tratamientos tendientes a modificar la naturaleza de los sitios activos.

**BIBLIOGRAFÍA GENERAL**

- Aben, P.C. *Palladium Areas in Supported Catalysts. Determination of Palladium Surface Areas in Supported Catalysts by Means of Hydrogen Chemisorption*. *J. Catal.* 10 (1968) 224.
- Absi-Halab M., Stanislaus A., Al Zaid H. *Studies on pore size control of alumina: Preparation of alumina catalyst extrudate with large unimodal pore structure by low temperature hydrothermal treatment*. *Preparation of Catalysts V*. 1991. G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grangem B. Delmon (Editors), Elsevier Science Publishers B.V., Ámsterdam.
- Ahn I.Y., Kim W.J., Moon S.H. *Performance of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-added Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts in acetylene hydrogenation*. *Appl. Catal* 308 (2006) 75-81.
- Ahn I.Y., Lee J.H., Kum S.S., Moon S.H. *Formation of C<sub>4</sub> species in the deactivation of a Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst during the selective hydrogenation of acetylene*. *Catal. Today* 123 (2007) 151-157.
- Albers P., Seibold K., Prescher G., Müller H. *XPS and SIMS studies of carbon deposits on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts applied in the synthesis of hydrogen cyanide and selective hydrogenation of acetylene*. *Appl. Catal.* 176 (1999) 135-146
- Almada L.O. y Martínez I.O. *Regeneration of supported palladium catalysts for selective hydrogenation of acetylene*. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 139 (2001) 37-44.
- Anderson J.R. *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press Inc. Londres, 1975.
- Arcoya A., Seoane X.L., Fígoli N.S., L'Argentièrre P.C. *Relationship between sulphur resistance and electronic state of the metal on supported Palladium catalysts*. *Appl. Catal.* 62 (1990) 35.
- Arcoya A., Seoane S.L., Gómez-Sainero L.M. *Activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrogenation of o-xylene. Effect of thiophene*. *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 341-351.
- Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. *Appl. Catal. A* 173 (1998) 259.
- Bandera F. y Venegoni E. *Process for the production of expanded polypropylene and end-products based on based on expanded polypropylene*. EP N° 1211038, 2003.
- Barrio V.L., Arias P.L., Cambra M.B., Güemez M.B., Pawelec B., Fierro J.L.C. *Modification of the Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst's thioresistance by the addition of a second metal (Pt, Ru, and Ni)*. *Catal. Comm.* 5 (2004) 173-178.
- Bartholomew C.H. y Pannell R.B. *The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel*. *J. Catal.* 65 (1980) 390-401.

- Benson J. E., Hwang H. S., Boudart M. *Hydrogen-Oxygen Titration Method for the Measurement of supported Palladium Surface Areas*. J. Catal. 30 (1973) 146-153.
- Betancourt P.; Rives A.; Hubant R., Goldwasser J. *A study of the Ru – Alumina system*. Appl Catal A 170 (1998) 307 – 314.
- Borade R., Sayari A., Kaliaguine S. *Characterization of Acidity in ZSM-5 Zeolites: An X-Ray Photoelectron and IR Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. 94 (1990) 5989.
- Borodziński A. y Bonarowska M. *Relation between crystallite size and dispersion on supported metal catalysts*. Langmuir 13 (1997) 5613-5620.
- Borodziński A.; Cybulski A. *The kinetic modelo of hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures over palladium surface covered by carbonaceous deposits*. Appl. Catal. A 198 (2000) 51-60.
- Bossi A., Garbassi F., Orlandi A., Petrini G., Zanderighi L. *Preparation aspects of Ru-supported catalysts and their influence on the final Products*. Stud. in Surf. Sci. and Catal. 3 (1979) 405
- Briggs D., Search M.P. *Practical Surface Analysis*. John Willey and Sons, vol. 1, 2<sup>nd</sup> Ed., 1993.ç
- Cagnola E.A., Liprandi D.A., Quiroga M.E., L'Aegentièrre P.C. *1-Heptyne semyhydrogenation catalyzed by [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*. React. Kinet. Catal. Lett. 80 (2003) 277-283.
- Cárdenas-Lizana F., Gómez-Quero S., Keane M.A. *Clean production of chloroanilines by selective gas phase hydrogenation over supported Ni catalysts*. Appl. Catal. A 334 1-2 (2008) 199 - 206.
- Cavani F., Trifirò F. *Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry*. Catal. Today 34 (1997) 269 – 279.
- Cerro-Alarcón M., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. *Stereoselective hydrogenation of Paracetamol to trans-4-acetamidocyclohexanol on carbon-supported Ru---M (M = Co, Ni) bimetallic catalysts*. Catal. Today 93 (2004) 395.
- Chang T. -C., Chen J. -J., Yeh C. -T. *Temperature-programmed reduction and temperature-resolved sorption studies of strong metal-support interaction in supported palladium catalysts*. J. Catal. 96 (1985) 51-57.
- Chandra Sekhar S., Narsihmulu Ch., Chandra Shekar G., Shyamsunder T., *Pd/CaCO<sub>3</sub> in liquid poly(ethylene glycol) (PEG): an easy and efficient recycle system for partial reduction of alkynes to cis-olefins under a hydrogen atmosphere*. Tetrahedron Lett. 45 (2004) 2421.
- Chandra Sekhar S., Rama Rao K.S., Sahle-Demessie E. *Characterization of palladium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrochlorination of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>*. Appl. Catal. 294 (2005) 235-243.
- Chen G., Chou W.-T., Yeh C.-t. *The sorption of hydrogen on palladium in a flow system*. Appl. Catal. 8 (3) (1983)389-397.

- Chen L., Li Ch. J. *Facile and selective copper-palladium catalyzed addition of terminal alkynes to activated alkynes in water*. *Tetrahedron Letters* 45 (2004) 2771-2774.
- Chen M.H., Chu W., Dai X.Y., Zhang X.W. *New palladium catalysts prepared by glow discharge plasma for the selective hydrogenation of acetylene*. *Catal. Today* 89 (2004) 201-204.
- Chen B., Dingerdissen U., Krauter J.G.E., Lansink Rotgerink H.G.J., Möbus K., Ostgard D.J., Panster P., Riermeier T.H., Seebald S., Tacke T. and Trauthwein H. *New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals*. *Appl. Catal. A* 280 (2005) 17.
- Choi J., Yoon N.M. *An excellent nickel boride catalyst for the cis-selective semihydrogenation of acetylenes*. *Tetrahedron Letters* 37, 7 (1996) 1057-1060.
- Choundary B.M., Lakshmi Kantam M., Mahender Reddy N., Koteswara Rao K., Haritha Y., Bhaskar V., Figueras F., Tuel A., *Hydrogenation of acetylenics by Pd-exchanged mesoporous materials*, *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 139-144.
- Contreras J.L., Fuentes G.A. *Effect of tungsten on supported platinum catalysts*. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 101 (1996) 1195.
- Costa M., Pelagatti P., Pelizzi C., Rogolino D. *Catalytic activity of palladium(II) complexes with tridentate nitrogen ligands in the hydrogenation of alkenes and alkynes*. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 178 (2002) 21-26.
- Coq B. and Figueras F. *Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance*. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 117.
- Danta Ramos A.L., da Silva Alves P., Aranda D.A.G., Schmal M. *Characterization of carbon supported palladium catalysts: inference of electronic and particle size effects using reaction probes*. *Appl. Catal. A* 227 (2004) 71-81.
- Dazeley G. H., Hall C. C. *Polymerization to lubricating oils of 1-heptene and 1-pentadecene*. *Jour. Soc. Chem. Ind.* 67 (1948) 22-23; *Chem. Abs.* 42 (1948) 4738.
- Deibele C., Permin A.B., Petrosyan V.S., Bargon J. *A study of the mechanism of platinum(II)/tin(II) dichloride mediated hydrogenation of alkynes and alkenes employing parahydrogen-induced polarization*, *Eur. J. of Inorg. Chem.* 12 (1998) 1915.
- de Miguel S.R., Scelza O.A., Román-Martínez M.C., Salinas-Martínez de Lecea C., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. *States of Pt in Pt/C catalyst precursors after impregnation, drying and reduction steps*. *Appl. Catal. A* 170 (1998) 93.
- Dias J.A.C. y Assaf J.M. *Autoreduction of promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during autothermal reforming of methane*. *J. Power Sources* 139 (2005) 176-181.

- Dias J.A.C. y Assaf J.M. *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 334 (2008) 243 – 250.
- Díaz Auñón, J.A. Tesis Doctoral: “*Heterogeneidad de Complejos Metálicos con Actividad Catalítica: Catalizadores Híbridos*”. Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Dpto Química Inorgánica – Universidad Alicante, Alicante-España. Dic. 2006.
- Duca D., Frusteri F., Parmaliana A., Deganello G. *Selective hydrogenation of acetylene in ethylene feedstocks on Pd catalysts.* Appl. Catal. A 146 2 (1996) 269-284.
- Duca D., Arena F., Parmaliana A., Deganello G. *Hydrogenation of acetylene in ethylene rich feedstocks: Comparison between palladium catalysts supported on pumice and alumina.* Appl. Catal. 172 (1998) 207-216.
- Ertl G., Knozinger H., Witkamp J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis 1* (1997). faltan datos
- Falconer J. y Schuwarz. J. Catal. Rev. Sci. Eng. 25 (2) (1983) 141.
- Fan Y., Bao X., Wang H., Chen C., Shi G. *A surfactant-assisted hydrothermal method for preparing highly dispersed W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodenitrogenation catalyst.* J. Catal. 245 (2) (2007) 477 – 481.
- Feng J., Wang J., Li R., Chen H., Li X. *Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts. Effect of support and catalysts reduction temperature.* Catal. Comm. 9 (2008) 1458-1464.
- Ferrer V., Moronta A., Sánchez J., Solano R., Bernal S., Finol D. *Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts.* Catal. Today 107-108 (2005) 487-492.
- Fígoli N.S., L'Argentièrre P. C., Arcoya A., Seoane X. L. *Modification of the properties and sulfur resistance of a Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts by La addition.* J. Catal. 155 (1995) 95.
- Figueiredo J.L, Pereira M.F.R, Freitas M.M.A, Órfaõ J.J.M. *Modification of the surface chemistry of activated carbons.* Carbon 37 (1999) 1379.
- Frediani P., Bianchi M., Salvini A., Guarducci R., Carluccio L.C., Piacenti F. *Ruthenium carbonyl carboxylate complexes with nitrogen-containing ligands. III. Catalytic activity in hydrogenation.* J. Org. Chem. 498 (1995) 187-197.
- Freund H., Wright M., Brookshier R. *Colorimetric Determination of Tungsteno. Study of variables involved in stannous chloride-thiocyanate method.* Anal. Chem. 23, nº 5, 1951.
- Gaspar A.B., Barbosa de Lima Junior E., Márquez Vaz A.P., Resende Correia D., Pereira da Silva M.A. *Hidrogenação de Estireno em Catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Anais do 12º Congress Brasileiro de Catálise. Angra dos Reis, Rio de Janeiro, de 16 a 19 de septiembre de 2003.

- Gaspar A.B., Dieguez L.C. *Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Appl. Catal. A 201 (2001) 241.
- Gates B. *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos. 1992.
- Giannandrea R., Mastrorilli P., Sacara G., Nobile C. *Hydrogenation of organic substrates by isocyanide polymer-bound Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl*. J. Mol. Catal. A: Chem 109, 2 (1996) 113.
- Gordon C.L., Lobban L.L., Mallison R.G. *Selective hydrogenation of acetylene to ethylene during the conversion of methane in a catalytic dc plasma reactor*. Stud. Surf. Sci. and Catal. 136 (2001) 271-276.
- Grob R.L. *Modern Practice of Gas Chromatography*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. EEUU. Tercera Edicion, 1995.
- Gruttadauria M., Noto R., Deganello G., Liotta L. *Efficient Semihydrogenation of de C - C triple bond using Palladium on Pumice as Catalyst*. Tetrahedron Letters 40 (1999) 2857 - 2858.
- Guczi L., Schay Z., Stefler G., Liotta L.F., Deganello G. and Venezia A.M. *Pumice-supported Cu-Pd catalysts: Influence of copper on the activity and selectivity of palladium in the hydrogenation of phenylacetylene and but-1-ene*. J. Catal. 182 2 (1999) 456-462.
- Guerrero-Ruiz A., Badenes P., Rodriguez-Ramos I. *Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts*. Appl. Catal. A 173 (1998) 313-321.
- Guimon C., Auroux A., Romero E., Monzon A. *Acetylene hydrogenation over Ni-Si-Al mixed oxides prepared by sol-gel technique*. Appl. Catal. 251 (2003) 199-214.
- Hamilton C. A., Jackson S. D., Kelly G. J., Spence R., de Bruin D. *Competitive reactions in alkyne hydrogenation*. Appl. Catal. A 237 (2002) 201-209.
- Heracleous E., Lee A.F., Wilson K., Lemonidou A.A. *Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies*. J. Catal. 231 (2005) 159 -171.
- Hoffer B.W., van Langeveld A.D., Janssens J.P., Bonne R.L.C., Lok C.M., Moulijn J.A. *Stability of Highly Dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of Pretreatment*. J. Catal. 192 (2000) 432-440.
- Hong J., Chu W., Chen M., Wang X., Zhang T. *Preparation of novel titania supported palladium catalysts for selective hydrogenation of acetylene to ethylene*. Catal. Comm. 8 (2007) 593-597
- Hu S., Chen Y., *Partial hydrogenation of benzene: a review*. J. Chin. Chem. Engrs. 29 (1998) 387.
- Huang S., Liu S., Xin W., Bai L., Xie S., Wang Q., Su L. *Metathesis of ethane and 2-butene to propene on W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HY catalysts with different HY contents*. J. Molec. Catal. A: Chem. 226 (1) (2005) 61-68.
- Huang W., McCormick J.R., Lobo R.F., J.G. Chen. *Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts*. J. Catal. 246 (2007) 40-51.

- Huang W., Pyrz W., Lobo R.F., Chen J.G. *Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on K<sup>+</sup>-β-zeolite supported Pd and PdAg catalysts*. Appl. Catal. A 333 (2007) 254-263.
- Hub S., Hilaire L., Touroude R. *Hydrogenation of But-1-yne and But-1-ene on Palladium Catalysts. Particle Size Effect*. Appl. Catal. 36 (1988) 307.
- Hungria A.B., Fernández-García M., Anderson J.A., Martínez-Arias A. *The effect of Ni in Pd-Ni/(Ce,Zr)O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for stoichiometric CO and NO elimination. Part 2: Catalytic activity and in situ spectroscopic studies*. J. Catal. 235 (2005) 262-271.
- Ihm S.-K., Jun Y.-D., Kim D.-C., Jeong K.-E. *Low-temperature deactivation and oxidation state of Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for total oxidation of n-hexane*. Catal. Today 93-95 (2004) 149-154.
- Jacobsen C.J.H., Dahl S., Hansen P.L., Törnqvist E., Jensen L., Topsøe H., Prip D., Møenshaug P.B., Chorkendorff I. *Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis*. J. Molec. Catal. A: Chem. 163 (2000) 19-26.
- Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. *The Influence of Catalyst Restructuring on the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene*. J. Catal. 203 (2001) 292-306.
- Johnson M.M. y Cheung T.-t.P. PHILLIPS PETROLEUM Co. *Alkyne hydrogenation process*. US N° 5585318, 1996.
- Juan-Juan J., Roman-Martinez M.C., Illan-Gomez M.J. *Catalytic activity and characterization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> reforming*. Appl. Catal. A: Gen. 264 (2004) 169-174.
- Kačer P., Spurná P., Červený L. *Coadsorption effect of the alkenic bond on the hydrogenation of the alkynic substrate on platinum and palladium catalysts*. J. Molec. Catal. A: Chem. 202 (2003) 269 - 277.
- Kačer P., Kuzma M., Červený L., *The molecular structure effects in hydrogenation of cycloalkylsubstituted alkynes and alkenes on Pt and Pd catalysts*. Appl. Catal. A 259 (2004) 179-183.
- Kang J.H., Shin E.W., Kim W.J., Park J.D., Moon S.H. *Selective hydrogenation of acetylene on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts promoted with Ti, Nb and Ce oxides*. Catal. Today 63 (2000) 183 - 188.
- Kang J.H., Shin E.W., Kim W.J., Park J.D., Moon S.H. *Selective Hydrogenation of Acetylene on TiO<sub>2</sub>-Added Pd Catalysts*. J. Catal. 208 (2002) 310-320.
- Kenigsburg M. y Stone I. *Spectrophotometric Determination of Nickel with dimethylglyoxime*. Analytical Chemistry 27, n° 8, 1955.
- Kennedy D.R., Webb G., Jackson S.D., Lennon D. *Propyne hydrogenation over alumina-supported palladium and platinum catalysts*. Appl. Catal. A 259 (2004) 109-120.
- Kerr J.M., Suckling C.J. *titulo Tetrahed. Lett.* 29-43 (1988) 5545.

- Kim W.J., Shin E.W., Kang J.H., Moon S.H. *Performance of Si-modified Pd catalyst in acetylene hydrogenation: catalyst deactivation behavior*. Appl. Catal. 251 (2003) 305-313.
- Kim W.J., Kang J.H., Ahn I.Y., Moon S.H. *Deactivation behavior of a TiO<sub>2</sub>-added Pd catalyst in acetylene hydrogenation*. J. Catal. 226 (2004) 226-229.
- Kim P., Kim H., Joo J.B., Kim W., Song I.K., Yi J. *Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane*. J. Molec. Catal. A: Chem. 256 (2006) 178-183.
- Knigh S., Parks R., Leidt S., Parks K. *Colorimetric Determination of Ruthenium*. Anal. Chem. 29 N° 4 (1957) 571.
- Koopman G.J., Keboom A.P.G., van Bekkum H. *Characterization of ruthenium catalysts as studied by temperature programmed reduction*. J. Catal. 69 (1981) 172.
- Kovnir K., Osswald J., Armbrüster M., Giedigkeit R., Ressler T., Grin Y., Schlögl R. *PdGa and Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>: Highly- Selective catalysts for the acetylene partial hydrogenation*. Sud. Surf. Sci. and Catal. 162 (2006) 481-488.
- Kowalczyk Z., Jodzis S., Raróg W., Zieliński J., Pielaszek J., Presz A. *Carbon-supported ruthenium catalysts for the synthesis of ammonia. The effect of the carbon support and barium promoter on the performance*. Appl. Catal. 184 (1999) 95-102.
- Lamb R.N., Ngamsom B., Trimm D.L., Gong B., Silveston P.L., Praserttham P. *Surface characterisation of Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for acetylene hydrogenation using an improved XPS procedure*. Appl. Catal. 268 (2004) 43-50.
- Lambert C., Vincent M., Hinestroza J., Sun N., Gonzalez R. *Activity and Selectivity of a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic membrane in the partial hydrogenation of acetylene*. Stud. Surf. Sci. and Catal 130 (2000) 2687-2692.
- Lange A. y col. BASF AG. *Continuous gas-phase polymerization process* Patente U.S N° 6.180.729, 2001.
- L'Argentièrre P. C., Fígoli N. S., Arcoya A., Seoane X. L. *Effect of Reduction Temperature and Support on the Surface Electronic State of Supported Pd Catalysts*. React. Kinet. Catal. Lett. 43 (1991) 413-417.
- L'Argentièrre P.C., Cañón M.M., Fígoli N.S., Ferrón J. *AES and XPS Studies of the influence of Ni addition on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic activity and sulfur resistance*. Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 41-47.
- L'Argentièrre P. C., Fígoli N. S. *Pd-W and Pd-Co Bimetallic Catalysts' Sulfur Resistance for Selective Hydrogenation*. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 2543-2546.
- L'Argentièrre P.C., Cagnola E.A., Quiroga M.E., Liprandi D.A. *A palladium tetra-coordinated complex as catalyst in the selective hydrogenation of 1-heptyne*. Appl. Catal. A 226 (2002) 253-63.



- L'Argentière P.C., Quiroga M.E., Liprandi D.A., Cagnola E.A., Román-Martínez M.C, Díaz-Auñón J.A., Salinas-Martínez de Lecea C. *Activated-carbon-heterogeneidad [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] for the selective hydrogenation of 1-heptyne*. Catal Lett. 87 (2003) 97.
- Larsson M., Jansson j., Asplund S. *The Role of Coke in Acetylene Hydrogenation on Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal. 178 1 (1998) 49-57.
- La Surface, Versión Web. <http://www.lasurface.com>.
- Lederhos C., L'Argentière P.C., Fígoli N.S. *1-Heptyne Selective Hydrogenation over Pd Supported Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 1752-1756.
- Lederhos C., L'Argentière P.C., Coloma-Pascual F., Fígoli N.S. *A study about the effect of the temperature of hydrogen treatment on the properties of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/C and their catalytic behavior during 1-heptyne semi-hydrogenation*. Catal. Lett. 110 (2006) 23-28.
- Lennon D., Marshall R., Webb G., Jackson S., *The effect of hydrogen concentration on propyne hydrogenation over a carbon supported palladium catalyst studied under continuous flow conditions*, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 245.
- Li X., Wang A., Zhang S., Chen Y., Hu Y. *Effect of surface Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup> ion exchange on hydrodesulfurization performance of MCM-41-supported Ni-W catalysts*. Appl. Catal. 316 (2) (2007) 134-141.
- Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F., Lu G.Q., Rintoul L. *Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support*. Appl. Catal. A 320 (2007) 166-172.
- Lindlar H., Dubuis R. *Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes*. Org. Synth. 46 (1966) 89-92.
- Liprandi D.A., Quiroga M.E., Cagnola E.A., L'Argentière P.C. *A New More Sulfur-Resistant Rhodium Complex as an Alternative to the Traditional Wilkinson's Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 4906-4910.
- Liprandi D.A., Cagnola E.A., Quiroga M.E., L'Argentière P.C. *Rhodium (I) Complex with Hexylamine and Chloride Ligands, Catalytically Active in the Selective Hydrogenation of 1-Heptyne*. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 5836-5840.
- Liprandi D.A., Cagnola E.A., Quiroga M.E., L'Argentière P.C. *Effect of the reaction temperature on the 3-hexyne semi-hydrogenation catalyzed by a palladium (II) complex*. Catal. Lett. 2008, en revision final.
- Livingstone S.E. *The Chemistry of Rhutenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*. Pergamon Press 1973, Gran Bretaña. ISBN 0 08 018876 1.

- Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques.* Carbon 37 (1999) 1215.
- Lough A.J., Morris R.H., Ricciuto L., Schleis T. *Solution and crystal structure of the dihydrogen complex  $[Ru(H_2)(PMe_2Ph)_4]PF_6$ , an active alkyne hydrogenation catalyst.* Inorg. Chimica Acta 270 (1998) 238-246.
- Lu K. y Tatarchuk B. *Activated chemisorption of hydrogen on supported ruthenium. I. Influence of adsorbed chlorine on accurate surface area measurements.* J. Catal. 106 (1987) 166.
- Maetz Ph. y Touroude R. *Hydrogenation of but-1-yne on platinum catalyst: role of reversible adsorbed hydrocarbon deposit.* Catal. Letters 4 (1990) 37-42.
- Maetz Ph. y Touroude R. *Modification of surface reactivity by adsorbed species on supported palladium and platinum catalysts during the selective hydrogenation of but-1-yne.* Appl. Catal. A 149 (1997) 189-206.
- Mallat T., Baiker A. *Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers.* Appl. Catal. A 200 (2000) 3.
- Marín-Astorga N., Alvez-Manoli G., Reyes P. *Stereoselective hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes on pillared clays supported palladium catalysts.* J. Molec. Catal. A: Chem. 226 (2005) 81-88.
- Marín-Astorga N., Pecchi G., Fierro J.L.G., Reyes P. *A comparative study of Pd supported on MCM-41 and SiO<sub>2</sub> in the liquid phase hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes mixtures.* J. Mol. Catal. A: Chem. 231 (2005) 67-74
- Marín-Astorga N., Pecchi G., Pinnavaia T.J., Alvez-Manoli G., Reyes P. *Mesostructured silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes.* J. Mol. Catal. A: Chem. 24 (2006) 145-152.
- Martín-Gullón I., Gómez-Rico M.F., Fullana A., Font R. *Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis.* J. Anal. and Appl. Pyrolysis 68-69 (2003) 645-655.
- Masayoshi K., Yasunobu I., Nobuo T., Robert L.B., John B.B., Jerome B.C. *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Percentage exposed and its effect upon the reactivity of adsorbed oxygen.* J. Catal. 64 (1980) 74-83.
- Marshall R., Webb G., Jackson S.D., Lennon D. *Propyne hydrogenation: characteristics of a carbon-supported palladium catalyst that exhibits a kinetic discontinuity effect.* J. Molec. Catal. A: Chem 226 (2005) 227-230.
- Mastalir Á., Rác B., Király Z., Szöllösi G., Bartók M. *Preparation of Organophilic Pd-Montmorillonite, An Efficient Catalyst in Alkyne Semihydrogenation.* J. Catal. 194 (2000) 146-152.

- Mastalir Á., Király Z., Szöllösi G., Bartók M. *Stereoselective hydrogenation of 1-phenyl-1-pentyne over low-loaded Pd-montmorillonite catalysts*. Appl. Catal. A 213 (2001) 133-140.
- Mastalir Á., Király Z. *Pd nanoparticles in hydrotalcite: mild and highly selective catalysts for alkyne semihydrogenation*. J. Catal. 220 (2003) 372-381.
- Mastalir Á., Király Z., Berger F. *Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes*. Appl. Catal. A 269 (2004) 161-168.
- Mastalir Á., Rác B., Király Z., Molnár Á. *In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41 and catalytic application in liquid-phase alkyne hydrogenations*. J. Molec. Catal. A: Chem. 264 (2007) 170-178.
- Mastalir Á., Rác B., Király Z., Tasi G., Molnár Á. *Preparation of monodispersed Pt nanoparticles in MCM-41, catalytic applications*. Catal. Comm. 9 (5) (2008) 762-768.
- Mazzieri V., Coloma-Pascual F., Gonzáles M., L'Argentière P.C., Fígoli N.S. *Preparation of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts from RuCl<sub>3</sub>*. React. Kinet. Catal. Lett. 76 (2002) 53-59.
- Mazzieri V., Coloma-Pascual F., Arcoya A., L'Argentière P.C., Fígoli N.S. *XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Appl. Surf. Sci. 210 (2003) 222.
- Mazzieri V., L'Argentière P.C., Coloma-Pascual F., Fígoli N.S. *Effect of Chlorine on the Properties of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 2269-2272.
- Mazzieri V., Fígoli N.S., Coloma-Pascual F., L'Argentière P.C. *Effect of the support on the selective hydrogenation of benzene over ruthenium catalysts. 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>*. Catal. Lett. 102 (2005) 79-82.
- McLeod A.S., Blackwell R. *Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene*. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4715 - 4721.
- Mei D., Sheth P.A., Neurock M., Smith C. M. *First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(111)*. J. Catal. 242 (2006) 1-15
- Merck E. *Métodos Complejométricos de valoración con Titriplex*. 3<sup>o</sup> Ed. Alemania, 1975.
- Mieth J. y Schwarz J. *El efecto de la preparación del catalizador sobre la performance del catalizador de rutenio soportado en alúmina*. J. Catal. 118 (1989) 203.
- Milone C., Neri G., Donato A., Musolino M.G., Mercadante L. *Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal. 159 (1996) 253 - 258.
- Monzón A., Romeo E., Royo C., Trujillano R., Labajos F.M., Rives V. *Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene*. Appl. Catal. 185 (1999) 53-63
- Morrison R., Boyd R. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Addison Wesley Logman. 1998. México. ISBN: 968-444-340-4

- Molnár Á., Sárkány A., Varga M. *Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity*. J. Molec. Catal. A: Chem. 173 (2001) 185-221.
- Molero H., Bartlett B. F., Tysoe W. T. *The Hydrogenation of Acetylene Catalyzed by Palladium: Hydrogen Pressure Dependence*. J. Catal. 181 (1999) 49-56.
- Monaddib M., Perrichon V., in Proceedings of the 9th Intern. Cong. on Catal., M.J. Phillips, M. Ternant, Eds. The Chemical Institute of Canada, Ottawa, Canada, 1988, Vol. 2, p. 521.
- Montesinos-Castellanos A., Zepeda T.A., Pawelec B., Lima E., Fierro J.L.G., Olivás A., de los Reyes H J.A. *Influence of reduction temperature and metal loading on the performance of molybdenum phosphide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Appl. Catal. 334 (1-2) (2008) 330-338.
- Moulijn J.A., Van Leeuwen P.W.N.M., van Santen R. A. *Catalysis*, Eds. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- Mudakavi J.R. y Kamakrishna T.V. *Spectrophotometric determination of palladium with 1,5-diphenylcarbazone in aqueous and organic media*. J. Ind. Inst. Sci. (61) (B) (1979) 151-162, India.
- Narita T., Miura H., Ohira M., Hondou H., Sugiyama K., Matsuda T. *The effect of reduction temperature on the chemisorptive properties of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of chlorine*. Appl. Catal. 32 (1987) 185-190.
- Narita T., Miura H., Sugiyama K., Matsuda T., Gourales R.D. *The effect of reduction temperature on the chemisorptive properties of Ru/SiO<sub>2</sub>: Effect of chlorine*. J. Catal. 103 (1987) 492-495.
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database-NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version), National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.
- Ngamsom B., Bogdanchikova N., Avalos Borja M., Praserthdam P. *Characterisations of Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective acetylene hydrogenation: effect of pretreatment with NO and N<sub>2</sub>O*. Catal. Com. 5 (2004) 243.
- Nijhuis T.A., van Koten G., Moulijn J. A. *Optimized palladium catalyst systems for the selective liquid-phase hydrogenation of functionalized alkynes*. Appl. Catal. 238 (2003) 259-271.
- Nijhuis T.A., van Koten G., Kapteijn F., Moulijn J.A. *Separation of kinetics and mass-transport effects for a fast reaction: the selective hydrogenation of functionalized alkynes*. Catal Today 79-80 (2003) 315.
- Niklasson C., Anderson B., Schoon N. *Influence of hydrogen pressure on selectivity in consecutive hydrogenation reactions*. Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 1459.
- Nishimura S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Canadá, 2001. ISBN 0-471-39698-2.
- Nishio R., Sugiera M., Kobayashi S. *Semi-hydrogenation of alkynes using phosphinated polymer incarcerated (PI) palladium catalysts*. Org. Biomol. Chem. 4 (2006) 992.

- Noronha F.B., Schmal M., Primet M., Frety R. *Characterization of palladium-copper bimetallic catalysts supported on silica and niobia* Appl. Catal. 78 (1991) 125-139.
- Noronha F.B., Aranda D.A.G., Ordine A.P., Schmal M. *The promoting effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on propane oxidation*. Catal. Today 57 (2000) 275.
- Noronha F.B., Durão M.C., Batista M.S., Appel L.G. *The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction*. Catal. Today 85 (2003) 13.
- Nurunnabi M., Murata K., Okabe K., Inaba M., Takahara I. *Effect of Mn addition on activity and resistance to catalyst deactivation for Fischer-Tropsch synthesis over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts*. Catal. Commun. 8 -10 (2007) 1531-1537.
- Okal J., Zawadzki M., Kępiński L., Krajczyk L., Tylus W. *The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/ $\gamma$ -alumina catalysts*. Appl. Catal. A 319 (2007) 202 - 209.
- Oliviero L., Barbier Jr. J., Duprez D., Guerrero-Ruiz A, Bachiller-Baeza B, Rodríguez-Ramos I. *Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO<sub>2</sub>/C catalysts*. Appl. Catal. B: Environm. 25 (2000) 267-275
- Orellana F., Plaza de los Reyes J., Urizar S. XVII Simposio-americano de Catálisis. Porto, Portugal. 75 (2000).
- Osborn J.A., Jardine F.H., Young J.F., Wilkinson G., Inorg. Phys. Theor., J. Chem. Soc. A (1966) 1711.
- Papp A., Molnár Á., Mastalir Á. *Catalytic investigation of Pd particles supported on MCM-41 for the selective hydrogenations of terminal and internal alkynes*. App. Catal. A 289 (2005) 256-266.
- Peterson, R.J. *Hydrogenation Catalyst - Chemical Technology Review* N° 94 - 1977 - EEUU. ISBN 0-8155-0666-X.
- Pârvulescu, V. I.; Filoti, G.; Pârvulescu, V.; Grecu, N.; Angelescu, E.; Nicolescu, I. V. *Styrene hydrogenation on supported Pd, Fe and Pd-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. J. Mol. Catal. 89 (1994) 267.
- Pergher S.B.C., Dallago R.M., Veses R.C., Gigola C.E., Baibich I.M. *Pd/NaY-zeolite and Pd-W/NaY-zeolite catalysts: preparation, characterization and NO decomposition activity*. J. Molec. Catal. A: Chem. 229 (2004) 107-115.
- Praserthdam P., Phatanasri S., Meksikarin J. *Activation of acetylene selective hydrogenation catalysts using oxygen containing compounds*. Catal. Today 63 (2000) 209-213.
- Praserthdam P., Ngamsom B., Bogdanchikova N., Phatanasri S., Pramotthan M. *Effect of the pretreatment with oxygen and/or oxygen-containing compounds on the catalytic performance of Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for acetylene hydrogenation*. Appl. Catal. 230 (2002) 41-51.

- Prelazzi G., Cerboni M., Leofanti G. *Comparison of H<sub>2</sub> adsorption, O<sub>2</sub> adsorption, H<sub>2</sub> titration, and O<sub>2</sub> titration on supported palladium catalysts.* J. Catal. 181 (1999) 73-79.
- Pri-Bar I., Pevzner S., Koresh J. E.. *On the mechanism of Pd-catalyzed low pressure gas-solid hydrogenation.* J. Mol. Catal. A: Chem. 247 (2005) 103-107.
- Podkolzin S.G., Alcalá R., Dumesic J.A. *Density functional theory studies of acetylene hydrogenation on clean, vinylidene- and ethylidyne-covered Pt(1 1 1) surfaces.* J. Mol. Catal. A: Chem. 218 (2004) 217-227.
- Pompeo F., Nichio N.N., Souza M.M.V.M., Cesar D.V., Ferretti O.A., Schmal M. *Study of Ni and Pt catalysts supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> applied in methane reforming with CO<sub>2</sub>.* Appl. Catal. 316 (2007) 175-183
- Poncelet G., Centeno M.A., Molina R. *Characterization of reduced  $\alpha$ -alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements.* Appl. Catal. 288 (2005) 232-242.
- Quincoces C.E., Dicundo S., Alvarez A.M., González M.G. *Effect of addition of CaO on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts over CO<sub>2</sub> reforming of methane.* Materials Lett. 50 (2001) 21-27.
- Quiroga M.E., Liprandi D.A., L' Argentière P.C., Cagnola E.A. *Obtaining 1-heptene from 1-heptene semihydrogenation with an anchored rhodium complex on different supports as catalysts.* J. Chem. Technol. and Biotechnol. 80 (2005) 158-163.
- Quiroga M.E., Liprandi D.A., Cagnola E.A., L' Argentière P.C. *1-Heptyne semihydrogenation catalized by palladium or rhodium complexes: Influence of: metal atom, ligands and the homo/heterogeneous condition.* Appl. Catal. A: Gen. 326 (2007) 121-129.
- Ragaini V., Carli R., Bianchi C.L., Lorenzetti D., Vergani G. *Fischer-Tropsch síntesis on alumina-supported ruthenium catalysts. I. Influence of K y Cl modifiers.* Appl. Catal. A 139 (1996) 17-29.
- Raróg-Pilecka W., Miśkiewicz E., Szmigiel D., Kowalczyk Z. *Structure sensitivity of ammonia synthesis over promoted ruthenium catalysts supported on graphitised carbon.* J. Catal. 231-1 (2005) 11-19.
- Reddy P.S.S., Pasha N., Rao M.G.V. C., Lingaiah N., Suryanarayana I., Sai Prasad P.S. *Direct decomposition of nitrous oxide over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by deposition - precipitation method.* Catal. Commun. 8 (2007) 1406-1410.
- Ren S., Qiu J., Wang C., Xu B., Fan Y., Chen Y. *Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst.* Chin. J. Catal. 28 (7) (2007) 651-656.
- Rios R.V.R.A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., F. Rodríguez-Reinoso. *Liquid phase removal of propanethiol by activated carbon: Effect of porosity and functionality.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 300 (2007) 180-190

- Rodríguez J.C., Marchi A.J., Borgna A., Romeo E., Monzón A. *Gas phase selective hydrogenation of acetylene. Importance of the formation of Ni-Co and Ni-Cu Bimetallic clusters on the selectivity and coke deposition.* Stud. Surf. Sci. and Catal. 139 (2001) 37-44.
- Rodríguez-Reinoso F. *The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis.* Carbon 36 (1998) 159-175.
- Roma M.N.S.C., Cunha D.S., Cruz G.M., Cobo A.J.G. *Effects of Cu over Pd based catalysts supported on sílica or niobia.* Braz. J. Chem. Eng. 17 (2000) 4-7.
- Romanenko A.V., Tyschishin E.A., Moroz E.M., Likholobov V.A., Zaikovskii V.I., Jhung S.H., Park Y.-S. *Influence of ruthenium addition on sintering of carbon-supported palladium.* Appl. Catal. 227 (2002) 117-123.
- Román-Matínez M.C., Cazorla-Amoróz D., Linares-Solano A., Salinas-Martínez de Lecea C. *TPD and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts.* Carbon 31 (1993) 895.
- Romeo E., Marchi A.J., Borgna A., Monzón A. *Acetylene hydrogenation with a modified Ni-Zn-Al catalysts. Influence of the operating conditions on the coking rate.* Stud. Surf. Sci. and Catal. 126 (1999) 113-120.
- Salvador F., Sánchez-Montero M.J., Salvador A., Martín M.J. *Study of the energetic heterogeneity of the adsorption of phenol onto activated carbons by TPD under supercritical conditions.* Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 641.
- Sankaran M., Viswanathan B. *The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage.* Carbon 44 (2006) 2816-2821.
- Santra P.K., Sagar P. *Dihydrogen reduction of nitroaromatics, alkenes, alkynes using Pd(II) complexes both in normal and high pressure conditions.* J. Mol. Catal. 197 (2003) 37.
- Sárkány A., Horváth A., Beck A. *Hydrogenation of acetylene over low loaded Pd and Pd-Au/SiO<sub>2</sub> catalysts.* App. Catal A 229 (2002) 117.
- Sárkány A., Révay Zs. *Some features of acetylene and 1,3-butadiene hydrogenation on Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts.* Appl. Catal. 243 (2003) 347-355.
- Sárkány A., Beck A., Horváth A., Révay Zs., Gucci L. *Acetylene hydrogenation on sol-derived Pd/SiO<sub>2</sub>.* Appl. Catal. 253 (2003) 283-292.
- Scheffer B., Molhoek P., Moulijn J.A. *Temperature-programmed reduction of NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulphurization catalysts.* Appl. Catal. 46 (1989) 11-30.
- Schoenmaker- Stolk M., Verwijs J., Don J., Scholten J. *"The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts".* Appl. Catal. 29 (1987) 73.

- Szukiewicz M., Kaczmarski K., Petrus R. *Modelling of fixed-bed reactor: two models of industrial reactor for selective hydrogenation of acetylene*. Chem. Eng. Sci. 53, 1 (1998) 149 – 155.
- Semagina N., Joannet E., Parra S., Sulman E., Renken A., Kiwi-Minsker L. *Palladium nanoparticles stabilized in block-copolymeric micelles for highly selective 2-butyne-1,4-diol partial hydrogenation*. Appl. Catal. A 280 (2005) 141.
- Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. *Monodispersed Pd-nanoparticles on carbon fiber fabrics as structured catalysts for selective hydrogenation*. Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 5344-5348.
- Segura Y., López N., Pérez-Ramírez J. *Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation*. J. Catal. 247 (2007) 383-386.
- Shen J.Y., Adnot A., Kaliaguine S. *An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium*. Appl. Surf. Sci. 51 (1991) 47-60.
- Shin E.W., Choi C.H., Chang K.S., Na Y.H., Moon S.H. *Properties of Si-modified Pd catalysts for selective hydrogenation of acetylene*. Catal. Today 44 (1998) 137-143.
- Sica A.M. y Gigola C.E. *Interaction of CO, NO and NO/CO over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-WO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Appl. Catal. 239 (2003) 121 – 139.
- Snelling J., Curtis C. W., Park Y. *Synthesis of higher carbon ethers from olefins and alcohols. I. Reactions with methanol*. Fuel Processing Technology 83 (2003) 219-234.
- Spee M.P.R., Boersma J., Meijer M.D., Slagt M.Q., van Koten G., Geus J.W. *Selective liquid-phase semihydrogenation of functionalized acetylenes and propargylic alcohols with silica-supported bimetallic palladium-copper catalysts*. J. Org. Chem. 66 (5) (2001) 1647-1656.
- Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H. *New Solid Acids and Bases. Their catalytic properties*. Studies in surface science and catalysis, Vol 51, 1989, Elsevier, Tokio.
- Taylor K. *Determination of ruthenium surface areas by hydrogen and oxygen chemisorption*. J Catal. 38 (1975) 299-306.
- Telkar M.M., Rode C.V., Jaganathan R., Rane V.H., Chaudhari R.V. *Platinum catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol*. J. Mol. Catal. A: Chem. 187 (2002) 81-93.
- Telkar M.M., Nadjari J.M., Rode C.V., Chaudhari R.V. *Role of a co-metal in bimetallic Ni-Pt catalysts for hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine*. Appl. Catal. A: Gen. 295 (2005) 23-30.
- Teschner D., Vass E., Hävecker M., Zafeirotos S., Schnörch P., Sauer H., Knop-Gericke A., Schlögl R., Chamam M., Wootsch A., Canning A., Gamman J., Jackson S.D., McGregor J., Gladden L. *Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm*. J. Catal. 242 (2006) 26.



- Tracey S., Palermo A., Holgado Vazquez J.P., Lambert R.M. *In Situ Electrochemical Promotion by Sodium of the Selective Hydrogenation of Acetylene over Platinum*. J. Catal. 179 (1998) 231-240.
- Trzeciak A., Ziolkowski J. *Rhodium complex catalyzed hydroformulation reactions of linear and cyclic mono- and diolefins*. J. Organom. Chem. 479, 1-2 (1994) 213.
- Trzeciak A., Ziolkowski J., Jaworska-Galas Z., Migta W., Wrzyszczyk J. *Homogeneous and alumina supported rhodium complex catalyzed hydrogenation*. J. Mol. Catal. 88-1 (1994) 13.
- Ulan J.G., Maier W.F. *Mechanism of 2-hexyne hydrogenation on heterogeneous palladium*. J. Molec. Catal. 54-2 (1989) 243-261.
- Ulan J.G., Maier W.F. *Rational Design of heterogeneous Pd catalysts for the selective hydrogenation of alkynes*. J. Org. Chem. 52 (1987) 3132.
- Van der Steen P.J. y Scholten J.J.F. *Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers: II. Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexene and cyclohexane* Appl. Catal. 58 (1990) 291-304.
- Varga M., Molnár Á., Mohai M., Bertóti I., Janik-Czachor M., Summer A. *Selective hydrogenation of pentynes over PdZr and PdCuZr prepared from amorphous precursors*. Appl. Catal. A 234 (2002) 167-178.
- Venezia A.M., Liotta L.F., Deganello G., Schay Z., Guzzi L. *Characterization of pumice-supported Ag-Pd on Cu-Pd bimetallic catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray diffraction*. J. Molec. 182 (1999) 449-455.
- Vermaire D. y van Berge P. *The preparation of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and characterization by temperature-programmed reduction*. J. Catal. 116 (1989) 309-317.
- Vilella I.M.J., de Miguel S.R., Scelza O.A. *Study of the performance of Pt catalysts supported on activated carbon felt and granular carbon for nitrobenzene hydrogenation*. Chem. Eng. J. 114, 1-3, 15 (2005) 33.
- Vincent M.J., Gonzalez R.D. *A Langmuir-Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the sol-gel method*. Appl. Catal. A 217 (2001) 143-156.
- Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P.M., Mahata N., Sikhivihilu L., Coville N.J. *Gas phase hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene (O-CNB) to ortho-chloroaniline (O-CAN) over unpromoted and alkali metal promoted-alumina supported palladium catalysts*. Catal. Comm. 9 (3) (2008) 453-458.
- Volpe M.A., Rodríguez P., Gigola C.E. *Preparation of Pd-Pb/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for selective hydrogenation using PbBu<sub>4</sub>: the role of metal-support boundary atoms and the formation of a stable complex*. Catal. Lett. 61 (1999) 27-32.

- Wang C.-B., Lin H.-K., Ho C.-M. *Effects of the addition of titania on the thermal characterization of alumina – supported palladium*. J. Molec. Catal. A: Chem. 180 (2002) 285 – 291.
- Wongwaranon N., Mekasuwandumrong O., Praserttham P., Panpranot J. *Performance of Pd catalysts supported on nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-modified  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in selective hydrogenation of acetylene*. Catal. Today 131 (2008) 553-558.
- Wood J., Alldrich M.J., Winterbottom J.M., Stitt E.H., Bailey S. *Diffuse reflectance onfrared Fourier Transform spectroscopy (DRIFTS) study of ethyne hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Catal. Today 128 (2007) 52-62.
- Yi S.I. y Weinberg W.H. *Hydrogenation of acetylene on Si(100)-(2x1) with atomic hydrogen: evidence for cuasi Eley-Rideal chemistry*. Surf. Sci. 415 (1998) 274-284.
- Yu R., Liu Q., Tan K.-L., Xu G.-Q., Ng S.C., Chan H.S.O., Andy Hor T.S., *Preparation, characterisation and catalytic hydrogenation properties of palladium supported on C<sub>60</sub>*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93 (12)(1997) 2207-2210.
- Zea H., Lester K., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M. *The influence of Pd–Ag catalyst restructuring on the activation energy for ethylene hydrogenation in ethylene–acetylene mixtures*. Appl. Catal. 282 (2005) 237-245
- Zhang Q., Li J., Liu X., Shu Q. K. *Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the selective hydrogenation of acetylene*. Appl. Catal. A 197 (2000) 221-228.
- Zhang Y. J., Maroto-Valiente A., Rodríguez-Ramos I., Xin Q., Guerrero Ruiz A. *Synthesis and characterization of carbon black supported Pt–Ru alloy as a model catalyst for fuel cells*. Catal. Today 93 (2004) 619.
- Ziegler S., Theis J., Fritsch D. *Palladium modified porous polymeric membranes and their performance in selective hydrogenation of propyne*. J. Membrane Science 187 (2001) 71-84.