

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención de Grado Académico de:

**DOCTOR EN QUÍMICA**

En el campo de: **Catálisis Heterogénea**

Título de la Tesis:

**“HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS PARA LA  
PURIFICACIÓN DE CORRIENTES OLEFÍNICAS CON  
CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS”**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de Ingeniería  
Química, Universidad Nacional del Litoral (INCAPE, FIQ, UNL) Dependencia:  
CONICET

Autor: Qco. Misael Cordoba Arroyo

Director: Dra. Cecilia Lederhos  
Co-director: Dra. Monica Quiroga

Jurados  
Dra. Monica Casella  
Dr. Sergio de Miguel  
Dra. Verónica Elías

Año de presentación

**-2020-**

---

## AGRADECIMIENTOS

Mis más alegres agradecimientos al país Argentina y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) que con su programa de Becas, me permitieron alcanzar la culminación de este proyecto y lograr el grado académico de Doctor en Química.

Principalmente a Dios, quien me dio la vida, la salud y la fortaleza para lograr alcanzar esta meta. A mi familia, mis padres Álvaro Córdoba y Emma Arroyo quienes desde la distancia me han brindado apoyo, sus valores y me han guiado en mi vida. A mis hermanos David Córdoba y Jhon Arroyo quienes han crecido, convivido y brindado su admiración. Un agradecimiento muy especial a Lina García quien me ha acompañado en mi proyecto doctoral y es un pilar en mi vida, una persona incondicional y a quien admiro, por todas sus enseñanzas tanto personales como académicas. A todos ellos está dedicado este título.

Quiero extender mis agradecimientos a toda mi familia, abuelos, tíos, primos, etc. por estar pendientes de mis logros.

Agradezco especialmente por su confianza, buen trato personal y conocimientos a la Dra. Cecilia Lederhos y la Dra. Mónica Quiroga, quienes les debo mi formación como Doctor, investigador, profesional y que permitieron el desarrollo de este proyecto doctoral. Igualmente al grupo de investigación que me ha acogido como becario investigador por sus valiosos conocimientos brindados, colaboración y sus buenos consejos.

Agradezco al Instituto de investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) y a la Universidad Nacional del Litoral quienes a través de sus funciones y conocimientos, han dado las herramientas necesarias para una formación integral. De la misma manera agradecer a los diferentes grupos de investigación y personas que ayudaron en el desarrollo técnico del proyecto; Grupo de Investigación en Catálisis - Universidad del Cauca, Fernando Coloma - Universidad de Alicante.

Así mismo agradezco a todos mis compañeros y amigos quienes estuvieron incondicionalmente acompañándome durante el desarrollo de este proyecto doctoral.

---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

## RESUMEN

<b>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción .....	2
1.2. Planteamiento del problema.....	6
1.3. Justificación .....	7
1.4. Objetivos .....	8
1.4.1. Objetivo General .....	8
1.4.2. Objetivos Específicos .....	8
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>10</b>
2.1. Reacción de Hidrogenación Catalítica.....	11
2.2. Hidrogenación Selectiva de Alquinos para Obtención de Alquenos.....	15
2.3. Catalizadores Heterogéneos en la Reacción de Hidrogenación.....	20
2.3.1. Fases Activas y Precursores Metálicos.....	22
2.3.2. Soportes Catalíticos.....	24
2.4. Hidrogenación Selectiva de Alquinos Terminales .....	29
2.5. Purificación de Corrientes Olefínicas.....	35
2.6. Referencias Bibliográficas.....	40
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
3.1. Preparación de Catalizadores .....	50
3.1.1. Descripción Experimental de la Preparación de los Catalizadores.....	52
3.1.2. Catalizadores Monometálicos.....	54
3.1.3. Catalizadores Bimetálicos .....	56
3.1.4. Pretratamiento Térmico de los Catalizadores.....	58
3.2. Catalizador Comercial de Lindlar.....	62
3.3. Evaluación Catalítica.....	63
3.3.1. Hidrogenación de Alquinos Puros.....	64
3.3.2. Purificación de Corriente Olefínica .....	64
3.4. Reactivos, Solventes e Insumos Utilizados.....	67
3.5. Referencias Bibliográficas.....	70

---

<b>CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>72</b>
4.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES).....	73
4.2. Isotermas de Adsorción y Desorción de N <sub>2</sub> .....	74
4.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR - H <sub>2</sub> ).....	76
4.4. Difracción de Rayos X (DRX) .....	78
4.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	80
4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	84
4.7. Desorción a Temperatura Programada.....	87
4.7.1. Desorción a Temperatura Programada Con Molécula Sonda: Piridina (TPD-Pir).....	88
4.7.2. Desorción a Temperatura Programada Acoplada a Espectroscopia de Masas (TPD-MS).....	89
4.8. Referencias Bibliográficas.....	90
<b>CAPÍTULO 5. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-HEPTINO CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS .....</b>	<b>93</b>
5.1. Introducción .....	94
5.2. Reacción de Hidrogenación Selectiva de 1-Heptino con Diferentes Catalizadores Metálicos Soportados.....	94
<b>CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES .....</b>	<b>102</b>
6.1. Introducción .....	103
6.2. Resultados y Discusión de la Caracterización de Soportes.....	103
6.2.1. Contenido Metálico de la Alúmina Modificada.....	103
6.2.2. Determinación de Propiedades Texturales.....	104
6.2.3. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda Piridina (TPD-Pir).....	107
6.2.4. Desorción a Temperatura Programada Acoplada a Espectroscopia de Masas (TPD-MS).....	109
6.2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	112
6.3. Referencias Bibliograficas.....	114
<b>CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.....</b>	<b>117</b>
7.1. Introducción.....	118
7.2. Caracterización de Catalizadores Monometálicos de Pd.....	120
7.2.1. Análisis y Discusión de Catalizadores Monometálicos de Pd: Efecto Del Precursor, Carga, Acidez Del Soporte.....	120
7.2.1.1. Contenido Metálico de los Catalizadores.....	120

---

7.2.1.2. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda de Piridina (TPDPir).....	123
7.2.1.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	130
7.2.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	137
7.2.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	143
7.2.1.6. Difracción de Rayos X (DRX).....	150
7.3. Conclusiones Generales Caracterización de Catalizadores Monometálicos de Pd.....	152
7.4. Caracterización de Catalizadores Monometalicos de Ag y Ni.....	157
7.4.1. Contenido Metálico de los Catalizadores.....	157
7.4.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	159
7.4.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	165
7.5. Conclusiones Generales Catalizadores de Ag y Ni.....	167
7.6. Referencias Bibliográficas.....	169
<b>CAPÍTULO 8. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS.....</b>	<b>174</b>
8.1. Introducción.....	175
8.2. Caracterización de Catalizadores Monometálicos de Pd y Ni.....	176
8.2.1. Contenido Metálico de los Catalizadores.....	176
8.2.2. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda de Piridina (TPD-Pir).....	178
8.2.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	183
8.2.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	188
8.2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	193
8.2.6. Difracción de Rayos X (DRX).....	202
8.2.7. Conclusiones Generales.....	204
8.2.8. Referencias Bibliográficas .....	206
<b>CAPÍTULO 9. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS .....</b>	<b>210</b>
9.1. Introducción.....	211
9.2. Hidrogenación Selectiva de Alquinos Puros.....	213
9.2.1. Hidrogenación de 1-Heptino y 1-Pentino con Monometálicos de Pd.....	214
9.2.1.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Monometálicos de Pd: Efecto del Precursor, Carga, Acidez del Soporte.....	219
9.2.2. Hidrogenación de 1-Pentino con Monometálicos de Ag y Ni.....	225
9.2.2.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Monometálicos de Ag y Ni: Efecto de Sitios Activos, Carga y Tamaño de Partículas.....	227

---

9.2.3. Hidrogenación de 1-Pentino con Catalizadores Bimetálicos de Pd y Ni: Efecto del Orden de Impregnación.....	231
9.2.3.1. Correlación Entre Actividad Catalítica Y Propiedades Fisicoquímicas De Bimetálicos De Pd y Ni: Efecto del Orden De Impregnación.....	234
9.2.4. Referencias Bibliográficas.....	237
<b>CAPÍTULO 10. PURIFICACIÓN DE CORRIENTE OLEFÍNICA.....</b>	<b>240</b>
10.1. Introducción.....	240
10.2. Purificación de Corriente Olefínica C <sub>5</sub> (1-Pentino/1-Pentino).....	241
10.2.1. Purificación de Corriente Olefínica C <sub>5</sub> con Monometálicos de Pd.....	243
10.2.1.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Monometálicos de Pd: Efecto del Precursor, Carga, Acidez del Soporte.....	254
10.2.2. Purificación de Corriente Olefínica C <sub>5</sub> con Monometálicos de Ag.....	258
10.2.2.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Monometálicos de Ag: Efecto del Metal, Carga, Tamaño de Partícula.....	263
10.2.3. Purificación de Corriente Olefínica C <sub>5</sub> con Bimetálicos de Pd y Ni.....	264
10.2.3.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Bimetálicos de Pd y Ni: Efecto del Orden de Impregnación.....	274
10.3. Referencias Bibliográficas.....	275
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>278</b>
<b>FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>291</b>

---

## ÍNDICE DE TABLAS

### **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

<b>Tabla 2.1.</b> Alquenos de interés obtenidos por hidrogenación selectiva de alquinos y sus posibles aplicaciones como materia prima.....	17
---	----

### **CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS**

<b>Tabla 3.1.</b> Catalizadores monometálicos preparados.....	55
<b>Tabla 3.2.</b> Catalizadores Bimetálicos preparados.....	57

### **CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

<b>Tabla 4.1.</b> Señales y posiciones de los picos de los metales y elementos en estudio, en estado de oxidación cero.....	84
<b>Tabla 4.2.</b> Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ ).....	87

### **CAPÍTULO 5. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-HEPTINO CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS**

<b>Tabla 5.1.</b> Catalizadores evaluados en la hidrogenación selectiva de 1-Heptino.....	95
---	----

### **CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES**

<b>Tabla 6.1.</b> Contenido másico de Magnesio en alúmina modificada.....	104
<b>Tabla 6.2.</b> Resultados de propiedades texturales de los soportes.....	106
<b>Tabla 6.3.</b> Resultados TPD de Piridina.....	108
<b>Tabla 6.4.</b> Área Total de CO, CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> obtenida por deconvolución de TPD-MS del carbón activado RX3.....	112

### **CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS**

<b>Tabla 7.1.</b> Resultados ICP del contenido de Pd, Mg y Cl presente en los catalizadores.....	121
<b>Tabla 7.2.</b> Resultados TPD de Piridina de Soportes y catalizadores monometálicos de Pd.....	127
<b>Tabla 7.3.</b> Grado de reducción de los catalizadores.....	136
<b>Tabla 7.4.</b> Tamaño de partícula promedio ( $d_{TEM}$ ) y dispersión (D) determinados por TEM.....	139
<b>Tabla 7.5.</b> Resultados XPS de catalizadores monometálicos de Pd.....	145
<b>Tabla 7.6.</b> Resultados ICP del contenido de Ag y Ni de catalizadores.....	158
<b>Tabla 7.7.</b> Resultados XPS de catalizadores monometálicos de Ag.....	161
<b>Tabla 7.8.</b> Resultados XPS de catalizadores monometálicos de Ni.....	164
<b>Tabla 7.9.</b> Tamaño de partícula (d) estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer.....	167

---

## CAPÍTULO 8. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS

<b>Tabla 8.1.</b> Resultados ICP del contenido de Pd y Ni presente en los catalizadores.....	177
<b>Tabla 8.2.</b> Resultados TPD de Piridina de catalizadores bimetálicos de Pd y Ni.....	182
<b>Tabla 8.3.</b> Tamaño de partícula promedio ( $d_{TEM}$ ) y dispersión ( <b>D</b> ) por TEM.....	192
<b>Tabla 8.4.</b> Resultados XPS de Pd superficial de catalizadores bimetálicos.....	197
<b>Tabla 8.5.</b> Resultados XPS de Ni superficial de catalizadores bimetálicos.....	201

## CAPÍTULO 9. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS

<b>Tabla 9.1.</b> Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Heptino.....	216
<b>Tabla 9.2.</b> Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores monometálicos de Pd.....	218
<b>Tabla 9.3.</b> Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores de Ag y Ni.....	227
<b>Tabla 9.4.</b> Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores bimetalicos.....	234

## CAPÍTULO 10. PURIFICACIÓN DE CORRIENTE OLEFÍNICA

<b>Tabla 10.1.</b> Resultados catalíticos de purificación olefinica C <sub>5</sub> con monometálicos de Pd: relación (1-Pentino/1-Pentino) 70:30 % v/v.....	248
<b>Tabla 10.2.</b> Resultados catalíticos de purificación olefinica C <sub>5</sub> con monometálicos de Pd: relación (1-Pentino/1-Pentino) 90:10 % v/v.....	253
<b>Tabla 10.3.</b> Resultados catalíticos de purificación olefinica C <sub>5</sub> con monometálicos de Ag.....	262
<b>Tabla 10.4.</b> Resultados catalíticos de purificación olefinica C <sub>5</sub> con bimetálicos de Pd y Ni.....	269
<b>Tabla 10.5.</b> Resultados catalíticos de purificación olefinica C <sub>5</sub> con bimetálicos de Pd y Ni.....	273

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

### **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

<b>Figura 2.1.</b> Sitios de adsorción de especies de H atómico en una superficie metálica FCC.....	12
<b>Figura 2.2.</b> Intermedios superficiales en la hidrogenación de acetileno.....	13
<b>Figura 2.3.</b> Hidrogenación catalizada de alquinos.....	15
<b>Figura 2.4.</b> Reacción de hidrogenación de alquinos.....	16
<b>Figura 2.5.</b> Síntesis de isofitol.....	18
<b>Figura 2.6.</b> Hidrogenación de 3-hexin-1-ol.....	19
<b>Figura 2.7.</b> Elementos metálicos importantes para las reacciones de hidrogenación.....	23
<b>Figura 2.8.</b> Rol del soporte en catálisis heterogénea.....	25
<b>Figura 2.9.</b> Estructura interna y Superficial del Carbón Activado a) Superficie Química, b) Estructura Interna.....	29
<b>Figura 2.10.</b> Hidrogenación de (a) 1-Heptino y (b) 1-Pentino.....	30
<b>Figura 2.11.</b> Reacción de hidrogenación de corriente 1-Pentino/1-Pentino.....	37

### **CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS**

<b>Figura 3.1.</b> Equipo de tratamiento térmico empleado para las etapas de descomposición térmica de los precursores, calcinación y activación de los catalizadores.....	60
<b>Figura 3.2.</b> Esquema del Reactor Parr utilizado.....	65

### **CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

<b>Figura 4.1.</b> Equipo utilizado para reducción a temperatura programada.....	77
<b>Figura 4.2.</b> Difracción de rayos X: a) interferencia constructiva; b) interferencia destructiva.....	79
<b>Figura 4.3.</b> Figura izquierda: Proceso Fotoelectrónico; Figura derecha: Proceso Auger.....	82
<b>Figura 4.4.</b> Esquema de equipo de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	83
<b>Figura 4.5.</b> Microscopio electrónico de transmisión TEM.....	86
<b>Figura 4.6.</b> Esquema del equipo de desorción a temperatura programada con molécula sonda Piridina (TPD-Pir).....	89

### **CAPÍTULO 5. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-HEPTINO CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS**

<b>Figura 5.1.</b> (a) Conversión Total (%) de 1-Heptino vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-	
--	--

---

Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de $\text{Co}_{(10\%)/\text{G60}}$ (◆) y $\text{Co}_{(10\%)/\text{RX3}}$ (▲).....	96
<b>Figura 5.2.</b> (a) Conversión Total (%) de 1-Heptino vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Pd/OGr-RT(◆), Ru/ OGr-RT (▲), Pd/ OGr-RQ (■) y Ru/OGr-RQ (●) .....	97
<b>Figura 5.3.</b> (a) Conversión Total (%) de 1-Heptino vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (◆), Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg (▲), Pd-c/ $\text{CaCO}_3$ (■), Lindlar (●), Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (◇),Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg(△),Pd-s/ $\text{CaCO}_3$ (□) y Pd-s/RX3(▽).....	98
<b>Figura 5.4.</b> (a) Conversión Total (%) de 1-Heptino vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (◆), Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg (▲), Ag/ $\text{CaCO}_3$ (■), Ag/RX3 (●), Ag/ $\text{SiO}_2$ -Fis (◇), Ag/ $\text{SiO}_2$ -B18 (△), Ag/ $\text{SiO}_2$ -B18-Red (□).....	99
<b>Figura 5.5.</b> Conversión y Selectividad de los catalizadores evaluados.....	100

## CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

<b>Figura 6.1.</b> Isotermas de adsorción y desorción de Nitrógeno para los soportes.....	105
<b>Figura 6.2.</b> Análisis TPD-Piridina de Soportes.....	107
<b>Figura 6.3.</b> Perfil de TPD-MS durante la desorción de $\text{CO}_2$ en función de la temperatura para el soporte de carbón activado RX3.....	110
<b>Figura 6.4.</b> Perfil de TPD-MS durante la desorción de CO en función de la temperatura para el soporte de carbón activado RX3.....	111
<b>Figura 6.5.</b> Perfiles de TPR- $\text{H}_2$ de los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, carbón activado RX3 y $\text{CaCO}_3$ ...	113

## CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

<b>Figura 7.1.</b> Análisis TPD-Piridina de Catalizadores Pd-c/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ ).....	125
<b>Figura 7.2.</b> Análisis TPD-Piridina de Catalizadores Pd-s/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ ).....	126
<b>Figura 7.3.</b> Perfiles de TPR- $\text{H}_2$ de Catalizadores Pd-c/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ ).....	132
<b>Figura 7.4.</b> Perfiles de TPR- $\text{H}_2$ de Catalizadores Pd-s/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ y RX3).....	133
<b>Figura 7.5.</b> Imágenes TEM de Catalizadores Pd-c/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ ).....	138
<b>Figura 7.6.</b> Distribución de tamaño de partículas de catalizadores Pd-c/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ ).....	139
<b>Figura 7.7.</b> Imágenes TEM de Catalizadores Pd-s/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ , RX3).....	140
<b>Figura 7.8.</b> Distribución de tamaño de partículas de catalizadores Pd-c/S (S: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, $\text{CaCO}_3$ ,RX3).....	142
<b>Figura 7.9.</b> Espectros XPS de la región Pd 3d de catalizadores Pd-c/S y catalizador comercial de Lindlar.....	144

<b>Figura 7.10.</b> Espectro XPS de la región Mg 2 <i>p</i> de Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg.....	144
<b>Figura 7.11.</b> Espectro XPS de la región Pb 4 <i>f</i> para el catalizador comercial de Lindlar .....	145
<b>Figura 7.12.</b> Espectros XPS de la región Pd 3 <i>d</i> de catalizadores Pd-s/S.....	148
<b>Figura 7.13.</b> Espectro XPS de la región Mg 2 <i>p</i> de Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg.....	149
<b>Figura 7.14.</b> Difractogramas de rayos X de Catalizadores Pd-c/S.....	151
<b>Figura 7.15.</b> Difractogramas de rayos X de Catalizadores Pd-s/S.....	152
<b>Figura 7.16.</b> Espectros XPS de la región Ag 3 <i>d</i> de catalizadores Ag/S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	161
<b>Figura 7.17.</b> Espectros XPS de la región Ni 2 <i>p</i> de catalizadores sintetizados Ni/S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	163
<b>Figura 7.18.</b> Difractogramas de Rayos X de Catalizadores Ag/S.....	165
<b>Figura 7.19.</b> Difractogramas de rayos X de Catalizadores Ni/S.....	166

## CAPÍTULO 8. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS

<b>Figura 8.1.</b> Análisis TPD-Piridina de Catalizadores Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S.....	179
<b>Figura 8.2.</b> Análisis TPD-Piridina de Catalizadores bimetálicos Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S.....	181
<b>Figura 8.3.</b> Perfiles de TPR-H <sub>2</sub> de Catalizadores Bimetálicos Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> , RX3).....	184
<b>Figura 8.4.</b> Perfiles de TPR-H <sub>2</sub> de Catalizadores Bimetálicos Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> , RX3).....	187
<b>Figura 8.5.</b> Imágenes de TEM de Catalizadores Bimetálicos Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> , RX3).....	189
<b>Figura 8.6.</b> Imágenes de TEM de Catalizadores Bimetálicos Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> , RX3).....	190
<b>Figura 8.7.</b> Distribución de tamaño de partículas de catalizadores Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> , RX3).....	191
<b>Figura 8.8.</b> Distribución de tamaño de partículas de catalizadores Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> , RX3).....	191
<b>Figura 8.9.</b> Espectros de XPS de la región Pd 3 <i>d</i> de los catalizadores bimetálicos Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	194
<b>Figura 8.10.</b> Espectros de XPS de la región Pd 3 <i>d</i> de los catalizadores bimetálicos Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	195
<b>Figura 8.11.</b> Espectros XPS de la región Ni 2 <i>p</i> bimetálicos Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	199
<b>Figura 8.12.</b> Espectros XPS de la región Ni 2 <i>p</i> bimetálicos Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	200

<b>Figura 8.13.</b> Difractogramas de rayos X de Catalizadores bimetalicos Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	203
<b>Figura 8.14.</b> Difractogramas de rayos X de catalizadores bimetalicos Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /S (S: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg, CaCO <sub>3</sub> y RX3).....	203

## CAPÍTULO 9. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS

<b>Figura 9.1.</b> (a) Conversión Total de 1-Heptino (%) y (b) Selectividad a 1-Hepteno (%) en función del tiempo (min) para Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Pd-c/CaCO <sub>3</sub> (■) y Lindlar (●).....	215
<b>Figura 9.2.</b> (a) Conversión Total de 1-Heptino (%) y (b) Selectividad a 1-Hepteno (%) en función del tiempo (min) para Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (△), Pd-s/CaCO <sub>3</sub> (□), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).....	215
<b>Figura 9.3.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Pd-c/CaCO <sub>3</sub> (■) y Lindlar (●).....	217
<b>Figura 9.4.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (△), Pd-s/CaCO <sub>3</sub> (□), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).....	217
<b>Figura 9.5.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Ag/CaCO <sub>3</sub> (■) y Ag/RX3(●).....	226
<b>Figura 9.6.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Ni/CaCO <sub>3</sub> (■) y Ni/RX3(●).....	226
<b>Figura 9.7.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /CaCO <sub>3</sub> (■) y Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /RX3(●).....	232
<b>Figura 9.8.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (△), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /CaCO <sub>3</sub> (□), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /RX3 (▽) y Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /RX3 (●).....	233

## CAPÍTULO 10. PURIFICACIÓN DE CORRIENTE OLEFÍNICA

<b>Figura 10.1.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (70:30 % v/v), para Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Pd-c/CaCO <sub>3</sub> (■) y Lindlar(●).....	244
<b>Figura 10.2.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (70:30 % v/v) con catalizadores Pd-c/S.....	244
<b>Figura 10.3.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo	

durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % <sup>v/v</sup> ), para Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (△), Pd-s/CaCO <sub>3</sub> (□), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).....	245
<b>Figura 10.4.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores Pd-s/S.....	246
<b>Figura 10.5.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 % <sup>v/v</sup> ), para Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Pd-c/CaCO <sub>3</sub> (■) y Lindlar (●).....	249
<b>Figura 10.6.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Pd-c/S.....	250
<b>Figura 10.7.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 % <sup>v/v</sup> ), para Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (△), Pd-s/CaCO <sub>3</sub> (□), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).....	251
<b>Figura 10.8.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Pd-s/S.....	252
<b>Figura 10.9.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % <sup>v/v</sup> ), para Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Ag/CaCO <sub>3</sub> (■) y Ag/RX3 (●).....	259
<b>Figura 10.10.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Ag/S.....	259
<b>Figura 10.11.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 % <sup>v/v</sup> ), para Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲).....	261
<b>Figura 10.12.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg.....	261
<b>Figura 10.13.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % <sup>v/v</sup> ), para Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◆), Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (▲), Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /CaCO <sub>3</sub> (■) y Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /RX3 (●).....	265
<b>Figura 10.14.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /S.....	266
<b>Figura 10.15.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % <sup>v/v</sup> ), para Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (◇), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg (△), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /CaCO <sub>3</sub> (□), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /RX3 (▽) y Lindlar (●).....	267
<b>Figura 10.16.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /S.....	268
<b>Figura 10.17.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 % <sup>v/v</sup> ), para Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

( $\diamond$ ), Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg ( $\blacktriangle$ ), Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /CaCO <sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ) y Lindlar ( $\bullet$ ).....	270
<b>Figura 10.18.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Pd <sub>1%</sub> Ni <sub>4%</sub> /S.....	270
<b>Figura 10.19.</b> (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Penteno en función del tiempo durante la purificación olefinica C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10% <sup>v/v</sup> ), para Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\diamond$ ), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg ( $\triangle$ ), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /CaCO <sub>3</sub> ( $\square$ ), Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /RX3 ( $\nabla$ ) y Lindlar ( $\bullet$ ).....	271
<b>Figura 10.20.</b> Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefinica de C <sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10% <sup>v/v</sup> ) con catalizadores de Ni <sub>4%</sub> Pd <sub>1%</sub> /S.....	272

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

### **CAPÍTULO 1. GENERALIDADES**

<b>Esquema 1.1.</b> Reacciones de Alquenos.....	3
<b>Esquema 1.2.</b> Reacción de Hidrogenación catalítica de alquinos.....	4
<b>Esquema 1.3.</b> (a) Hidrogenación Selectiva de acetileno en corriente de etileno, (b) Semi hidrogenación de triple enlace de intermediario de vitamina A.....	5

### **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

<b>Esquema 2.1.</b> Grupos remanentes ácidos de Brönsted en la alúmina.....	27
<b>Esquema 2.2.</b> Grupos ácidos de Lewis $Al^{3+}$ y sitios básicos de Lewis $O^{2-}$ en la alúmina.....	27

### **CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES**

<b>Esquema 6.1.</b> Intercambio de iones en sitios ácidos de Brönsted del soporte de alúmina durante la impregnación de $MgSO_4$ .....	109
<b>Esquema 6.2.</b> Rangos de Temperatura correspondiente a la desorción de $CO$ y $CO_2$ en carbones activados.....	110

### **CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS**

<b>Esquema 7.1.</b> Transferencia simultánea de $H^+$ y de iones en sitios ácidos de Brönsted de los soportes de alúmina o alúmina modificada durante la impregnación de $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ usando solución buffer $NH_3/NH_4^+$ como solvente.....	128
<b>Esquema 7.2.</b> Intercambio de iones en sitios ácidos de Brönsted de los soportes de alúmina o alúmina modificada durante la impregnación de $PdCl_2$ en presencia de ácido clorhídrico $HCl$ a $pH = 1$ .....	130
<b>Esquema 7.3.</b> Intercambio de iones de $Ag$ en sitios ácidos de Brönsted de los soportes de alúmina o alúmina modificada durante la impregnación de $AgNO_3$ .....	159

### **CAPÍTULO 9. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS**

<b>Esquema 9.1.</b> Reacción de Hidrogenación de 1-Heptino. ....	213
<b>Esquema 9.2.</b> Reacción de Hidrogenación de 1-Pentino.....	213

---

<b>Esquema 9.3.</b> Mecanismo general en la reacción de hidrogenación de alquinos puros con monometálicos de Pd soportados.....	223
<b>Esquema 9.4.</b> Adsorción plana y perpendicular del 1-Hexino.....	224
<b>Esquema 9.5.</b> Catalizador CoreShell Pd@Ag.....	229
<b>Esquema 9.6.</b> Modelos de estructuras de nanopartículas bimetálicas Pd-Ni.....	236

## **CAPÍTULO 10. PURIFICACIÓN DE CORRIENTE OLEFÍNICA**

<b>Esquema 10.1.</b> Reacción de purificación de Corriente Olefinica C <sub>5</sub> .....	242
---	-----

## RESUMEN

En la presente tesis se estudió la influencia de factores que ayudan a controlar y mejorar las propiedades catalíticas de actividad/selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos terminales presentes en corrientes olefínicas (mezclas de alquenos/alquinos); buscando alternativas frente a los catalizadores comerciales, los cuales presentan desventajas ambientales, económicas y operacionales.

Para evaluar el efecto de las propiedades de acidez del soporte se usaron:  $\gamma$ -Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Alúmina modificada con Magnesio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ), Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y Carbón Activado (RX3). Catalizadores monometálicos de Pd, Ni, Ag y bimetálicos de Pd-Ni fueron sintetizados sobre cada soporte por la técnica de impregnación por humedad incipiente e impregnaciones sucesivas, respectivamente. Para los catalizadores monometálicos se estudió el efecto del precursor metálico de Pd y del pH, usando un complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  sintetizado por el grupo y  $\text{PdCl}_2$ . Para los bimetálicos se estudió el efecto del orden de impregnación de cada metal empleado.

Los catalizadores sintetizados se evaluaron durante: a) hidrogenación selectiva de alquinos terminales puros con diferente longitud de cadena: 1-Heptino ( $\text{C}_7$ ) y 1-Pentino ( $\text{C}_5$ ) para la obtención 1-Hepteno y 1-Penteno, respectivamente; b) la reacción de purificación de la corriente olefínica 1-Penteno/1-Pentino a diferentes concentraciones. Se usó un reactor semicontinuo, bajo condiciones moderadas de reacción: 303 K, 150 KPa de presión de hidrógeno, 750 rpm y tolueno como solvente. Se usó como referencia el clásico catalizador comercial de Lindlar bajo idénticas condiciones de operación, el cual es referente para reacciones de hidrogenación selectiva.

Diferentes técnicas de caracterización se usaron para determinar las propiedades fisicoquímicas presentes en los catalizadores, tales como: Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR- $\text{H}_2$ ), Desorción a Temperatura Programa con molécula sonda Piridina (TPD-Pir).

Los catalizadores monometálicos de Pd mostraron los mejores resultados en cuanto a actividad/selectividad para la purificación de la corriente olefínica  $\text{C}_5$  (1-penteno/1-pentino) y para la hidrogenación selectiva de alquinos puros  $\text{C}_7$  y  $\text{C}_5$ , incluso mayores velocidades de hidrogenación del alquino y selectividades que las del catalizador comercial Lindlar. Parámetros como: Especies Activas, Tamaño de Partículas, Acidez del Catalizador, Interacción Metal-Soporte, Sal Precursora,

---

Carga Metálica, diferencias fisicoquímicas de los soportes, entre otros, fueron los más determinantes en el desempeño catalítico. Para los monometálicos de Pd al evaluar el efecto del precursor, se observó el mejor sinergismo entre las nanopartículas de Pd y los soportes para los catalizadores sintetizados con el precursor del complejo metálico debido a efectos geométricos y electrónicos. En cuanto a los catalizadores monometálicos de Ag estos fueron poco activos y muy selectivos frente a los procesos evaluados, lo que nos permitió comparar el efecto de la naturaleza del metal soportado.

Para los catalizadores bimetalicos de Pd-Ni, se encontró que las propiedades catalíticas están directamente relacionadas con la interacción metal-metal, metal-soporte, distribución espacial y estados electrónicos del Pd y Ni. En estos catalizadores, la presencia del Ni modifica el estado y la actividad del paladio, disminuyendo así su velocidad de reacción pero permitiendo aumento en la selectividad durante la purificación de corriente olefínica C<sub>5</sub> y la hidrogenación de 1-pentino. Los bimetalicos core-shell de Ni-Pd son más activos.

En todos los casos evaluados, se observó un marcado efecto positivo sobre los resultados de selectividad en los catalizadores que contienen soportes con baja acidez (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg) o básicos (CaCO<sub>3</sub>). La presencia de Pd<sup>0</sup>, favorecería la adsorción disociativa del hidrógeno, aumentando así la velocidad de hidrogenación. Mientras que Pd<sup>n+</sup>, favorecería la adsorción del alquino y la desorción del alqueno, aumentando la selectividad. En ambos casos, tamaños menores de nanopartículas aumentarían la velocidad de hidrogenación selectiva.

---

# CAPÍTULO 1

---

## GENERALIDADES

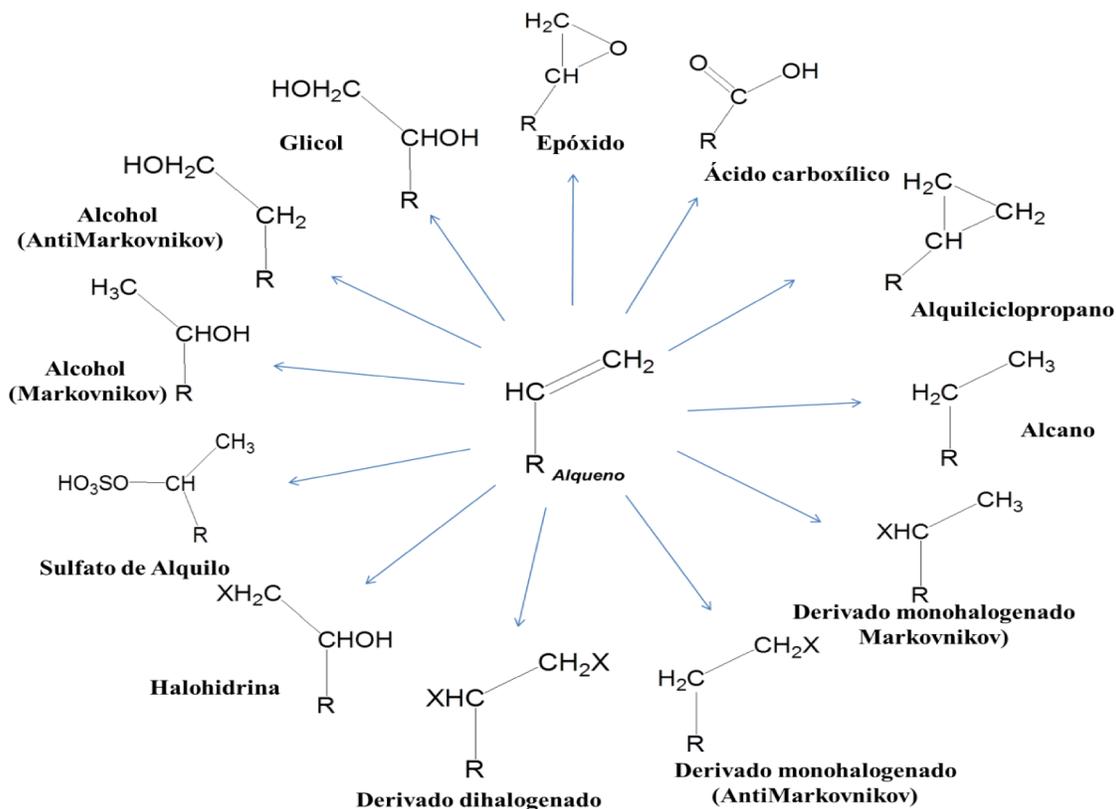
## 1.1. Introducción

La investigación es una actividad sistemática dirigida a obtener conocimientos que se necesitan para ampliar los diversos campos de la ciencia y la tecnología. El presente trabajo nació a partir de un Proyecto de Investigación que se desarrolló en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). Dada la importancia que tienen las reacciones orgánicas, procesos catalíticos y la química aplicada en la industria, este trabajo se enfoca en la síntesis selectiva de alquenos y en la purificación de corrientes olefínicas, en la cual se encuentran alquinos como impurezas. Actualmente se necesitan cada vez más procesos químicos eco-amigables para satisfacer los exigentes requisitos ambientales, especialmente en la industria petroquímica, química fina e industria química en general, debido a la creciente problemática energética y ambiental. Las aplicaciones en química verde y fina tienen un potencial significativo, no solo para la reducción de los productos y el consumo de energía, sino también para el desarrollo de nuevas metodologías hacia materiales que antes no se podían obtener con las tecnologías existentes. Estas ayudarán de manera significativa a resolver los problemas presentes a nivel mundial.

La catálisis es una de las ramas tecnológicas en las que se basan los nuevos enfoques de la química. El impacto de la catálisis y los catalizadores es de gran importancia; hoy en día, más del 90% de todos los productos químicos industriales se producen con la ayuda de catalizadores. En general, es necesario diseñar catalizadores y procesos catalíticos teniendo en cuenta las consideraciones ambientales. Los procesos redox como: la *hidrogenación selectiva* y la *oxidación selectiva* son dos de los pasos sintéticos claves para la generación de una amplia gama de sustratos y materias primas que se utilizan para la producción de productos finales o intermediarios. 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 ambiental.

Las reacciones de hidrogenación selectiva han sido ampliamente estudiadas desde hace muchos años a escala mundial por su importancia científica e industrial, pues permiten valorizar productos para diferentes procesos. Un ejemplo interesante es la reacción de hidrogenación de compuestos insaturados, tanto alquenos como alquinos son de interés debido a que sus productos son usados en las industrias farmacéutica, alimenticia, agropecuaria, química fina, entre otros; además de formar parte del hidro-reformado en la industria del petróleo. En la industria petroquímica, las diferentes fracciones de hidrocarburos obtenidas contienen compuestos insaturados y varios compuestos aromáticos, por lo que la eliminación de hidrocarburos con múltiples insaturaciones de las corrientes de craqueo es muy importante. La síntesis selectiva de olefinas es un paso crucial en los

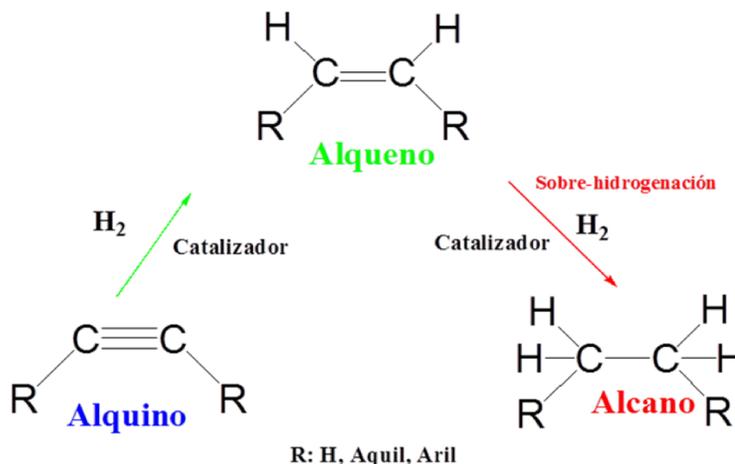
procesos de obtención de polímeros (polietileno, polipropileno, polibuteno, etc); estas corrientes de alquenos se obtienen principalmente mediante un proceso de craqueo térmico con vapor de hidrocarburos (naftas, gasoil, etano, etc). La calidad y características del polímero obtenido dependen de la alimentación y ésta consiste, fundamentalmente, en olefinas de C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, nafta, aromáticos y fuel oil. Por lo tanto, la síntesis selectiva de alquenos por medio de hidrogenación catalítica es de importancia investigativa, dado que el grupo funcional alqueno (C=C) puede ser un punto de partida en gran número de reacciones de interés (**Esquema 1.1**).



**Esquema 1.1.** Reacciones de Alquenos.

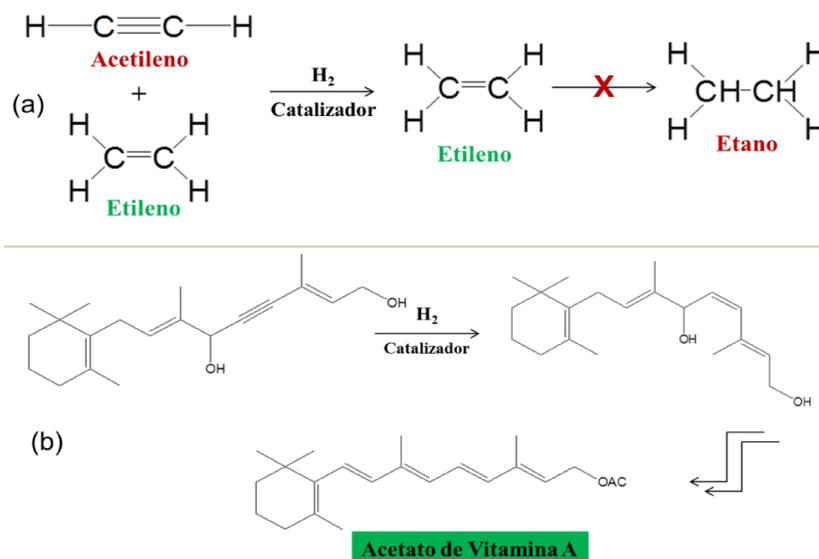
La hidrogenación catalítica de alquinos es uno de los métodos que permite la obtención de alquenos. El gran desafío al hidrogenar estas moléculas es detenerse en un punto intermedio específico, antes de alcanzar la hidrogenación total al alcano (producto saturado) (**Esquema 1.2**). Una etapa crucial y mucho más aplicada en la industria es la transformación selectiva de alquinos en corrientes de materias primas como los alquenos o la hidrogenación selectiva de triples enlaces (C≡C) presente en moléculas con presencia de grupos funcionales susceptibles a la hidrogenación como: C=C, C=O, entre otros. Ejemplos puntuales de estos procesos son la hidrogenación selectiva de acetileno (HC≡CH) en una corriente rica en etileno (H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) en hidro-refinación de

hidrocarburos (**Esquema 1.3 a**) y de manera similar, la semi-hidrogenación de un intermediario de la vitamina A, en donde se hidrogena parcialmente el triple enlace presente formando un tetraeno (**Esquema 1.3 b**).



**Esquema 1.2.** Reacción de Hidrogenación catalítica de alquinos.

De manera general, se ha venido enfatizando en la investigación de reacciones de hidrogenación selectiva de hidrocarburos de cadena corta  $C_2$ ,  $C_3$ . Pero actualmente existe un interés en el estudio de hidrogenación selectiva de corrientes o mezclas de alquinos de cadenas más largas ( $> C_4$ ), que también están presentes en varios procesos industriales y de Química Fina, los cuales se pueden valorizar por su versatilidad como materia prima. Por ejemplo, la obtención de 1-hepteno ( $C_7$ ) a partir de 1-heptino es de gran importancia debido a que el alqueno tiene gran utilidad, como materia prima en la producción de polietileno, como aditivo para gasolina, síntesis de fármacos, entre otras. De la misma manera, el 1-penteno ( $C_5$ ) o también llamado amileno se produce como un subproducto del craqueo catalítico o térmico del petróleo presente en mezclas, o durante la producción de etileno y propileno a través del craqueo térmico de las fracciones de hidrocarburos. Entre otras aplicaciones, el 1-penteno es un agente agregado a combustibles de alto octanaje de motores y es un co-monómeros para hacer polímeros de grado especial.



**Esquema 1.3.** (a) Hidrogenación Selectiva de acetileno en corriente de etileno, (b) Semi-hidrogenación de triple enlace de intermediario de vitamina A.

Existe una gran diversidad de catalizadores para la hidrogenación selectiva, ya que es una de las rutas de síntesis orgánica más versátil. Los catalizadores heterogéneos más usados son metales nobles, como Pt, Pd, Ru, Rh, los cuales presentan en general mayor actividad y selectividad, pero su costo es elevado. Además, se utilizan otros elementos como Ni, Ag, W, Cu, Fe, Cr, Co y sus óxidos, que aunque son más económicos, requieren condiciones más severas de trabajo que conducen a un mayor costo de operación. De la misma manera, el empleo de diferentes precursores metálicos y soportes han sido propuestos para sintetizar estos catalizadores, debido a su relación directa con las propiedades catalíticas del sistema de hidrogenación. Las reacciones pueden llevarse a cabo en fase líquida o fase vapor. Diversos procesos industriales emplean catalizadores de paladio soportado para llevar a cabo la semi-hidrogenación de alquinos a alquenos. Sin embargo, se requiere fuertemente minimizar la sobre-hidrogenación y por ello debe tenerse un control cuidadoso de la selectividad. Los factores que ayudan a controlar estos parámetros de selectividad/actividad de los catalizadores están relacionados con: promotor, aleaciones, naturaleza de soporte, tamaño de partícula, dispersión, condiciones de pretratamiento, condiciones de operación, entre otros. Recientemente, se han estudiado diversos sistemas catalíticos y se realizan esfuerzos continuos para sintetizar nuevos catalizadores de manera de incrementar la selectividad. Así, surgieron catalizadores como: Pd/AC, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CaCO<sub>3</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, Pd<sub>4</sub>S/CNF, Ag-Ni/SiO<sub>2</sub>, entre otros. Diversos materiales han sido usados como soporte, siendo clasificados comúnmente como orgánicos (polímeros macro reticulares/macroporosos) o inorgánicos (sílice, 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.

Para este trabajo se planteó realizar reacciones de hidrogenación de forma selectiva con distintos catalizadores. Teniendo en cuenta la trayectoria e investigaciones realizadas por el grupo de trabajo, y con el motivo de mejorar el comportamiento del sistema catalítico en este tipo de reacciones, se emplearon catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados. Distintos sólidos (alúmina, carbonato de calcio y carbones) se usaron como soporte.

## 1.2. Planteamiento del Problema

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. La hidrogenación catalítica selectiva de triples enlaces carbono – carbono ( $C\equiv C$ ) es una de las reacciones fundamentales en investigación y la industria química en general, además de ser una ruta de síntesis orgánica medioambientalmente limpia. Se ha observado gran complejidad de algunos procesos, en los cuales se encuentran presentes mezclas de hidrocarburos insaturados como alquinos y alquenos, estos últimos susceptibles a procesos de hidrogenación, generando una disminución de la calidad de algunas corrientes. Por lo tanto, este proyecto de tesis se enfoca en la síntesis de catalizadores heterogéneos y en el estudio de las propiedades fisicoquímicas, que están directamente relacionadas con la actividad y selectividad en la transformación o eliminación de alquinos presentes como impurezas, en corrientes de olefinas. Muchos de estos factores dependen de una buena estrategia de síntesis en donde se tenga en cuenta variables como: naturaleza de la fase activa, tipo de precursor metálico, naturaleza de soporte, carga metálica, empleo de promotores o bimetálicos entre otras. Todas estas variables pueden conducir a un cambio estructural y electrónico del catalizador lo que puede influir directamente en la reacción de hidrogenación catalítica, por consiguiente un mayor entendimiento acerca de estos parámetros nos permitirá correlacionar los resultados obtenidos en las reacciones a evaluar.

Existe relativamente poca información sobre hidrogenación selectiva de alquinos terminales de mayor masa molar ( $> C_4$ ) y de purificación de mezclas de alquenos/alquinos de cadenas largas ( $> C_4$ ). Incluso en varias publicaciones recientes se ha observado que la hidrogenación selectiva de alquinos de mayor masa molar (cadena más larga) rara vez se estudia en detalle. La mayor parte de la literatura hasta el momento ha sido enfocada a la investigación de la hidrogenación selectiva de alquinos  $C_2$  (Acetileno),  $C_3$  (Propino),  $C_4$  (Butino) y de sus respectivas mezclas de acetileno/eteno o

propino/propeno. Por esta razón, es necesario el estudio en la hidrogenación selectiva de alquinos puros, para luego enfocar el estudio en la purificación de corrientes de mezclas alqueno/alquino, con mayor masa molar, para la obtención de olefinas. El desarrollo de la tesis estudia el efecto de las propiedades catalíticas al purificar una corriente olefínica alqueno/alquino de cadena lineal relativamente mediana: 1-penteno/1-pentino. Además, el estudio de reacción de hidrogenación selectiva de varios alquinos terminales con variación en su cadena lineal o masa molar, tales como: 1-heptino ( $C_7$ ) y 1-pentino ( $C_5$ ). Como se mencionó anteriormente, los productos obtenidos podrían ser utilizados en varias aplicaciones.

### 1.3. Justificación

Existen pocos estudios y referencias bibliográficas sobre la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados y utilizados para esta reacción, tales como el estado geométrico y electrónico del metal con la actividad y la selectividad hacia la producción del alqueno correspondiente durante la purificación de la corriente 1-penteno/1-pentino (corriente olefínica de mayor masa molar). Como así tampoco la relación entre propiedades fisicoquímicas y efectos electrónicos o geométricos con la actividad y selectividad durante la hidrogenación de alquinos puros de estructura lineal con diferente longitud: 1-Heptino, 1-Pentino. Es importante observar y estudiar los efectos del soporte, como por ejemplo el tamaño de partícula, la dispersión, la acidez, estado electrónico del metal, entre otros en los catalizadores. Dichos efectos son particularmente importantes debido a que pueden modificar el estado electrónico del metal y alterar la capacidad de adsorción del alquino (reactivo) y desorción del alqueno (producto) y en el caso de la purificación de corriente olefínica en donde hay presente una competencia de adsorción de alqueno/alquino en la mezcla reaccionante.

Estos temas serán abordados en la presente tesis, comparando métodos de síntesis en los que se emplearon complejos de metales de transición y sales precursoras en procesos de impregnación incipiente por vía húmeda, además del efecto generado por diferentes tipos de soportes utilizados con fases activas de mono y bimetalicos en idénticas condiciones de operación. A modo de referencia se usó y estudió bajo las mismas condiciones de operación las propiedades y la actividad del catalizador comercial de Lindlar empleado para este tipo de reacciones. Las condiciones en las cuales los estudios se realizaron son suaves (bajas temperaturas y presión) y ambientalmente favorables contribuyendo a los procesos de síntesis de química verde.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo General

La finalidad de la presente Tesis doctoral es valorizar productos de escaso valor como son los hidrocarburos acetilénicos de mayor masa molar con insaturaciones terminales (alquinos) y purificar corrientes con mezcla de alquino/olefina presentes en diferentes procesos industriales. Este objetivo se logrará a través de un proceso menos contaminante como es la hidrogenación catalítica altamente selectiva. Por lo tanto, se pretende sintetizar y diseñar nano-catalizadores mono y bimetalicos soportados, que resulten activos y selectivos a las olefinas correspondientes. Además estudiar los factores tales como: el uso de diferentes soportes, distintas sales precursoras, efecto de la concentración de metal, o de la fase activa, entre otros. Estas tienen gran incidencia en las propiedades de los catalizadores sintetizados y se verán reflejadas en las reacciones test. Además se contemplarán condiciones suaves de reacción con el fin aplicar las mejores y ambientalmente favorables condiciones que permitan contribuir a los procesos de síntesis de química verde. También se emplearán diferentes técnicas de caracterización para correlacionar los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación selectiva con las propiedades catalíticas, de manera tal de poder explicar el comportamiento observado para cada catalizador.

### 1.4.2. Objetivos Específicos

- Diseñar y sintetizar catalizadores heterogéneos monometálicos de Pd, Ag, Ni y sistemas bimetalicos: Pd-Ni, por el método de impregnación por humedad incipiente con baja carga metálica, impregnados sobre diferentes soportes y empleando diferentes sales metálicas precursoras.
  - Soportes utilizados:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{MgSO}_4$  y carbón activado (RX3).
  - Sales precursoras:  $\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ .
- Caracterizar los catalizadores sintetizados a través de diferentes técnicas como: Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Reducción a Temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ), Desorción a Temperatura Programa con molécula sonda Piridina (TPD-Pir) entre otras.

- Evaluar la actividad y selectividad hacia los alquenos correspondientes, en reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos terminales de cadena relativamente larga, 1-Heptino ( $C_7$ ) y 1-Pentino ( $C_5$ ) para la obtención de 1-hepteno y 1-penteno, respectivamente.
- Evaluar la actividad y selectividad hacia los alquenos correspondientes, en reacciones de hidrogenación selectiva de purificación de corriente olefina (mezclas alqueno/alquino), como reacción test se hidrogenará una mezcla de 1-penteno/1-pentino para la obtención de 1-penteno.
- Correlacionar la síntesis de los materiales preparados con la naturaleza, morfología, propiedades texturales, características ácido-base, efectos electrónicos y geométricos con los resultados catalíticos de actividad y selectividad sobre las moléculas modelo.
- Comparar actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados con los correspondientes resultados del clásico catalizador comercial de Lindlar.
  - Los catalizadores se evaluarán en condiciones favorables de temperatura (303 K) y presión (150 kPa) a las mismas condiciones de trabajo.
  - Distintas temperaturas de calcinación y reducción se emplearán para los catalizadores sintetizados.
- Analizar la influencia de los diferentes factores listados a continuación, sobre la actividad y selectividad de los catalizadores empleados y comparar con los resultados obtenidos al utilizar el catalizador comercial de Lindlar.
  - Efecto del soporte
  - Efecto de metal soportado
  - Efecto de sal precursora
  - Efecto de especies superficiales
  - Sinergismo de bimetálicos.

# CAPÍTULO 2

---

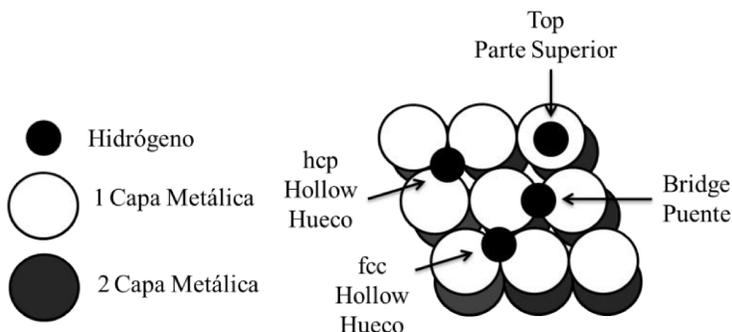
## ANTECEDENTES

## 2.1. Reacción de Hidrogenación Catalítica

La hidrogenación es una de las reacciones químicas más antiguas y estudiadas que se llevan a cabo en la industria química y a nivel de investigación. De las diversas reacciones, la hidrogenación de forma selectiva es indispensable en los procesos industriales a gran escala y en la industria farmacéutica (Moreno et al., 2017). Además, la reacción de hidrogenación selectiva es de gran interés considerando aspectos económicos y de química verde (Ramsurn & Gupta, 2013; Thomas & Greenhalgh, 2014). Los procesos de hidrogenación transforman una o varias moléculas al adicionar químicamente uno o más átomos de hidrógeno a sus enlaces correspondientes. Debido a la versatilidad que tiene esta reacción, puede llevarse a cabo de muchas maneras: i) por Reducción Química con compuestos tales como:  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  entre otros agentes reductores (Morrison R., 1998), ii) a través de una hidrogenación con catalizadores homogéneos (Liprandi et al., 2012; Swamy et al., 2018) o iii) una hidrogenación con catalizadores heterogéneos (L. Guzzi, 2013; Rylander, 2000).

Las reacciones de hidrogenación son reacciones de equilibrio exotérmico, realizadas de este modo a la temperatura más baja permitida por la actividad del catalizador, y a una presión media a alta. La mayoría de estas reacciones se realizan en presencia de **catalizadores metálicos heterogéneos**. Se pueden utilizar sistemas en fase gas usando reactores con lechos fijos, bifásicos o trifásicos gas/sólido o gas/líquido/sólido (Al-Herz et al., 2012; Moreno-Marrodan et al., 2017). De la misma manera, también se puede realizar en reactores tipo Parr o Batch, en condiciones de suspensión, dependiendo de la volatilidad y punto de ebullición de los reactivos (García et al., 2011; Lederhos et al., 2013; Maccarrone et al., 2012a). A lo largo de la historia se ha producido un crecimiento exponencial en procesos que involucran la hidrogenación catalítica, actualmente los descubrimientos y las investigaciones de catalizadores mucho más eficientes se enfocan en reacciones de **hidrogenación selectiva**. La gran mayoría de los procesos y aplicaciones en las industrias farmacéutica, agroquímica, de química fina y petroquímica se basan en hidrogenaciones catalíticas por vía heterogénea. En el caso de los sistemas de hidrogenación que vamos a describir en la presente tesis, tiene como molécula de reducción o del proceso al hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) en forma gaseosa. Es muy importante el rol de la molécula de  $\text{H}_2$  en lo relativo a su reactividad en los sistemas de hidrogenación catalíticos. Esta molécula, por lo general, se adsorbe disociativamente sobre superficies metálicas de manera determinante para la reacción, dando lugar a una superficie atómica de H fuertemente unida (Bond, 1995; Rylander, 2000). En la superficie catalítica, los puentes o sitios huecos entre dos capas metálicas pueden ser ocupados por especies de hidrógeno

atómico como puede observarse en **Figura 2.1** para una superficie metálica de FCC (Rylander, 2000). La forma y tipo de sitio ocupado por las especies de H disociado dependerá de varios factores, siendo uno de los principales el tipo de metal. El estudio de la quimisorción de reactivos sobre la superficie es de gran interés y ha sido evaluada por diferentes autores (Nikolaev et al., 2009; Pagán-Torres et al., 2017), ya que es importante conocer los procesos que ocurren sobre las superficies a nivel atómico, durante las reacciones evaluadas con sistemas heterogéneos.

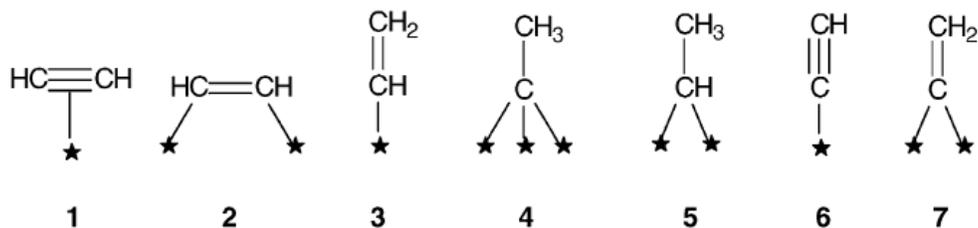


**Figura 2.1.** Sitios de adsorción de especies de H atómico en una superficie metálica FCC (Rylander, 2000).

Por lo otro lado, para que ocurra la reacción de hidrogenación es necesaria la presencia y adsorción de la **molécula a reducir**, en la cual se incorpora el H disociado en la superficie, todo esto depende del tipo de superficie sobre la cual se facilita la adsorción de sustrato. En catálisis heterogénea las superficies pueden presentar diferentes sitios de adsorción, dependiendo de los átomos, grupos o especies presentes. Los sitios de adsorción pueden estar conformados por sitios ácidos o básicos de Lewis o Brönsted, dependiendo del estado de coordinación o electrónico de la superficie. De hecho, las moléculas que contienen heteroátomos, como los compuestos oxigenados (incluyendo el agua), las aminas, los compuestos de azufre y los halógenos, interactúan mediante la donación de sus orbitales completos (Sitios Básicos de Lewis; SBL) con orbitales tipo *d* vacíos de los átomos de metales superficiales (Sitios Ácidos de Lewis, SAL). Además, en el caso de hidrocarburos, como por ejemplo las olefinas, dienos o aromáticos se pueden adsorber en diferentes sitios, en centros metálicos mediante la donación de electrones de sus orbitales *p* completos a orbitales de tipo *d* vacíos del metal o la retrodonación generada entre electrones desde los orbitales *d* completos del metal a los orbitales *p* vacíos de los hidrocarburos. Adicionalmente, no hay que descartar las interacciones débiles, tipo Van der Waals y dipolo-dipolo, que pueden darse con los sistemas sólidos metálicos o los soportes presentes en este tipo de reacciones catalíticas. Como se mencionó anteriormente, es de gran interés entender cómo funcionan y qué mecanismos están involucrados en

la reacción de hidrogenación empleando catálisis heterogénea; en este caso específico sobre superficies sólidas.

La hidrogenación catalítica selectiva de triples enlaces insaturados carbono – carbono ( $C\equiv C$ ) para la obtención de alquenos hidrocarburos con doble enlace carbono-carbono ( $C=C$ ), es una de las reacciones que ha sido estudiada de forma experimental y teórica (Bond, 1995; Nikolaev et al., 2009; Segura et al., 2007; Trots et al., 2014). En este tipo de reacción, la interacción de los reactivos ( $H_2$  y alquinos) con la superficie catalítica y su posible mecanismo de reacción puede variar dependiendo de la molécula a hidrogenar y del catalizador empleado. La literatura a lo largo de los años muestra que las moléculas de mayor estudio han sido aquellas de baja masa molecular, tales como el acetileno ( $H-C\equiv C-H$ ) o propino ( $CH_3-C\equiv C-H$ ) (Al-Ammar & Webb, 1978; Schobert, 2014; Zaera, 2017). Varias interacciones entre estas moléculas y la superficie han sido identificadas: la primera, una fuerte interacción **di- $\sigma$** , en la que el triple enlace  $C\equiv C$  se organiza para formar dos enlaces covalentes metal-carbono, y una segunda en la que los orbitales  $\pi$  más débiles, generan una retrodonación y una distribución de densidad electrónica molecular entre la superficie y la molécula del alquino. Otro tipo de interacciones distintas a las mencionadas también pueden generarse superficialmente, para el caso del acetileno las mismas pueden observarse en la **Figura 2.2**.



**Figura 2.2.** Intermedios superficiales en la hidrogenación de acetileno.

Las interacciones y especies superficiales del acetileno (Nikolaev et al., 2009), se han explicado de la siguiente manera: El  $\pi$ -acetileno adsorbido (1) interacción **di- $\sigma$**  se transforma en acetileno plano (2) adsorbido asociativamente, luego se pueden observar especies de vinilo (3) que son los precursores de la formación de etileno ( $H_2C=CH_2$ ). Los intermedios superficiales unidos por varias formas, tales como etilidina (4) y etilideno (5) se hidrogenan a etano ( $H_3C-CH_3$ ). Además se ha sugerido que el acetileno (6) y el vinilideno (7) adsorbidos de forma disociativa participen en la formación de productos de oligomeración y benceno (Molnár et al., 2001). Recientemente, también se asumió que la especie (7) es el intermediario reactivo en la formación de etileno (Molnár et al.,

2001). Se debe considerar que algunas de las especies fueron identificadas en condiciones de ultra alto vacío, lo que puede ocasionar discusiones significativas. Este tipo de análisis permitió a varios autores, sacar conclusiones a nivel global de la reacción de hidrogenación del acetileno en términos de cinética, selectividad y mecanismo de reacción. Debido a su importancia en la industria petroquímica, se han publicado una gran cantidad de trabajos (McCue et al., 2017; McCue et al., 2015; Moreno-Marrodan et al., 2017) sobre la hidrogenación del acetileno para la obtención del **alqueno** correspondiente: el etileno (compuesto de interés comercial). En contraste, hay menos información disponible sobre los homólogos de alquinos superiores, de mayor masa molecular. Trabajos recientes han demostrado que el acetileno es un caso bastante especial y no puede utilizarse como modelo general para la hidrogenación de alquinos superiores (Howeizi et al., 2019; Ibhaddon AO 2018). El reemplazo de C-H por C-R puede disminuir la fuerza de la interacción del alquino con la superficie debido a un aumento de la repulsión sustrato-superficie que dificulta el proceso de adición de hidrógeno. En este contexto, los hidrocarburos insaturados de mayor masa molecular deben adsorberse en la superficie del catalizador antes de que puedan ser hidrogenados y todavía existen varias hipótesis acerca de la naturaleza del enlace en la adsorción de alquinos superiores. Por lo tanto, es de suma importancia el estudio y entendimiento de los parámetros de adsorción, desorción y otros presentes en la reacción de hidrogenación catalítica.

Como se expuso anteriormente, en sistemas de catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido elegido, en este caso el **catalizador**. Para que el proceso catalítico pueda proceder es necesaria una **interacción química entre el catalizador** con el sistema de reactivos y productos, sin que se modifique la naturaleza química del catalizador. En este caso, la reacción de hidrogenación catalítica de alquinos consiste en la adición electrofílica de una molécula de  $H_2$ , previamente dissociada y adsorbida sobre la superficie del metal del catalizador utilizado, al triple enlace C-C del hidrocarburo en estudio. Las etapas consecutivas y globales, desde que los reactivos llegan a la superficie del catalizador mediante el fenómeno de adsorción, hasta que se obtiene el producto final se esquematizan en la **Figura 2.3**. En un primer paso, la molécula de hidrógeno se adsorbe y disocia sobre la superficie del metal del catalizador. Luego, se adsorbe la molécula del alquino mediante diferentes interacciones, en este caso se muestra de forma general la interacción  $\pi$  del alquino (SBL) sobre el sitio metálico del catalizador (SAL) seguida de la interacción di- $\sigma$  con el sitio metálico. Luego 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 que puede desorberse el mismo de la superficie catalítica, o seguir hidrogenándose hasta el alcano.

Para estos procesos se han venido estudiando e implementado varios catalizadores que cumplan con las propiedades necesarias para llevar a cabo la reacción de hidrogenación catalítica. Específicamente catalizadores selectivos hacia la producción de alquenos a partir de alquinos. Por lo tanto la búsqueda de catalizadores económicos, que sean activos y selectivos para la producción de alquenos mediante la hidrogenación parcial de alquinos todavía sigue siendo un reto.

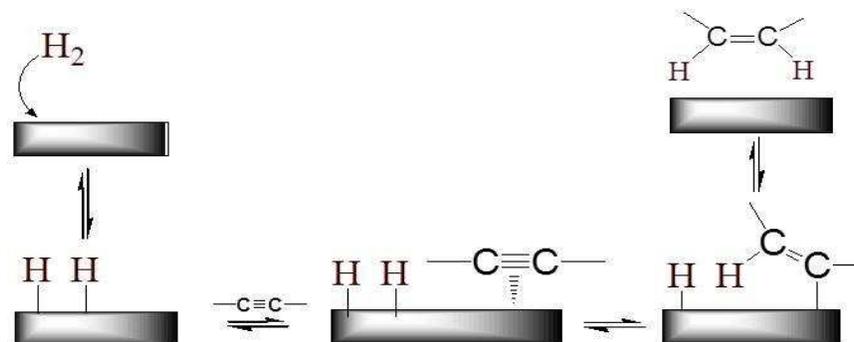
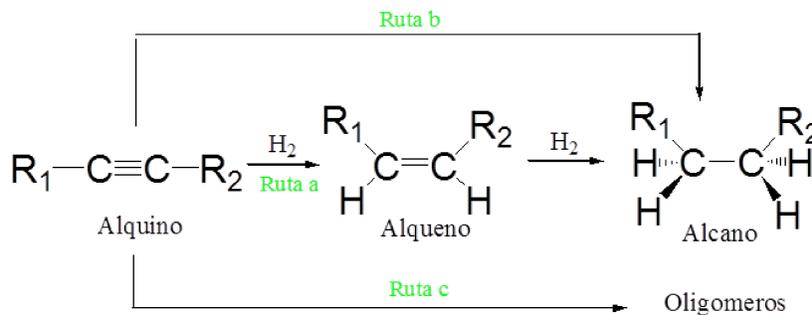


Figura 2.3. Hidrogenación catalizada de alquinos.

En este contexto, conocimientos sobre el tema son importantes en un país en desarrollo como la Argentina, pues permitiría la sustitución de importaciones y la implementación de procesos catalíticos en industrias como la petroquímica, farmacéutica, química fina entre otras. Además, el uso de catalizadores reduce el número de etapas durante 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.

## 2.2. Hidrogenación Selectiva de Alquinos para Obtención de Alquenos

La hidrogenación catalítica en forma selectiva de alquinos como un punto de partida tiene como producto principal los alquenos; debido a la amplia variedad y versatilidad de aplicación que presentan los alquenos este tipo de hidrogenación es de importancia. Los alquenos pueden obtenerse por varias rutas de síntesis. En general, los alquenos de menor masa molecular pueden obtenerse directamente de la industria petrolera; mientras que los de mayor masa molecular pueden 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, o empleando **hidrogenación catalítica selectiva**. La reacción de hidrogenación de un alquino, básicamente, puede esquematizarse como sigue **Figura 2.4**.



**Figura 2.4.** Reacción de hidrogenación de alquinos

La **ruta a** es la hidrogenación secuencial del alquino, en la cual primero se convierte en el alqueno correspondiente, este se desorbe del catalizador y vuelve a adsorberse sobre dicha superficie para finalmente hidrogenarse formando el alcano, como producto final. La **ruta b** muestra la hidrogenación directa del sustrato alquino hasta el alcano. La relevancia de los dos caminos depende de las **propiedades morfológicas de los catalizadores** y los parámetros de reacción. Para los alquinos de cadena corta o hidrocarburos insaturados más livianos, como el acetileno, una ruta adicional (**ruta c**) funciona y consiste en la oligomerización/polimerización del sustrato para formar hidrocarburos ( $C_4-C_{32}$ ), los llamados green-oil.

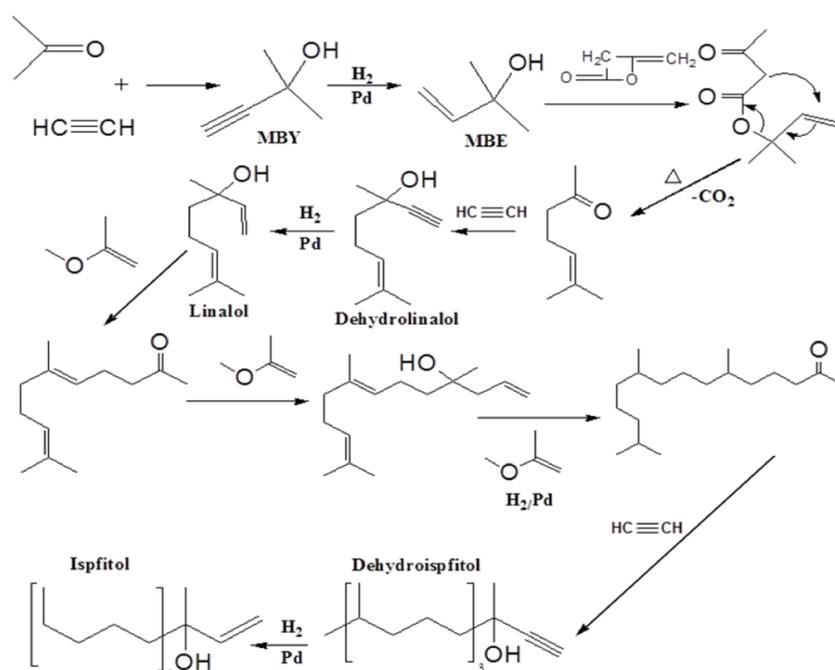
Los alquenos son la materia prima de diferentes procesos industriales con aplicaciones específicas como se muestra en la **Tabla 2.1**. Estos alquenos son obtenidos a partir de diferentes rutas sintéticas, algunas de estas correspondientes a la hidrogenación de alquinos. En la obtención de alquenos a partir de alquinos, la mayor parte de los procesos más desarrollados se enfatiza en la semi-hidrogenación de alquinos de baja masa molecular como son el acetileno (Schobert, 2014) o el propileno (Jun et al., 2018). Por ende existe menor información y desarrollo sobre hidrogenación selectiva de alquinos de cadenas largas, los productos obtenidos a partir de estas materias primas, también son de interés y de alto valor agregado.

Esta tesis estará relacionada con la hidrogenación selectiva de alquinos terminales puros de masa molecular relativamente elevada, para obtener productos que son materia prima en diferentes procesos. Además son un punto de partida para estudiar procesos más complejos.

**Tabla 2.1.** Alquenos de interés obtenidos por hidrogenación selectiva de alquinos y sus posibles aplicaciones como materia prima.

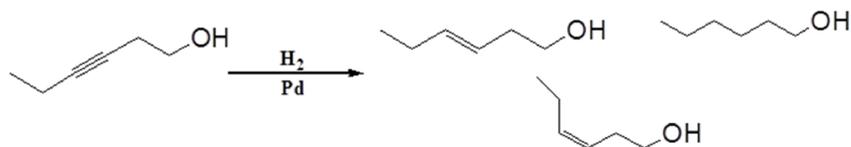
<i>Materia prima</i>	<i>Producto</i>	<i>Aplicación</i>
<b>Propino</b>	Propeno - Polipropileno	Industria textil y fabricación de tubos y cuerdas.
<b>Etino</b>	Etileno-Polietileno	Cañerías, envases, bolsas, aislantes eléctricos. Obtención de alcohol etílico, etilenglicol, cloruro de vinilo.
<b>Fenilacetileno</b>	Estireno-Poliestireno	Envases, aislantes térmicos, poliestireno de choque: carcazas de televisores, impresoras, CD entre otros.
<b>1-Heptino</b>	1-Hepteno	Intermedio en la síntesis de productos de perfumería y agroquímicos. Co-monómero para la fabricación de polietileno (Heijden, 2004).
<b>1-Octino</b>	1-Octeno	Co-monómero en la producción de polietileno de alta densidad (Liu et al., 2014), producción de sustancias tenso activas, lubricantes.
<b>1-Pentino</b>	1-Pentino	Aditivo para gasolina, síntesis de intermediarios fármacos. Co-monómero para la fabricación de polímeros (Luruli et al., 2004).
<b>1-Hexino</b>	1-Hexeno	Intermediarios en la síntesis de productos de perfumería, pesticidas (plaguicidas industriales).
<b>4-Octino</b>	(E)-Octeno	
<b>2-Pentino-1-ol</b>	(Z)-2-penten-ol	Saborizante de frutas.
<b>E-2-Hexyn-1-ol</b>	E-2-Hexen-1-ol	Aromatizante en sabores (Manzana, Mora, Naranja y Pera).
<b>2-Metil-2-Heptino-6-ol</b>	2-Metil-2-Hepteno-6-ol	Ingredientes de fragancias en la fabricación de cosméticos, productos de limpieza.

La hidrogenación selectiva de alquinos, también es de gran interés industrial y científico cuando se quieren hidrogenar compuestos con triple enlace  $C\equiv C$  (alquinos) en presencia de grupos funcionales susceptibles a la hidrogenación con amplia aplicación en la industria de la petroquímica, química fina, farmacéutica y alimentos. Nikoshvili y col. (Nikoshvili et al., 2015) realizaron el estudio cinético de la hidrogenación selectiva de 2-metil-3-butin-2-ol (MBY) a 2-metil-3-buten-2-ol (MBE) con catalizadores de Pd soportado sobre grupos aminos en poliestireno. Este proceso puede aplicarse en la producción de linalol, un material básico para una amplia gama de compuestos, como son el: terpineol, vitamina A, isofitol (**Figura 2.5**). En una de las etapas, es necesaria la hidrogenación selectiva del 2-metil-3-butin-2-ol (MBY) para producir 2-metil-3-buten-2-ol (MBE), intermediario del linalol. En este estudio, se encontró 98 % de selectividad para la producción del intermediario MBE en un reactor Batch a 3 bar y 333 K.



**Figura 2.5.** Síntesis de isofitol

Chan y col. (Chan et al., 2011) lograron obtener 1-alcen-ol de forma selectiva, usando catalizadores de Pd con átomos de carbono intersticiales, a partir de la hidrogenación estereoselectiva de 3-hexin-1-ol. Estos autores lograron altos rendimientos para la producción de *cis*-3-hexen-1-ol (**Figura 2.6**), compuesto de gran interés comercial, ampliamente utilizado en la industria de la fragancia.



**Figura 2.6.** Hidrogenación de 3-hexin-1-ol

Otro de los procesos en donde se pueden presentar problemas de selectividad, son los sistemas de reacción en donde hay presencia de dobles enlaces C=C (alquenos) y triples enlaces C-C (alquinos) susceptibles de hidrogenación (Gulyaeva et al., 2015; McCue et al., 2017; Molnár et al., 2001). Un ejemplo son las mezclas de hidrocarburos de los cortes de petróleo que contienen compuestos insaturados y varios compuestos aromáticos, por lo que la eliminación de hidrocarburos con múltiples insaturaciones de las corrientes de craqueo es muy importante (Lopez et al., 2012; Segura et al., 2007). La síntesis selectiva de olefinas es un paso crucial en los procesos de obtención polímeros (polietileno, polipropileno, polibuteno, etc); estas corrientes de alquenos se obtienen principalmente mediante un proceso de craqueo térmico con vapor de hidrocarburos (naftas, gasoil, etano, etc). El tipo de producto obtenido depende de la alimentación y consiste fundamentalmente en olefinas de C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, nafta, aromáticos y fuel oil (McCue et al., 2017). Durante los procesos de polimerización es necesaria la eliminación completa de alquinos y dienos que se encuentran como impurezas en corrientes de alimentación de alquenos (Hamilton et al., 2002; Studt et al., 2008). Con aproximadamente 0,35 % de estas impurezas se conduce a un polímero con propiedades indeseables. La remoción de los alquinos considerados impurezas hasta valores del orden de ppm es de gran importancia y la hidrogenación selectiva aparece aquí como una vía mucho más atractiva. Aplicaciones a gran escala involucran la hidrogenación de alquinos en la industria de polietileno. McCue y col. (McCue et al., 2017) lograron hidrogenar una corriente acetileno/etileno, usando catalizadores de sulfuro de paladio Pd<sub>4</sub>S, obteniendo 100% de conversión de acetileno y una selectividad a etileno en exceso del 80%, a 523K y una presión de 18 Bar. De manera similar, ellos obtuvieron selectividades de casi el 85% con corrientes de C<sub>3</sub> que contienen metil-acetileno, propadieno, propileno y propano a la misma presión.

Zhao y col. (Zhao et al., 2019) estudiaron la hidrogenación de contaminantes acetilénicos en productos químicos valiosos como un proceso limpio para minimizar los desechos y mejorar los beneficios económicos. Estos autores estudiaron la incorporación de Ag en un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenación de una corriente acetilénica mediante múltiples técnicas de caracterización y cálculos de DFT. Debido a la mejora de la adición de Ag, el catalizador de NiAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibió un excelente rendimiento para la hidrogenación de contaminantes acetilénicos.

Encontrar un catalizador correcto para la producción de alquenos, es de suma importancia, debido a que hay varios factores que se deben considerar, relacionados con el costo económico, la actividad y la selectividad. Entre ellos, la selectividad es una variable crucial para que se produzca una hidrogenación controlada del alquino, hacia el producto deseado.

### 2.3. Catalizadores Heterogéneos en la Reacción de Hidrogenación

La catálisis es una ciencia multidisciplinaria útil en un amplio rango de industrias. Más del 90 % de los procesos industriales involucran alguna etapa catalítica. Gran parte de las reacciones catalíticas en la industria hacen uso de catalizadores heterogéneos donde la actividad, selectividad, estabilidad y vida útil son características que favorecen el uso de los mismos en un amplio rango de reacciones químicas bajo diferentes condiciones de presión y temperatura (Armor, 2011). 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 carga de fase activa se mejorarán los costos de operación.

La elección de un catalizador de hidrogenación (Delgado et al., Bond, 2005; 2017) también está basada en un compromiso entre mejor opción de las siguientes propiedades: (i) actividad, (ii) selectividad, (iii) tiempo de vida, (iv) precio – toxicidad, (v) resistencia a venenos. A partir de estos criterios, existe una gran diversidad de catalizadores a ser usados en el proceso de hidrogenación selectiva. Los catalizadores heterogéneos clásicos para las hidrogenaciones de enlaces múltiples carbono-carbono, involucran metales nobles, como Pd (Lederhos et al., 2013; Lederhos et al., 2010; Lederhos et al., 2005; Zhang et al., 2014), Pt (Dobrovolná et al., 1998), Ru (Zhou et al., 2017), Rh (Alsalahi & Trzeciak, 2016), los cuales presentan en general buena actividad y selectividad, pero su costo es elevado. También se han utilizado otros metales de menor costo, como Ni (Zhu et al., 2015; Zhu et al., 2017), Ag (Liu et al., 2017), Fe entre otros.

En general, los mejores resultados industriales para la hidrogenación de alquinos son los obtenidos cuando se emplean catalizadores de paladio soportados, pero se han observado procesos indeseados en cuanto a la **selectividad**. En este sentido, muchos esfuerzos se han hecho para modificar estos catalizadores de manera de incrementar la **selectividad**. En este contexto, el catalizador comercial usado comúnmente para la semi-hidrogenación de alquinos es el clásico catalizador de *Lindlar* (Lindlar, 1952; Lindlar & Dubuis, 2003), formado por paladio soportado sobre carbonato de calcio,

modificado por la adición de plomo (**Pd-Pb/CaCO<sub>3</sub>**), a menudo se suele agregar quinoleína, para aumentar o mejorar la selectividad. Algunos autores (Albers et al., 2011) 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/o la elección de un solvente apropiado, pueden también jugar roles muy importantes directamente sobre la selectividad de la reacción de hidrogenación selectiva. Pero el catalizador comercial Lindlar, tiene un uso limitado debido a su desventaja en cuanto al uso del componente tóxico como el Plomo, el cual está prohibido para productos con fin alimenticio y la dificultad que tiene este catalizador para pelletizarse, esto genera problemas a escala industrial al querer recuperar el catalizador.

En los últimos años los reportes muestran que la hidrogenación selectiva de alquinos se ha enfocado en términos del control de la selectividad dirigida a la obtención de alqueno evitando la sobre-hidrogenación a alcano (Delgado et al., 2017). Los procesos de **selectividad en hidrogenación catalítica** empleando sólidos o catalizadores heterogéneos pueden ser afectados por uno o varios factores que determinan qué tipo de catalizador debe ser utilizado. En este sentido, ajustar de la mejor forma estos parámetros puede generar el mejor sinergismo entre actividad catalítica y selectividad. Generalmente, los parámetros que están directamente relacionados con la selectividad en los catalizadores pueden dividirse en **propiedades estructurales y/o las propiedades electrónicas** (Nikolaev et al., 2009). Estos parámetros están relacionados con: *la fase activa, el tamaño de partícula, volumen, estructura y composición de la superficie, acidez superficial*. Además, factores como: *el precursor metálico, el agente reductor* empleado para la síntesis de los catalizadores también son importantes.

Los parámetros cinéticos y termodinámicos de adsorción y desorción de especies en la superficie, generalmente están relacionados con la interacción entre el soporte y la fase activa. Mejorando estos parámetros se permitiría ajustar de manera más convincente el catalizador para la reacción de hidrogenación de interés. La estructura de las partículas metálicas dispersadas en soportes, como habitualmente se sintetizan la mayoría de los catalizadores heterogéneos, se controla al variar la carga total metálica y/o su dispersión, la cual puede verse afectada por el método de preparación (Crespo-Quesada et al., 2011). Debido a que las reacciones de hidrogenación han sido históricamente consideradas insensibles a la estructura, nuevos métodos de síntesis de autoensamblaje y otras nanotecnologías han permitido un control tanto del tamaño, como de la forma de las nanopartículas que definen sus propiedades electrónicas (Delgado et al., 2017). En

términos de la estructura electrónica, el enfoque típico con los metales es mezclar dos o más de ellos como por ejemplo los **bimetálicos** (De et al., 2016), como una forma de mejorar su interacción electrónica entre orbitales y mejorar la performance catalítica. De la misma manera, las nuevas nanotecnologías proporcionan estudios de efectos de los soportes sobre la fase activa y el uso de promotores (Pan et al., 2017).

En base a lo anterior, en la presente tesis se tiene como objetivo profundizar, estudiar y diseñar catalizadores que se ajusten de manera significativa a los procesos de hidrogenación selectiva de alquinos.

### 2.3.1. Fases Activas y Precursores Metálicos

Uno de los factores que ayudan a controlar la selectividad/actividad de los catalizadores en los procesos de hidrogenación selectiva de alquinos está relacionado con la fase activa. Elegir de manera indicada la fase activa permitirá realizar un procedimiento de síntesis, con el fin de obtener catalizadores con tamaños de partícula y/o dispersión diferentes. Las fases activas de metales de transición catalizan un amplio rango de reacciones de hidrogenación selectiva. Como se especificó, dos factores han sido reconocidos como determinantes de la actividad catalítica: **los factores electrónicos y geométricos**. Los cuales están directamente relacionados con la perturbación electrónica y geométrica que puedan sufrir estos metales cuando se soportan o interactúan con las moléculas ( $H_2$ , sustratos, solventes y/o modificadores). Los factores electrónicos se deben específicamente al hecho que los metales contengan orbitales  $d$  vacantes (SAL) para que puedan aceptar electrones de los reactivos (SBL). En algunos casos, la mayor actividad se presenta en aquellos metales que poseen un número mayor orbitales  $d$  vacantes, principalmente de los grupos 8 al 10, como se observa en la **Figura 2.7**.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn <sub>c</sub>	Fe <sub>bcc</sub>	Co <sub>hcp</sub>	Ni <sub>fcc</sub>	Cu <sub>fcc</sub>	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru <sub>hcp</sub>	Rh <sub>fcc</sub>	Pd <sub>fcc</sub>	Ag <sub>fcc</sub>	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re <sub>hcp</sub>	Os <sub>hcp</sub>	Ir <sub>fcc</sub>	Pt <sub>fcc</sub>	Au <sub>fcc</sub>	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															

Platinum-group metals
  Group 1B metals

Figura 2.7. Elementos metálicos importantes para las reacciones de hidrogenación.

La fase activa de paladio se ha estudiado en gran medida en los procesos de hidrogenación de dobles o triples enlaces C-C debido a su poder altamente hidrogenante, y son considerados los más activos y selectivos a baja temperatura (Chinchilla & Nájera, 2014). Como se especificó anteriormente, el ejemplo más claro del Pd es el catalizador comercial de *Lindlar* (Lindlar & Dubuis, 2003). Actualmente, la literatura muestra la preparación de otros catalizadores de Pd tales como: Pd/ZnO (Semagina et al., 2007), Pd/AC (AC: Carbón activado) (Albers et al., 1999), Pd soportado sobre membranas porosas (Boronev et al., 2016), catalizadores bimetalicos: Pd-In (Cao et al., 2017), Pd-Cu (McCue et al., 2016), Pd-Ag (Zhang et al., 2014), Pd-Ni (Maccarrone et al., 2012b), Pd-Bi (Anderson, Mellor, & Wells, 2009) depositados sobre diferentes soportes. Esto con el fin de encontrar un catalizador óptimo que iguale o mejore al clásico comercial.

El níquel como fase activa también ha sido conocido por muchos años por su poder hidrogenante (Chen et al., 2005), como por ejemplo Níquel-Raney o Níquel soportado, estos son aplicados en diferentes reacciones de hidrogenación de alquinos (De et al., 2016; Murugesan et al., 2019). Su aplicación en reacciones de 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 enlace (Chen et al., 1991). Los catalizadores de Ni se caracterizan por ser activos pero tienen moderada selectividad.

Los catalizadores con fase activa de plata han tenido gran auge estos últimos años. Los reportes muestran su buen comportamiento en las reacciones de hidrogenación de alquinos, además es una importante fase activa que al ser combinada con paladio u otros metales, permite significativas

mejoras en la selectividad. Vile y Pérez Ramírez (Vile & Perez-Ramirez, 2014) reportaron una excelente estereo y quimioselectividad con nanocatalizadores de Ag y Au en la hidrogenación de tres compuestos acetilénicos. Los catalizadores con tamaño de partículas en el rango de 2 a 21 nm se prepararon mediante deposición spray o impregnación con humedad incipiente con  $\text{AgNO}_3$  sobre diferentes soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y carbón). Ambos metales mostraron actividades óptimas para partículas por debajo de 5 nm.

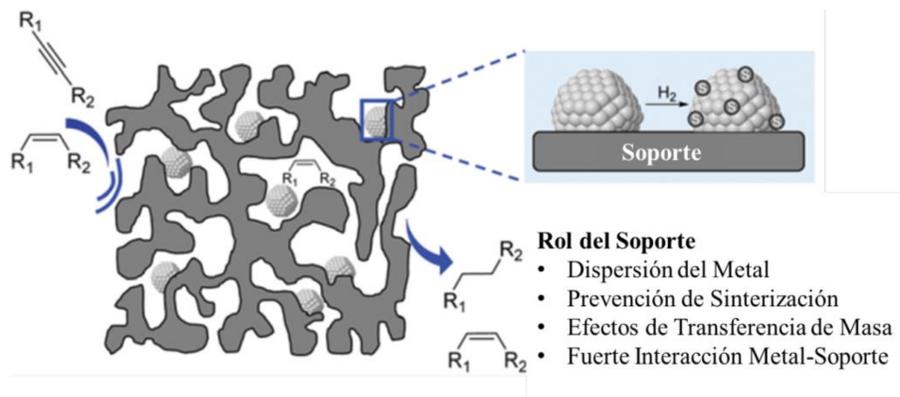
En general, el efecto del tamaño y la forma de las partículas en las propiedades catalíticas de las partículas metálicas es un parámetro importante en la reactividad en sistemas de catálisis heterogénea (Crespo-Quesada et al., 2011). Las partículas grandes poseen principalmente planos de cristal grandes, mientras que las partículas pequeñas exhiben principalmente átomos de borde y esquina (Crespo-Quesada et al., 2012). Los sitios de baja coordinación (ubicados en los bordes y esquinas) generalmente fortalecerían la adsorción de los reactivos en comparación con los planos de cristal (Zaera, 2017). Por consiguiente, para la síntesis del catalizador, es importante tener claro la **concentración de metal o fase activa y su dispersión en el soporte**, debido a que tiene influencia en la velocidad de reacción de hidrogenación. Además, la ganancia económica y la eficiencia del metal se ven compensadas por el costo de la producción de catalizadores, por lo que cargas menores al 5%  $\text{m/m}$  de metal son las más prácticas.

Los metales que se utilizaron como fases activas de los catalizadores durante el desarrollo de la presente tesis fueron: Pd, Ag y Ni, obtenidos a partir de las siguientes sales precursoras:  $\text{PdCl}_2$ , Complejo de Pd sintetizado por el grupo:  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ .

### 2.3.2. Soportes Catalíticos

Kiwi-Minsker y colaboradores (Crespo-Quesada et al., 2012) discutieron sobre el papel del soporte en la hidrogenación selectiva de los alquinos. Aunque el rol inmediato del soporte es diluir la fase activa y facilitar el manejo del catalizador, la buena elección del soporte apropiado también representa una herramienta poderosa que va influir en las propiedades del catalizador (Cárdenas-Lizana et al., 2013). De hecho, el soporte proporciona cierto control del tamaño de partícula, la distribución del metal y la estabilidad de dichas partículas (**Figura 2.8**). Además, las propiedades químicas y electrónicas generadas a partir de la interacción del metal con el soporte, repercute en un mejor rendimiento del catalizador (Pan et al., 2017). Mientras que sus propiedades estructurales afectan la difusión y adsorción de los reactivos y productos generados (Stakheev & Kustov, 1999).

Las propiedades del soporte en el catalizador final también dependerán de los tratamientos térmicos, incluidos los pasos de activación, a los que se someterá el material catalítico antes de la hidrogenación.



**Figura 2.8.** Rol del soporte en catálisis heterogénea (Delgado et al., 2017).

Un ejemplo concreto, cuando se usan como soportes óxidos reducibles, está relacionado con el hecho que éstos durante el tratamiento térmico pueden sufrir fuertes interacciones metal-soporte que causan el bloqueo de sitios activos a través de la migración de especies de óxido parcialmente reducidas desde el soporte o la formación de nuevas fases (Pan et al., 2017). Las características de la superficie y las propiedades de adsorción de un soporte también pueden modificarse mediante la incorporación de funcionalidades o grupos funcionales en los pretratamientos. Por ejemplo, el tratamiento de materiales de carbono con reactivos como ozono, dióxido de carbono,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ , etc. puede modificar su superficie introduciendo grupos que contienen oxígeno. Es importante destacar que 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.

Diversos materiales son frecuentemente usados como soportes en catálisis heterogénea, entre los cuales se encuentran: alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Augustyn et al., 2010), sílice (Vile & Perez-Ramirez, 2014),  $\text{CaCO}_3$ , (Vilé et al., 2014),  $\text{BaSO}_4$ , carbones activados (Lederhos et al., 2005), materiales mesoporosos (Boronoev et al., 2016), MOF (Chen, Chen, & Li, 2017), polímeros, membranas, etc. Estos son clasificados comúnmente como orgánicos (polímeros macro reticulares/macroporosos) o inorgánicos (sílica, alúmina,  $\text{CaCO}_3$ , zeolitas). Otro tipo de materiales, no incluido en uno de estos grupos es el 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.

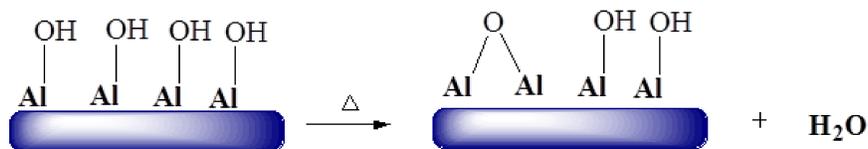
En las últimas décadas se han estudiado diferentes tipos de soportes para la reacción de semi-hidrogenación de alquinos, por ejemplo: Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Silva & Rossi, 2014), Pd/C (Lederhos et al., 2013), Pd/MCM-41 (Marín-Astorga et al., 2005) entre otros (Wang et al., 2016). También el uso de catalizadores bimetálicos Pd-Pb, Pd-Cu, Pd-Ag depositados sobre diferentes soportes (Albers et al., 2011; Kittisakmontree et al., 2015) con el objetivo de incrementar la selectividad del proceso, buscando de esta manera algunos catalizadores alternativos al de Lindlar.

En la presente Tesis se emplearon diferentes materiales como soportes: (1)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK-300); (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con especies de Mg con el fin de obtener otro soporte con diferentes propiedades (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg). También se utilizaron soportes de (3) CaCO<sub>3</sub> y (4) carbón activado RX<sub>3</sub> (NORIT).

- **Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

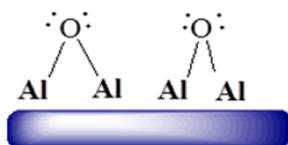
La química estructural de la alúmina es complicada debido a la existencia de sus diferentes fases, y por los efectos de los varios métodos de preparación que existen. Este óxido metálico es un sólido ácido. Su punto isoeléctrico es alrededor de  $\approx 8-9$  y su densidad es 3,8 g mL<sup>-1</sup>. La alúmina ha sido muy utilizada como soporte de catalizadores en muchos procesos catalíticos de hidrogenación de alquinos. 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 específicas y porosidades las cuales son adecuadas para diversas aplicaciones catalíticas. El soporte más comúnmente usado a nivel catalítico es la  $\gamma$ -alúmina, una de las familias de la alúmina de transición. Dependiendo del material de partida, las condiciones de trabajo y los tratamientos térmicos se obtienen las diferentes formas de alúmina y con distintas áreas específicas.

Cuando se expone al aire, la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (**Esquema 2.1**):



Esquema 2.1. Grupos remanentes ácidos de Brønsted en la alúmina.

Aún a temperaturas elevadas, los grupos **OH** adyacentes condensan liberando más **H<sub>2</sub>O** y generando sitios ácidos de Lewis **Al<sup>3+</sup>** expuestos así como también sitios básicos de Lewis **O<sup>2-</sup>** (Esquema 2.2):



Esquema 2.2. Grupos ácidos de Lewis **Al<sup>3+</sup>** y sitios básicos de Lewis **O<sup>2-</sup>** en la alúmina.

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 aductos 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 (John et al., 1978).

- **Alúmina modificada con Magnesio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg)**

Como se describió anteriormente el soporte de alúmina es muy versátil y posee gran variedad de sitios superficiales (sitios ácidos, básicos de Lewis y Brønsted) que pueden intervenir en el catalizador y en la reacción de hidrogenación de interés, muy a menudo este puede ser modificado con diferentes especies, tales como MgO, CaO, entre otras con el fin de modificar alguna propiedad superficial de la alúmina, bloquear sitios activos, disminuir algún tipo de acidez o basicidad, disminuir la desactivación del catalizador por coque y evitar los procesos de sinterización de la fase activa. De este material modificado por agregados de otros óxidos, también pueden sintetizarse o generarse óxidos mixtos de Al y Mg (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con estructura cristalográfica tipo espinela (Martínez, 1994; Jacobs et al., 1994), los cuales se caracterizan por tener áreas específicas moderadas con valores entre 150-300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> muy útiles para captura de especies metálicas (Kramer, 1997) e iones en solución (Kurihara y Suib, 1993; Guzmán et al., 1994).

Ma y col. (Ma et al., 2011) sintetizaron un catalizador de Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como punto de comparación con el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de caracterización SEM (microscopía electrónica de barrido) mostraron que el catalizador Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un área específica mayor, acidez superficial más baja y un tamaño de partícula de Pd uniforme, en comparación con el

catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El rendimiento catalítico se midió en la reacción de hidrogenación de acetileno y observaron mayor actividad para Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido al tamaño uniforme y la forma específica de las partículas de Pd que proporcionaron más sitios activos catalíticos. También se observó mejoras en la selectividad debido a la menor acidez de la superficie y la fuerte interacción metal/soporte en comparación con Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- ***Carbonato de Calcio (CaCO<sub>3</sub>)***

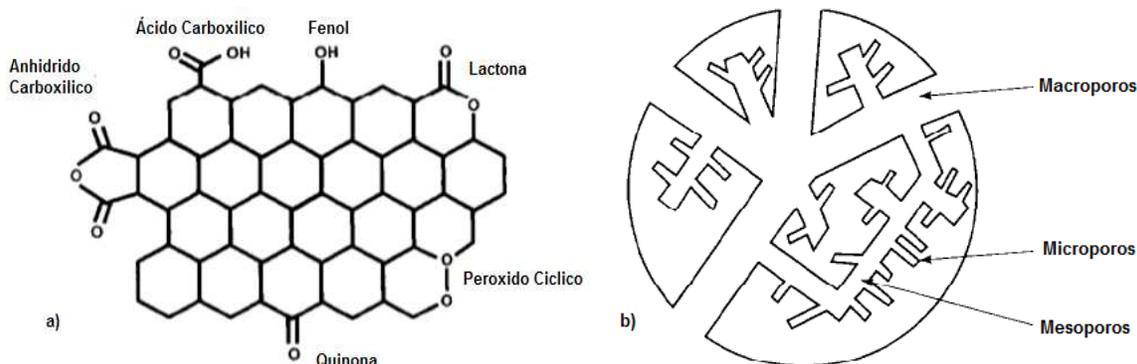
El carbonato de calcio es un soporte comúnmente utilizado para reacciones en donde la basicidad superficial es importante, por ejemplo: En la producción de biodiesel a escala de laboratorio (Ahsan, 1992). Es uno de los soportes más económicos a nivel industrial, debido a que es uno de los materiales más abundantes que se encuentran en la corteza terrestre, formando los tipos de roca como la piedra caliza y la tiza (L'Vov, 1997). Reportes muestran que es utilizado como soporte de gran cantidad de metales de transición tales como: Ru, Pt, Pd entre otros, durante la síntesis de catalizadores (Albers et al., 2011; Chandrasekhar et al., 2004; Dwiatmoko et al., 2019). Ejemplo puntual de su uso es el catalizador comercial Lindlar el cual tiene CaCO<sub>3</sub>.

- ***Carbón Activado***

El carbón activado es un material poroso, normalmente de origen biológico u obtenido a partir de carbones minerales. Es posible fabricarlo mediante dos caminos: (a) por activación química con agentes oxidantes tales como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o ZnCl<sub>2</sub> (Solum et al., 1995) o (b) por activación térmica, donde se trata la materia prima a temperaturas entre 800-1100°C (Zhang et al., 2010). Es importante resaltar estos procesos de síntesis ya que la estructura porosa y el área específica dependen del precursor, del agente de activación y las condiciones del proceso de activación. Este material ha sido utilizado ampliamente en catálisis heterogénea, ya que cumple con la mayoría de las propiedades deseables, tales como gran estabilidad, porosidad adecuada, superficie química y propiedades mecánicas (Francisco, 1998), así como una amplia variedad de formas físicas (**Figura 2.9**) necesarias para un soporte adecuado (Auer et al., 1998).

Por otra parte, el uso de carbón activado como soporte de catalizador presenta ventajas únicas como la posibilidad de adaptar la estructura porosa (Figueiredo et al., 1999), adicionalmente permite una dispersión y mejor estabilización de las partículas metálicas, permitiendo mayor acceso a las partículas activas metálicas (Auer et al., 1998). Gran variedad de especies metálicas han sido soportadas en carbón activado tales como: Mn (Tang et al., 2009), Pd (Korovchenko et al., 2007;

Lederhos et al., 2013; Lederhos et al., 2010; Lederhos et al., 2005; Lederhos et al., 2011), Pt (Aksoylu et al., 2001), Co (Shukla et al., 2010).



**Figura 2.9.** Estructura interna y Superficial del Carbón Activado a) Superficie Química, b) Estructura Interna.

#### 2.4. Hidrogenación Selectiva de Alquinos Terminales

Esta tesis está dirigida al diseño de catalizadores que sean activos y altamente selectivos durante la hidrogenación selectiva de alquinos. Como punto de partida, se evaluará la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos terminales de cadena lineal relativamente larga: **1-Heptino** ( $C_7$ ) y **1-Pentino** ( $C_5$ ). Actualmente, existe relativamente poca información sobre hidrogenación selectiva de alquinos de cadenas largas (García et al., 2011; Tew et al., 2011); 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 (Bond, 2005). El conocimiento del comportamiento catalítico de alquinos terminales de mayor masa molecular en los sistemas de hidrogenación selectiva nos permitirá entender el comportamiento de dichos sistemas. Además, estos sustratos pueden utilizarse y estudiarse en sistemas de hidrogenación selectiva más complejos como lo son la purificación de alquenos en presencia de alquinos. En esta sección se hará un recorrido bibliográfico acerca de la hidrogenación de alquinos terminales puros.

La reacción de hidrogenación de: **1-Heptino** ( $C_7$ ) y **1-Pentino** ( $C_5$ ), básicamente, puede esquematizarse como se muestra en la **Figura 2.10**.

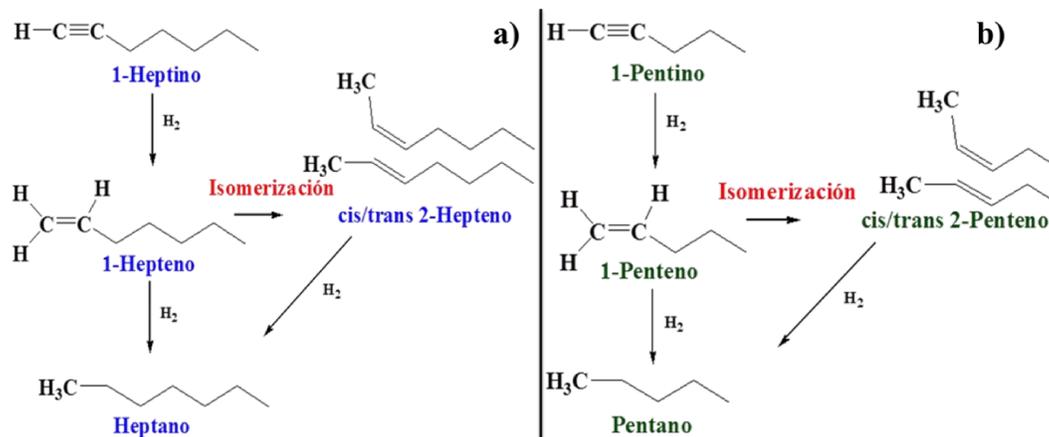


Figura 2.10. Hidrogenación de (a) 1-Heptino y (b) 1-Pentino.

Los productos de interés de la hidrogenación selectiva de alquinos terminales  $C_7$  y  $C_5$  son sus alquenos correspondientes: 1-Hepteno y 1-Penteno, respectivamente. Como se observó en la **Sección 2.2**, el 1-Hepteno y 1-Penteno pueden utilizarse como materia prima de varios procesos, con grandes aplicaciones en la industria y son los productos de interés. Adicionalmente, en esta reacción se pueden obtener subproductos indeseables como los productos de isomerización y el producto saturado: el alcano, por hidrogenación total.

En el grupo de trabajo se han estudiado varias reacciones de semi-hidrogenación de alquinos usando diferentes tipos de catalizadores, modificando las fases activas metálicas, usando complejos de metales de transición soportados y no soportados (Lederhos et al., 2013; Lederhos et al., 2010; Lederhos et al., 2005). Carrara y col. (Carrara et al., 2018) usaron catalizadores mono y bimetalicos de paladio, rutenio y níquel los cuales fueron soportados en carbón activado (C), estos fueron evaluados en la reacción de semi-hidrogenación de 1-Heptino y comparados con el catalizador comercial de Lindlar. Se estudió el efecto sobre la actividad y selectividad, de la sal metálica usada como precursor y tipo de metal soportado durante la reacción de hidrogenación. Los catalizadores se sintetizaron con baja carga de metal sobre el catalizador final ( $0,4\% \text{ m/m}$ ) mediante la técnica de humedad incipiente. Las partículas de Pd, Ru y Ni se depositaron utilizando soluciones acuosas de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RuCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$ , como sales precursoras. En este trabajo se observó que el catalizador de  $\text{NiCl}/\text{C}$  fue el más activo y selectivo cuando el precursor metálico usado es el cloruro metálico; mientras que  $\text{PdN}/\text{C}$ , en el cual se empleó  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  como precursor, fue más activo y selectivo comparado con  $\text{PdCl}/\text{C}$ , sintetizado a partir de  $\text{PdCl}_2$ .

Lederhos y col. (Lederhos et al., 2011) estudiaron tungsteno como fase activa, se sintetizaron catalizadores monometálicos de W, Pd y bimetálicos PdW y WPd. Estos se prepararon usando  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$  como precursores mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente e impregnación sucesiva para los catalizadores bimetálicos, variando el orden de impregnación para estos últimos. Las fases activas fueron depositadas en  $\gamma$ -alúmina (Al) como soporte con carga de 2,4%  $\text{m/m}$  W y 0,4%  $\text{m/m}$  Pd sobre los catalizadores finales. Los estudios de caracterización revelan características importantes en los catalizadores bimetálicos: Presencia de especies de  $\text{WO}_x$  en la superficie que son menos deficientes en electrones que el W monometálico y podrían formarse mediante una transferencia electrónica del Pd al W. Los resultados de las evaluaciones catalíticas muestran que el catalizador monometálico (W/Al) es más activo (con una conversión de 1-heptino del 35 %) pero menos selectivo ( $S \approx 60 \%$ ) que Pd/Al. Mientras que la adición de un segundo metal PdW o WPd mejora enormemente la actividad (conversiones  $\geq 90 \%$ ) y selectividad ( $S \approx 90 \%$ ) hacia la producción de 1-hepteno, respecto de los catalizadores monometálicos. Todos los catalizadores bimetálicos tuvieron mayor o similar actividad y selectividad que el catalizador comercial de Lindlar. En cuanto al orden de impregnación se observó que el bimetálico WPd en donde primero se impregno W y posteriormente Pd es mucho más activo y selectivo en comparación con PdW.

En otra investigación del grupo, Lederhos y col. (Lederhos et al., 2006) estudiaron el efecto de la temperatura de reducción de los catalizadores y de la temperatura de reacción. La reacción en estudio fue la hidrogenación de 1-heptino para obtener 1-hepteno, la misma se llevó a cabo a 150 kPa, y dos temperaturas de reacción 283 y 303 K. Los catalizadores usados fueron Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ru/C sintetizados a partir de  $\text{RuCl}_3$  a una concentración de 5%  $\text{m/m}$ ; el catalizador de Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se redujo con flujo de  $\text{H}_2$  previamente a 373 K y 573 K, mientras que Ru/C solo se trató a 573 K. Los catalizadores se caracterizaron por técnicas como: quimisorción con hidrógeno, TPR y XPS. La dispersión de Ru después del tratamiento en hidrógeno a la temperatura más alta es similar para ambos catalizadores. Las especies de Ru están presente como  $\text{Ru}^0$  en Ru/C, mientras que  $\text{Ru}^0$  y  $\text{Ru}^{n+}$  deficientes en electrones están presentes en la superficie de los catalizadores después del tratamiento con  $\text{H}_2$  a las dos temperaturas utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte. El mejor comportamiento catalítico se observó para el catalizador reducido a la temperatura más alta (573 K) y usando 303 K para la temperatura de reacción. Los valores de conversión fueron de 70 % y 50 % para Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ru/C, respectivamente, con selectividad  $\geq 90 \%$ .

Diferentes catalizadores usando complejos de metales de transición soportados y no soportados han sido estudiados y aun se continúan trabajando en el grupo de trabajo. Uno de los complejos sintetizados fue el de paladio (II) con ligandos tridecilamina (TDA) y cloruro:  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2]$  (Quiroga et al., 2007). El complejo fue evaluado en fase homogénea o heterogénea (soportado sobre  $\gamma$ -alúmina o diferentes soportes de carbón activado) en la reacción de hidrogenación de 1-heptino y comparado con el clásico catalizador de Lindlar. El compuesto complejo fue sintetizado 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  $\text{TDA}/\text{PdCl}_2 = 2$ , a 353 K en atmósfera de argón. Luego de purificado, se ancló siguiendo la técnica de humedad incipiente sobre los diferentes soportes, a una concentración de Pd del 0,3 %  $\text{m}/\text{m}$  en los catalizadores finales. Los resultados de XPS indicaron que el complejo de paladio tanto soportado como no, es tetra-coordinado. 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, el catalizador heterogéneo (complejo de paladio en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) fue más activo y selectivo (X= 65 % y Selectividad S= 95 %) que el Lindlar (X= 43 % S= 90 %) y que el complejo no soportado (X= 55 % S= 97 %). 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 (Liprandi et al., 2009).

En otro trabajo (Liprandi et al., 2006) se sintetizó un complejo de Rh(I) con ligandos hexilamina (HA) y cloruro (relación molar  $\text{HA}/\text{RhCl}_3=6$ ) soportado sobre alúmina y comparado con el mismo complejo no soportado, dichos complejos además fueron cotejados con el comportamiento del clásico de Lindlar. La reacción de semi-hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno fue llevada a cabo en las condiciones óptimas encontradas (L'Argentière et al., 2002). El complejo sintetizado por el grupo, presentó una buena selectividad al correspondiente alqueno (S= 90 %) y un mejor rendimiento (X = 60%) que el propio Lindlar (X= 45%, S= 58%), a iguales condiciones operativas. El complejo soportado obtuvo mejores resultados que el utilizado en condiciones homogéneas. También se estudió la reutilización del complejo soportado, lo que arrojó la posibilidad de ser usado al menos tres veces.

Otros autores han aportado, estos últimos años, en la búsqueda de estrategias para la síntesis de catalizadores que mejoren la performance durante la hidrogenación de alquinos. También han

evaluado condiciones operativas, entre otras que permitan obtener mejores resultados de actividad y selectividad hacia el producto deseado.

Karakhanov y col. (Karakhanov et al., 2019) sinterizaron catalizadores de Pd, basados en frameworks aromáticos porosos mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki y posterior modificación con grupos amino. Los catalizadores se caracterizaron por varias técnicas como: IR, RMN en estado sólido, adsorción de N<sub>2</sub>, TEM, y XPS y se evaluaron en hidrogenación de varios alquinos terminales. Los resultados demuestran que los grupos amino dentro del framework interactúan con las nanopartículas de paladio y aumentan la selectividad al alqueno. Pd-PAF-20 (4,7 % Pd) obtuvo una selectividad del 95 % con un 65 % de conversión total para la hidrogenación del fenilacetileno. Mientras que para los catalizadores de Pd/Carbón Activado se obtuvo 88 % de selectividad con una conversión del 85 % durante la hidrogenación del mismo sustrato.

Murugesan y col. (Murugesan et al., 2019) reportaron el uso de monosacáridos para la síntesis de nanopartículas de níquel, como catalizadores para la hidrogenación selectiva de fenilacetileno. En este caso inmovilizaron fructosa y Ni(OAc)<sub>2</sub> sobre sílice, luego realizaron un proceso de pirolisis en atmósfera inerte produciendo láminas de grafito encapsulando las partículas de Ni con tamaño y distribución uniformes. Los catalizadores estables y reutilizables permitieron la semi-hidrogenación estereo y quimioselectiva de alquinos funcionalizados. Con los catalizadores sintetizados, los autores hidrogenaron el fenilacetileno produciendo 97% de estireno y 3% de etil-benceno a una presión de 10 Bar y 353 K.

Vilé y col. (Vilé et al., 2014) sintetizaron catalizadores de CeO<sub>2</sub> soportados en TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> con diferentes cargas metálicas de Ce, los mismos se prepararon mediante impregnación húmeda. Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la hidrogenación trifásica de alquinos en condiciones de flujo continuo a temperaturas entre 293–413 K y presión entre 1–90 Bar. Los resultados revelaron buena estereo y quimioselectividad de los catalizadores de cerio, superando la selectividad del catalizador de Lindlar. Además, emplean el óxido activo para la producción de compuestos olefínicos. Los autores reportan para alquinos terminales tales como: 1-pentino y 1-heptino conversiones 55 y 90 %, respectivamente, con 100 % de selectividad al alqueno correspondiente.

Wang y col. (Wang et al., 2016) evaluaron catalizadores bimetálicos de Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes proporciones molares de Cu/Pd y Zn/Pd en la reacción de semi-hidrogenación de

fenilacetileno a estireno. Las propiedades de los catalizadores se caracterizaron por: ICP-OES, quimisorción de CO, HRTEM y XPS. Se observó que los bimetálicos de Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, generaron una interacción donde prevalecieron los efectos geométricos. Mientras que para los catalizadores de Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observaron efectos tanto geométricos como electrónicos. Los autores observaron que la actividad y la selectividad de los catalizadores bimetálicos se puede ajustar variando las relaciones molares Cu/Pd y Zn/Pd, que tienen relación directa con los efectos geométricos y electrónicos de los catalizadores cuando se sintetizan. Entre todos los catalizadores preparados por los autores, el bimetálico de Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una relación molar de Zn/Pd= 6 mostró la mejor selectividad hacia el estireno, siendo de 86,3% para una conversión total de fenilacetileno de 99,5 %.

Boronoev y col. (Boronoev et al., 2016) sintetizaron nanopartículas de Pd y dendrímeros de poli(propilenoimina) (PPI) que fueron inmovilizados en un soporte mesoporoso sintetizado. Las características catalíticas las evaluaron en la hidrogenación de 1-octino, 4-octino y 1-hexino usando n-hexano como solvente, en un reactor Batch a T= 80 °C y P = 1MPa. Esta nueva síntesis permitió obtener una alta selectividad hacia los alquenos correspondientes (hasta 99%). Algunos catalizadores pudieron ser reciclados sin pérdida de actividad.

Tew y col. (Tew et al., 2011) estudiaron el efecto del tamaño de partícula en la actividad y la selectividad durante la hidrogenación parcial de 1-pentino con nanopartículas de paladio sobre diferentes soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>). Los autores observaron que los catalizadores con las partículas más grandes son intrínsecamente más selectivos, debido a la fuerza de unión más débil de 1-pentino, lo que permite una rápida desorción. La técnica de caracterización XANES reveló la formación de una fase similar a un carburo cuando el catalizador se expone al alquino, independientemente del tamaño de partícula. La fase formada impidió la formación de hidruros, la superficie de carburo de paladio fue responsable de la alta selectividad, para conversión por debajo del 95% debido a que a bajas concentraciones de 1-pentino se observan reacciones indeseables y, por lo tanto, disminuye la selectividad.

Teschner y col. (Teschner et al., 2006) han realizado importantes investigaciones acerca de la semihidrogenación de alquinos, como el 1-pentino, y sobre qué sitio activo 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  $H_2/C_5$  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) el cambio de la selectividad y el efecto sobre actividad el cual está relacionado con la retención de carbón sobre el catalizador. En este estudio se propuso el rol del carbón disuelto y la fase superficial Pd-C que impide la interacción con el hidrógeno disuelto del bulk en la reacción de hidrogenación.

## 2.5. Purificación de Corrientes Olefínicas

Entender el comportamiento de los catalizadores durante la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos puros, permitirá estudiar y aplicar este tipo de procesos en reacciones más complejas. Específicamente en reacciones de hidrogenación en donde se encuentren los alquinos como una impureza en mezclas o en corrientes de alquenos. Este tipo de reacciones ha tenido siempre un valor importante, desde el aspecto económico, académico y principalmente industrial.

El estudio de las reacciones de purificación de alquenos con presencia de alquinos como impureza, han tenido un crecimiento importante desde hace muchos años. El ejemplo puntual que se ha estado describiendo a lo largo de la tesis es la hidrogenación selectiva de acetileno (baja masa molecular) presente en corrientes de etileno o eteno, las cuales se generan en la industria petroquímica. Como se evidenció en secciones anteriores el etileno es un producto de suma importancia mundial; es un producto que se genera en países como Argentina donde se encuentran presentes grandes reservas de crudo, y se procesa éste para obtener diferentes materias primas de importancia. Varios catalizadores han sido estudiados e investigados como por ejemplo: NiO/Au (Nikolaev et al., 2012), CuPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (McCue et al., 2016), Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Silva & Rossi, 2014), Au-Pd/SiO<sub>2</sub> (Zhang et al., 2014); pero dado los resultados contradictorios que se han publicado en los últimos años, algunos autores indican que aún quedan muchos interrogantes respecto a varios factores de los catalizadores (tamaño de partícula, influencia del soporte, desactivación, fase activas, etc) sobre la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación de acetileno en corrientes de etileno; por ello no han sido completamente explotados por la industria petroquímica.

Actualmente, varias olefinas de mayor masa molecular pueden estudiarse y valorizarse por medio de hidrogenación catalítica selectiva cuando están presentes en corrientes o mezclas con alquinos

como impurezas. Comparada con la purificación de etileno, existe menos información y menor bibliografía. Ejemplos puntuales de purificación de alquenos en corrientes olefínicas de media a elevada cadena de átomos de C son: reacciones de hidrogenaciones de mezclas propino/propeno (McCue et al., 2016), fenilacetileno/estireno (Murugesan et al., 2019), mezcla C<sub>4</sub> vinil acetileno (Howeizi et al., 2019; Insorn & Kitiyanan, 2015) y 1-penteno/1-pentino (Canning et al., 2006; Garcia et al., 2011). Este tipo de reacciones pueden tomarse como referencia para procesos de química fina o farmacéutica; cuando se hidrogenan selectivamente moléculas multifuncionales con triples y dobles enlaces presentes.

Por estas razones, esta tesis se enfatizó en el estudio de la hidrogenación selectiva de corriente olefínica con alquinos como impurezas, específicamente de una mezcla **1-penteno/1-pentino**, en la cual el alquino se encuentra en menor proporción. Los productos obtenidos tienen varias aplicaciones industriales como se vio en **Tabla 2.1**. No hay muchas referencias bibliográficas sobre la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores utilizados y sintetizados para esta reacción; tales como el estado geométrico y electrónico del metal o la selectividad hacia la producción del alqueno correspondiente. La reacción de purificación de corriente olefínica: **1-penteno/1-pentino (C<sub>5</sub>)**, básicamente, puede esquematizarse como se muestra en la **Figura 2.11**. En el grupo de trabajo no hay estudios previos acerca de estas reacciones de hidrogenación de mezclas alquino/alqueno, por lo que se consideró un gran desafío avanzar con dichos conocimientos, además de ser una reacción de gran importancia industrial en la manufactura del país, que aporten al desarrollo de nuevas técnicas y aporten a la exportación de productos.

A continuación se presentan algunos trabajos investigativos, relacionados con la purificación de alquenos y reacciones de hidrogenación selectiva en donde se encuentren alquinos y alquenos presentes. La mayor parte de la literatura hasta el momento se ha enfatizado en la síntesis y empleo de diferentes catalizadores para la reacción de purificación de alquenos como eteno, propeno, dienos entre otros (McCue et al., 2017; Pei et al., 2015).

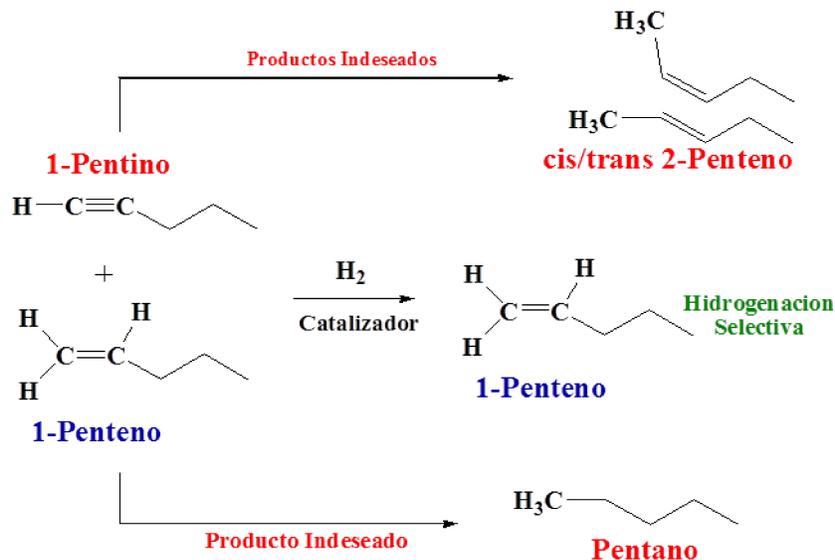


Figura 2.11. Reacción de hidrogenación de corriente 1-pentino/1-pentino.

Los trabajos de Segura y col. (Segura et al., 2007) muestran que la hidrogenación de una mezcla puede comportarse de manera diferente según el catalizador a estudiar. Estos autores han utilizado simulaciones de la teoría funcional de la densidad (DFT) para encontrar un carácter altamente selectivo en nanopartículas de oro en la hidrogenación de enlaces triples en mezclas. Este comportamiento se atribuye a la mejor adsorción del enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  en los bordes de las nanopartículas de Au en comparación con el enlace  $\text{C}=\text{C}$ . Debido a que las barreras para la hidrogenación de los enlaces triples y dobles en el Au son comparables, la selectividad está determinada por la energía de enlace de los reactivos. La situación es menos favorable sobre el paladio, porque los dos enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$  se adsorben en la superficie de Pd. El resultado de las simulaciones se demostró experimentalmente en mezclas con propino y propileno sobre un catalizador de  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ , donde se alcanzaron selectividades de  $\text{C}_3\text{H}_6$  de hasta el 95%. Este descubrimiento abre un nuevo camino para la hidrogenación quimioselectiva de moléculas que contienen grupos  $-\text{ino}$  y  $-\text{eno}$  sobre oro, aplicados en operaciones petroquímicas y en la industria de química fina.

Por otro lado las investigaciones de Lopez y Vargas-Fuentes (Lopez & Vargas-Fuentes, 2012) compararon resultados experimentales de varios autores con el trabajo teórico basado en la teoría funcional de la densidad (DFT) de varios catalizadores, esto con el fin de realizar procesos de hidrogenación selectiva que podrían ser aplicables a moléculas más complejas, como las derivadas de la biomasa. Los autores se concentraron en el papel de los metales secundarios empleados como promotores o bimetálicos. Ilustraron cómo se comportan los catalizadores en condiciones de

reacción típicas y la manera en que éstas pueden afectar la estabilidad del catalizador. De hecho, se requieren tres características para obtener una elevada selectividad en la hidrogenación de mezclas de alqueno/alquino: (i) separación termodinámica de los reactivos, (ii) evitar las fases de hidruro y (iii) eliminación de las vías de oligomerización.

McCue y col. (Liu et al., 2018; McCue et al., 2017; McCue et al., 2015) han estudiado diferentes catalizadores en reacciones de hidrogenación de mezclas de acetileno/etileno, propino/propeno (McCue et al., 2016). Dicho grupo de investigación sintetizó catalizadores de sulfuro de paladio Pd<sub>4</sub>S el cual es un catalizador altamente selectivo a presión atmosférica, durante la reacción de hidrogenación de alquinos. Además, sus trabajos demuestran que el catalizador de Pd<sub>4</sub>S puede mantener una alta selectividad a elevadas presiones, las cuales son requeridas en la industria. Por ejemplo, en una corriente de acetileno/etileno, lograron obtener una conversión de acetileno del 100 % con una selectividad al etileno del 80% a una presión de H<sub>2</sub> de 18 Bar y 523 K. De manera similar, se obtuvo una selectividad de casi el 85% en corrientes de mezcla de C<sub>3</sub> que contenían metil-acetileno, propadieno, propileno y propano a una presión de 18 Bar. En este estudio se usó una baja carga de Pd (0,1% en masa) estimando un valor de TOF de 27 s<sup>-1</sup>. La alta selectividad se relacionó con la estructura cristalina de Pd<sub>4</sub>S y la disposición espacial que favorece a los átomos de Pd actuar de manera aislada uno del otro.

En otro trabajo, McCue y col. (McCue et al., 2016) seleccionaron una serie de catalizadores a base de cobre con diferentes proporciones atómicas de Cu:Pd para la hidrogenación selectiva de mezcla de C<sub>3</sub> conteniendo propino, propadieno, propeno usando CO como modificador de la superficie. En este estudio, se considera el propadieno como impureza, dado que en la mayoría de los estudios bibliográficos no lo consideran. Bajo tales condiciones y a T = 383 K, P = 1 atm, se logró una elevada selectividad a propeno de alrededor del 90% con una conversión propino > 99%. La opción de operar a una temperatura baja, en ausencia de CO, hace que el catalizador 50-Cu:Pd sea una interesante opción en la industria. En la práctica, los reactores de hidrogenación en cortes C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> requieren una alimentación continua de CO para mejorar la selectividad de los alquenos con catalizadores de Pd soportados. García-Mota y col. (García-Mota et al., 2010) estudiaron el impacto del CO en la formación de las fases de carburo e hidruro para entender la relación catalítica estructura-performance en condiciones de proceso realistas. Para este propósito, se evaluó un catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% m/m) y con estudios DFT en Pd (1 1 1) se comparó la influencia de: (i) el alquino (etino y propino), (ii) la relación hidrógeno:alquino (1 a 10), (iii) la relación monóxido de carbono:hidrógeno (0–0,2), y (iv) el tratamiento previo del catalizador. Los estudios se realizaron en

un reactor de lecho fijo en flujo continuo a presión atmosférica. En ausencia de CO, cambios sutiles en la relación hidrógeno:alquino generan productos no deseados. El CO permite un control externo del estado del catalizador al suprimir la formación de las fases de hidruro subsuperficial y de carburo, estabilizando así un alto rendimiento al alqueno en un amplio rango de relaciones hidrógeno:alquino.

Murugesan y col. (Murugesan et al., 2019) estudiaron la eliminación de fenilacetileno para la valorización de olefinas. Estos autores usaron fructosa (monosacárido) para la preparación controlada de nanopartículas de Ni monodispersas estables encapsuladas en grafito, por medio de la inmovilización y pirólisis de la fructosa con el acetato de níquel sobre sílice como catalizadores. Usando Ni-fructosa @ SiO<sub>2</sub>-800, se hidrogenaron 0,5 mmol de fenilacetileno (5%) en presencia de 9,5 mmol de estireno (95%) a 353 K con 10 Bar de H<sub>2</sub>. Bajo estas condiciones de reacción, el fenilacetileno se convirtió completamente para producir 97% de estireno y solo se obtuvo el 3% de etilbenceno.

Jackson y col. (Jackson et al., 2001; Teschner et al., 2006) han estudiado reacciones de hidrogenación de 1-pentino C<sub>5</sub> y mezcla alqueno/alquino C<sub>5</sub> (Canning et al., 2006; Hamilton et al., 2002). Sus investigaciones se enfocaron sistemáticamente en la hidrogenación selectiva de los alquinos de mayor masa molecular, su efecto en la cinética y en el mecanismo de la reacción. Ellos determinaron que es difícil predecir los patrones de comportamiento sobre la hidrogenación de 1-pentino, debido a que los resultados no se pueden explicar por una interpretación clásica (hidrogenación de acetileno). En otro trabajo, estudiaron las reacciones de competencia entre alquinos sobre un catalizador de paladio/carbono. Las reacciones de hidrogenación fueron 1-pentino, fenil acetileno, 2-pentino y 1-fenil-1-propino. Los resultados mostraron que en general, la reacción competitiva resulta en una reducción de ambos alquinos. Sin embargo, la mezcla 1-pentino/2-pentino reveló una mejora en la velocidad de reacción para ambos alquinos. Se cree que esto se debe a una mayor transferencia de hidrógeno en la superficie. Los alquinos terminales se redujeron a una velocidad de reacción mayor que los alquinos internos.

Otro estudio de Jackson y Shaw (Jackson & Shaw, 1996) evalúa un catalizador de paladio sobre carbón activado durante la reacción de hidrogenación de una mezcla de fenilacetileno y estireno. Inicialmente se investigó la cinética de reacción y las energías de activación fueron obtenidas para la hidrogenación de cada sustrato individual, encontrándose que ambas reacciones eran de orden cero con respecto al alquino o alqueno. Sin embargo, el orden de reacción del fenilacetileno cambia

de orden cero a primer orden a aproximadamente 60% de conversión; lo que se atribuye al efecto de la adsorción de estireno y no a la concentración de fenilacetileno. En el caso de la hidrogenación competitiva entre el alqueno y el alquino dio como resultado una velocidad de hidrogenación más reducida para ambas especies. Esta velocidad se cree que se reduce, debido a una disminución en la cantidad de hidrógeno en la superficie, así como por una alteración en el enlace del fenilacetileno. No se puede descartar la posibilidad de la co-adsorción del alqueno y por lo tanto que se genere un cambio en la energía de adsorción superficial que sea responsable de la reducción de la actividad del catalizador. Este comportamiento indica que no solo se modifica la fuerza de adsorción del alquino por presencia del alqueno, sino que también se modificó la adsorción de alqueno, de tal manera que aumentara su retención por el catalizador.

Como se mostró a lo largo de esta sección de y como se menciona en los objetivos planteados, la finalidad de la presente Tesis Doctoral es estudiar la hidrogenación selectiva de alquinos en corrientes de alquenos u olefinas. En este caso, las mezclas en donde se encuentran alquinos de mayor masa molecular las cuales tienen un menor estudio bibliográfico. En este contexto se pretende preparar catalizadores de baja carga metálica, que sean activos y selectivos en este tipo de reacciones de hidrogenación más complejas, como lo son las mezclas de alqueno/alquino. Además, se pretende implementar condiciones suaves de presión y temperatura.

## 2.6. Referencias Bibliográficas

- Ahsan, T. 1992. The surface properties of pure and modified precipitated calcium carbonate by adsorption of nitrogen and water vapor. *Colloids and Surfaces*, 64(2): 167-176.
- Aksoylu, A. E., Madalena, M., Freitas, A., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. 2001. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon*, 39(2): 175-185.
- Al-Ammar, A. S., & Webb, G. 1978. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part 1.— Adsorption of [14C]acetylene and [14C]ethylene on silica supported rhodium, iridium and palladium and alumina supported palladium. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74(0): 195-205.
- Al-Herz, M., Simmons, M. J. H., & Wood, J. 2012. Selective Hydrogenation of 1-Heptyne in a Mini Trickle Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26): 8815-8825.
- Albers, P., Burmeister, R., Seibold, K., Prescher, G., Parker, S. F., & Ross, D. K. 1999. Investigations of Palladium Catalysts on Different Carbon Supports. *Journal of Catalysis*, 181(1): 145-154.

- Albers, P. W., Möbus, K., Frost, C. D., & Parker, S. F. 2011. Characterization of  $\beta$ -Palladium Hydride Formation in the Lindlar Catalyst and in Carbon-Supported Palladium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50): 24485-24493.
- Alsalahi, W., & Trzeciak, A. M. 2016. Comparison of “on water” and solventless procedures in the rhodium-catalyzed hydroformylation of diolefins, alkynes, and unsaturated alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423: 41-48.
- Anderson, J. A., Mellor, J., & Wells, R. P. K. 2009. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb. *Journal of Catalysis*, 261(2): 208-216.
- Armor, J. N. 2011. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, 163(1): 3-9.
- Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., & Tacke, T. 1998. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173(2): 259-271.
- Augustyn, W. G., McCrindle, R. I., & Coville, N. J. 2010. The selective hydrogenation of acetylene on palladium-carbon nanostructured catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 388(1): 1-6.
- Bond, G. 2005. Hydrogenation of Alkynes, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*: 395-435. Boston, MA: Springer US.
- Bond, G. 1995. Chapter 11 Catalytic hydrogenation and dehydrogenation. In V. Ponec, & G. C. Bond (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 95: 477-539: Elsevier.
- Boronoev, M. P., Zolotukhina, A. V., Ignatyeva, V. I., Terenina, M. V., Maximov, A. L., & Karakhanov, E. A. 2016. Palladium Catalysts Based on Mesoporous Organic Materials in Semihydrogenation of Alkynes. *Macromolecular Symposia*, 363(1): 57-63.
- Canning, A. S., Jackson, S. D., Monaghan, A., & Wright, T. 2006. C-5 alkene hydrogenation: Effect of competitive reactions on activity and selectivity. *Catalysis Today*, 116(1): 22-29.
- Cao, Y., Sui, Z., Zhu, Y., Zhou, X., & Chen, D. 2017. Selective Hydrogenation of Acetylene over Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Promotional Effect of Indium and Composition-Dependent Performance. *ACS Catalysis*, 7(11): 7835-7846.
- Cárdenas-Lizana, F., Hao, Y., Crespo-Quesada, M., Yuranov, I., Wang, X., Keane, M. A., & Kiwi-Minsker, L. 2013. Selective Gas Phase Hydrogenation of p-Chloronitrobenzene over Pd Catalysts: Role of the Support. *ACS Catalysis*, 3(6): 1386-1396.
- Carrara, N., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Almansa, M. C., Gutierrez, L., Miranda, C., Quiroga, M. E., & Lederhos, C. R. 2018. High-Active Metallic-Activated Carbon Catalysts for Selective Hydrogenation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018: 11.
- Chan, C. W. A., Tam, K. Y., Cookson, J., Bishop, P., & Tsang, S. C. 2011. Palladium with interstitial carbon atoms as a catalyst for ultraselective hydrogenation in the liquid phase. *Catalysis Science & Technology*, 1(9): 1584-1592.
- Chandrasekhar, S., Narsihmulu, C., Chandrashekar, G., & Shyamsunder, T. 2004. 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 Letters*, 45(11): 2421-2423.

- 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., & Trauthwein, H. 2005. New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. *Applied Catalysis A: General*, 280(1): 17-46.
- Chen, S. L., Zhang, H. L., Hu, J., Contescu, C., & Schwarz, J. A. 1991. Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts. *Applied Catalysis*, 73(2): 289-312.
- Chen, Z., Chen, J., & Li, Y. 2017. Metal-organic-framework-based catalysts for hydrogenation reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(7): 1108-1126.
- Chinchilla, R., & Nájera, C. 2014. Chemicals from Alkynes with Palladium Catalysts. *Chemical Reviews*, 114(3): 1783-1826.
- Crespo-Quesada, M., Cárdenas-Lizana, F., Dessimoz, A.-L., & Kiwi-Minsker, L. 2012. Modern Trends in Catalyst and Process Design for Alkyne Hydrogenations. *ACS Catalysis*, 2(8): 1773-1786.
- Crespo-Quesada, M., Yarulin, A., Jin, M., Xia, Y., & Kiwi-Minsker, L. 2011. Structure Sensitivity of Alkynol Hydrogenation on Shape- and Size-Controlled Palladium Nanocrystals: Which Sites Are Most Active and Selective? *Journal of the American Chemical Society*, 133(32): 12787-12794.
- De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. 2016. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, 9(11): 3314-3347.
- Delgado, J. A., Benkirane, O., Claver, C., Curulla-Ferré, D., & Godard, C. 2017. Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches. *Dalton Transactions*, 46(37): 12381-12403.
- Dobrovolná, Z., Kačer, P., & Červený, L. 1998. Competitive hydrogenation in alkene-alkyne-diene systems with palladium and platinum catalysts. This work is a part of the Selective Catalytic Hydrogenation and Transfer Hydrogenation project GA CR 104/96/1445.1. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 130(3): 279-284.
- Domingo Liprandi, E. C., Cecilia Lederhos, Juan Badano, Mónica Quiroga. 2012. Terminal and Non Terminal Alkynes Partial Hydrogenation Catalyzed by Some d8 Transition Metal Complexes in Homogeneous and Heterogeneous Systems. In IntechOpen (Ed.), *Hydrogenation*: Iyad Karamé.
- Dwiatmoko, A. A., Seo, J., Choi, J.-W., Suh, D. J., Jae, J., & Ha, J.-M. 2019. Improved activity of a CaCO<sub>3</sub>-supported Ru catalyst for the hydrodeoxygenation of eugenol as a model lignin-derived phenolic compound. *Catalysis Communications*, 127: 45-50.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfão, J. J. M. 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9): 1379-1389.
- Francisco, R.-r. 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3): 159-175.
- García-Mota, M., Bridier, B., Pérez-Ramírez, J., & López, N. 2010. Interplay between carbon monoxide, hydrides, and carbides in selective alkyne hydrogenation on palladium. *Journal of Catalysis*, 273(2): 92-102.

- Garcia, P. E., Lynch, A. S., Monaghan, A., & Jackson, S. D. 2011. Using modifiers to specify stereochemistry and enhance selectivity and activity in palladium-catalysed, liquid phase hydrogenation of alkynes. *Catalysis Today*, 164(1): 548-551.
- Gulyaeva, Y. K., Kaichev, V. V., Zaikovskii, V. I., Kovalyov, E. V., Suknev, A. P., & Bal'zhinimaev, B. S. 2015. Selective hydrogenation of acetylene over novel Pd/fiberglass catalysts. *Catalysis Today*, 245(Supplement C): 139-146.
- Hamilton, C. A., Jackson, S. D., Kelly, G. J., Spence, R., & de Bruin, D. 2002. Competitive reactions in alkyne hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 237(1): 201-209.
- Heijden, H. H. H. P. P. M. V. D. 2004. Copolymers of ethylene and 1-heptene. USA.
- Howeizi, J., Taghvaei-Ganjali, S., Malekzadeh, M., Motiee, F., & Sahebdehfar, S. 2019. Effect of preparation parameters on properties and performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in saturation of olefins. *Research on Chemical Intermediates*, 45(5): 3165-3181.
- Ibhadon AO, K. S. 2018. The Reduction of Alkynes Over Pd-Based Catalyst Materials- A Pathway to Chemical Synthesis. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 9(2): 376.
- Insorn, P., & Kitiyanan, B. 2015. Selective hydrogenation of mixed C<sub>4</sub> containing high vinyl acetylene by Mn-Pd, Ni-Pd and Ag-Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 256: 223-230.
- Jackson, S. D., Hamilton, C. A., Kelly, G. J., & de Bruin, D. 2001. The Hydrogenation of c-5 Alkynes over Palladium Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 73(1): 77-82.
- Jackson, S. D., & Shaw, L. A. 1996. The liquid-phase hydrogenation of phenyl acetylene and styrene on a palladium/carbon catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 134(1): 91-99.
- John, C. S., Tada, A., & Kennedy, L. V. F. 1978. Role of Brønsted acid centres for alkene double bond migration over alumina at temperatures above 450 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74(0): 498-505.
- Jun, J.-W., Kim, T.-W., Il Hong, S., Kim, J.-W., Jung, S. H., & Kim, C.-U. 2018. Selective and stable production of ethylene from propylene over surface-modified ZSM-5 zeolites. *Catalysis Today*, 303: 86-92.
- Karakhanov, E., Maximov, A., Terenina, M., Vinokurov, V., Kulikov, L., Makeeva, D., & Glotov, A. 2019. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks. *Catalysis Today*.
- Kittisakmontree, P., Yoshida, H., Fujita, S.-i., Arai, M., & Panpranot, J. 2015. The effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the characteristics of Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, 58: 70-75.
- Korovchenko, P., Donze, C., Gallezot, P., & Besson, M. 2007. Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids. *Catalysis Today*, 121(1-2): 13-21.
- L'Vov, B. V. 1997. Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. *Thermochimica Acta*, 303(2): 161-170.

- L. Guzzi, Á. M., D. Teschner. 2013. Hydrogenation Reactions: Concepts and Practice, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, Vol. 7: 37: Elsevier Ltd.
- L'Argentière, P. C., Cagnola, E. A., Quiroga, M. E., & Liprandi, D. A. 2002. A palladium tetra-coordinated complex as catalyst in the selective hydrogenation of 1-heptyne. *Applied Catalysis A: General*, 226(1): 253-263.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Carrara, N., Coloma-Pascual, F., Almansa, M. C., Liprandi, D., & Quiroga, M. 2013. Metal and Precursor Effect during 1-Heptyne Selective Hydrogenation Using an Activated Carbon as Support. *The Scientific World Journal*, 2013: 9.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Quiroga, M. E., L'Argentière, P. C., & Coloma-Pascual, F. 2010. Influence of ni addition to a low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-heptyne. *Química Nova*, 33: 816-820.
- Lederhos, C. R., L'Argentière, P. C., & Fígoli, N. S. 2005. 1-Heptyne Selective Hydrogenation over Pd Supported Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(6): 1752-1756.
- Lederhos, C. R., L'Argentière, P. C., Coloma-Pascual, F., & Fígoli, N. S. 2006. 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. *Catalysis Letters*, 110(1): 23-28.
- Lederhos, C. R., Maccarrone, M. J., Badano, J. M., Torres, G., Coloma-Pascual, F., Yori, J. C., & Quiroga, M. E. 2011. Hept-1-yne partial hydrogenation reaction over supported Pd and W catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 396(1): 170-176.
- Lindlar, H. 1952. Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen. *Helvetica Chimica Acta*, 35(2): 446-450.
- Lindlar, H., & Dubuis, R. 2003. Palladium Catalyst for Partial Reduction of Acetylenes, *Organic Syntheses*: John Wiley & Sons, Inc.
- Liprandi, D. A., Cagnola, E. A., Quiroga, M. E., & L'Argentière, P. C. 2006. Rhodium(I) Complex with Hexylamine and Chloride Ligands, Catalytically Active in the Selective Hydrogenation of 1-Heptyne. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(17): 5836-5840.
- Liprandi, D. A., Cagnola, E. A., Quiroga, M. E., & L'Argentière, P. C. 2009. Influence of the Reaction Temperature on the 3-Hexyne Semi-Hydrogenation Catalyzed by a Palladium(II) Complex. *Catalysis Letters*, 128(3): 423-433.
- Liu, W., Wang, W.-J., Fan, H., Yu, L., Li, B.-G., & Zhu, S. 2014. Structure analysis of ethylene/1-octene copolymers synthesized from living coordination polymerization. *European Polymer Journal*, 54: 160-171.
- Liu, Y., McCue, A. J., Feng, J., Guan, S., Li, D., & Anderson, J. A. 2018. Evolution of palladium sulfide phases during thermal treatments and consequences for acetylene hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 364: 204-215.
- Liu, Y., Zhao, J., He, Y., Feng, J., Wu, T., & Li, D. 2017. Highly efficient PdAg catalyst using a reducible Mg-Ti mixed oxide for selective hydrogenation of acetylene: Role of acidic and basic sites. *Journal of Catalysis*, 348: 135-145.

- Lopez, N., & Vargas-Fuentes, C. 2012. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory. *Chemical Communications*, 48(10): 1379-1391.
- Luruli, N., Grumel, V., Brüll, R., du Toit, A., Pasch, H., van Reenen, A. J., & Raubenheimer, H. G. 2004. Ethylene/1-pentene copolymers synthesized using the metaloxycarbene complex catalyst system [(CO)5W=C(Me)OZr(Cp)2Cl]/MAO. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(20): 5121-5133.
- Ma, X.-Y., Chai, Y.-Y., Evans, D. G., Li, D.-Q., & Feng, J.-T. 2011. Preparation and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of Supported Pd Catalyst by the in Situ Precipitation–Reduction Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17): 8693-8701.
- Maccarrone, M. J., Lederhos, C. R., Torres, G., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Quiroga, M. E., & Yori, J. C. 2012a. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 441–442: 90-98.
- Maccarrone, M. J., Torres, G. C., Lederhos, C., Betti, C., Badano, J. M., Quiroga, M. n., & Yori, J. 2012b. Kinetic Study of the Partial Hydrogenation of 1-Heptyne over Ni and Pd Supported on Alumina. In I. Karamé (Ed.), *Hydrogenation*: Ch. 07. Rijeka: InTech.
- Marín-Astorga, N., Pecchi, G., Fierro, J. L. G., & Reyes, P. 2005. A comparative study of Pd supported on MCM-41 and SiO<sub>2</sub> in the liquid phase hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes mixtures. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231(1): 67-74.
- McCue, A. J., Gibson, A., & Anderson, J. A. 2016. Palladium assisted copper/alumina catalysts for the selective hydrogenation of propyne, propadiene and propene mixed feeds. *Chemical Engineering Journal*, 285(Supplement C): 384-391.
- McCue, A. J., Guerrero-Ruiz, A., Ramirez-Barria, C., Rodríguez-Ramos, I., & Anderson, J. A. 2017. Selective hydrogenation of mixed alkyne/alkene streams at elevated pressure over a palladium sulfide catalyst. *Journal of Catalysis*, 355(Supplement C): 40-52.
- McCue, A. J., Shepherd, A. M., & Anderson, J. A. 2015. Optimisation of preparation method for Pd doped Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective acetylene hydrogenation. *Catalysis Science & Technology*, 5(5): 2880-2890.
- Molnár, Á., Sárkány, A., & Varga, M. 2001. Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1): 185-221.
- Moreno-Marrodan, C., Liguori, F., & Barbaro, P. 2017. Continuous-flow processes for the catalytic partial hydrogenation reaction of alkynes. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 13: 734-754.
- Morrison R., B. R. 1998. *Química Orgánica*. (Quinta Edición ed.). Mexico.
- Murugesan, K., Alshammari, A. S., Sohail, M., Beller, M., & Jagadeesh, R. V. 2019. Monodisperse nickel-nanoparticles for stereo- and chemoselective hydrogenation of alkynes to alkenes. *Journal of Catalysis*, 370: 372-377.

- Nikolaev, S. A., Zhanavskiy, L. N., Smirnov, V. V., Averyanov, V. A., & Zhanavskiy, K. L. 2009. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects. *Russian Chemical Reviews*, 78(3): 231-247.
- Nikolaev, S. A., Pichugina, D. A., & Mukhamedzyanova, D. F. 2012. Sites for the selective hydrogenation of ethyne to ethene on supported NiO/Au catalysts. *Gold Bulletin*, 45(4): 221-231.
- Nikoshvili, L. Z., Makarova, A. S., Lyubimova, N. A., Bykov, A. V., Sidorov, A. I., Tyamina, I. Y., Matveeva, V. G., & Sulman, E. M. 2015. Kinetic study of selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd-containing hypercrosslinked polystyrene. *Catalysis Today*, 256: 231-240.
- Pagán-Torres, Y. J., Lu, J., Nikolla, E., & Alba-Rubio, A. C. 2017. Chapter 17 - Well-Defined Nanostructures for Catalysis by Atomic Layer Deposition. In P. Fornasiero, & M. Cargnello (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 177: 643-676: Elsevier.
- Pan, C.-J., Tsai, M.-C., Su, W.-N., Rick, J., Akalework, N. G., Agegnehu, A. K., Cheng, S.-Y., & Hwang, B.-J. 2017. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74: 154-186.
- Pei, G. X., Liu, X. Y., Wang, A., Lee, A. F., Isaacs, M. A., Li, L., Pan, X., Yang, X., Wang, X., Tai, Z., Wilson, K., & Zhang, T. 2015. Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene. *ACS Catalysis*, 5(6): 3717-3725.
- Quiroga, M. E., Liprandi, D. A., Cagnola, E. A., & L'Argentièrre, P. C. 2007. 1-Heptyne semihydrogenation catalyzed by palladium or rhodium complexes: Influence of: metal atom, ligands and the homo/heterogeneous condition. *Applied Catalysis A: General*, 326(2): 121-129.
- Ramsurn, H., & Gupta, R. B. 2013. Chapter 15 - Hydrogenation by Nanoparticle Catalysts A2 - Suib, Steven L, *New and Future Developments in Catalysis*: 347-374. Amsterdam: Elsevier.
- Rylander, P. N. 2000. Hydrogenation and Dehydrogenation. In Wiley-VCH (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Schobert, H. 2014. Production of Acetylene and Acetylene-based Chemicals from Coal. *Chemical Reviews*, 114(3): 1743-1760.
- Segura, Y., López, N., & Pérez-Ramírez, J. 2007. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation. *Journal of Catalysis*, 247(2): 383-386.
- Semagina, N., Grasmann, M., Xanthopoulos, N., Renken, A., & Kiwi-Minsker, L. 2007. Structured catalyst of Pd/ZnO on sintered metal fibers for 2-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 251(1): 213-222.
- Shukla, P. R., Wang, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. 2010. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(3-4): 529-534.
- Silva, F. P. d., & Rossi, L. M. 2014. Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds. *Tetrahedron*, 70(20): 3314-3318.

- Solum, M. S., Pugmire, R. J., Jagtoyen, M., & Derbyshire, F. 1995. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, 33(9): 1247-1254.
- Stakheev, A. Y., & Kustov, L. M. 1999. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, 188(1): 3-35.
- Studt, F., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., Sørensen, R. Z., Christensen, C. H., & Nørskov, J. K. 2008. Identification of Non-Precious Metal Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene. *Science*, 320(5881): 1320-1322.
- Swamy, K. C. K., Reddy, A. S., Sandeep, K., & Kalyani, A. 2018. Advances in chemoselective and/or stereoselective semihydrogenation of alkynes. *Tetrahedron Letters*, 59(5): 419-429.
- Tang, Q., Huang, X., Chen, Y., Liu, T., & Yang, Y. 2009. Characterization and catalytic application of highly dispersed manganese oxides supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301(1-2): 24-30.
- Teschner, D., Vass, E., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Schnörch, P., Sauer, H., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Chamam, M., Wootsch, A., Canning, A. S., Gamman, J. J., Jackson, S. D., McGregor, J., & Gladden, L. F. 2006. Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm. *Journal of Catalysis*, 242(1): 26-37.
- Tew, M. W., Janousch, M., Huthwelker, T., & van Bokhoven, J. A. 2011. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 283(1): 45-54.
- Thomas, S. P., & Greenhalgh, M. D. 2014. 8.16 Heterogeneous Hydrogenation of CC and CC Bonds A2 - Knochel, Paul, *Comprehensive Organic Synthesis II (Second Edition)*: 564-604. Amsterdam: Elsevier.
- Trotuş, I.-T., Zimmermann, T., & Schüth, F. 2014. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited. *Chemical Reviews*, 114(3): 1761-1782.
- Vile, G., & Perez-Ramirez, J. 2014. Beyond the use of modifiers in selective alkyne hydrogenation: silver and gold nanocatalysts in flow mode for sustainable alkene production. *Nanoscale*, 6(22): 13476-13482.
- Vilé, G., Wrabetz, S., Floryan, L., Schuster, M. E., Girgsdies, F., Teschner, D., & Pérez-Ramírez, J. 2014. Stereo- and Chemoselective Character of Supported CeO<sub>2</sub> Catalysts for Continuous-Flow Three-Phase Alkyne Hydrogenation. *ChemCatChem*, 6(7): 1928-1934.
- Wang, Z., Yang, L., Zhang, R., Li, L., Cheng, Z., & Zhou, Z. 2016. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 264: 37-43.
- Zaera, F. 2017. The Surface Chemistry of Metal-Based Hydrogenation Catalysis. *ACS Catalysis*, 7(8): 4947-4967.

- Zhang, X., Zhang, Y., Wang, S., Zhang, J., & Zhou, W. 2010. Effect of activation agents on the surface chemical properties and desulphurization performance of activated carbon. *SCIENCE CHINA Technological Sciences*, 53(9): 2515-2520.
- Zhang, Y., Diao, W., Williams, C. T., & Monnier, J. R. 2014. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag- and Au-Pd/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts prepared by electroless deposition. *Applied Catalysis A: General*, 469(Supplement C): 419-426.
- Zhao, D., Liu, X., Wang, D., Zhou, X., Liu, Z., & Yuan, W. 2019. Hydrogenation of acetylenic contaminants over Ni-Based catalyst: Enhanced performance by addition of silver. *Journal of Cleaner Production*, 220: 289-297.
- Zhou, H., Huang, Y., Cheng, Y., Wang, L., & Li, X. 2017. Hydrogenation of methyl methacrylate under mild conditions using biosynthesis Ru catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47: 221-227.
- Zhu, L., Sun, H., Fu, H., Zheng, J., Zhang, N., Li, Y., & Chen, B. H. 2015. Effect of ruthenium nickel bimetallic composition on the catalytic performance for benzene hydrogenation to cyclohexane. *Applied Catalysis A: General*, 499: 124-132.
- Zhu, L., Sun, H., Zheng, J., Yu, C., Zhang, N., Shu, Q., & Chen, B. H. 2017. Combining Ru, Ni and Ni(OH)<sub>2</sub> active sites for improving catalytic performance in benzene hydrogenation. *Materials Chemistry and Physics*, 192: 8-16.

# CAPÍTULO 3

---

---

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se mencionan los fundamentos teóricos y se describen los procedimientos técnicos empleados para la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores.

### 3.1. Preparación de Catalizadores

#### MÉTODO DE IMPREGNACIÓN POR HUMEDAD INCIPIENTE

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.

La totalidad de los catalizadores utilizados en la presente tesis, fueron preparados mediante el *método de impregnación por humedad incipiente*.

El método de impregnación por humedad incipiente consiste en poner en contacto el soporte seco con un volumen de solución de impregnación igual al volumen de poros de dicho soporte (Mehrabadi et al., 2017). Generalmente el proceso de impregnación es rápido pero varía de acuerdo a la naturaleza del soporte (Mäki-Arvela & Murzin, 2013). Este método consiste en agregar lentamente un volumen previamente determinado de una solución de sal metálica, de concentración conocida sobre una masa especificada de soporte. Durante el agregado de la solución, es necesario agitar el soporte humedecido para obtener una distribución homogénea del metal en el catalizador (Mäki-Arvela & Murzin, 2013). Para determinar el volumen total de solución a emplear se utiliza el volumen de mojado ( $V_M$ ) característico de cada soporte. Luego de la impregnación, el sólido húmedo se seca en estufa durante 24 horas a 393 K y luego puede ser sometido a los tratamientos térmicos correspondientes.

*Ventajas:* es una técnica muy simple, posee un costo relativamente bajo y las cargas de metal obtenidas son reproducibles. Este método es rápido, de fácil realización y reproducible.

*Desventaja:* las cargas metálicas son limitadas por la solubilidad del compuesto metálico en el solvente utilizado, pero esto puede superarse con múltiples pasos de impregnación o impregnaciones sucesivas. Una cuestión a tener en cuenta es que no es conveniente ya que resulta difícil preparar cantidades pequeñas de catalizador, ya que para garantizar el total

mojado del soporte, es imprescindible usar volúmenes grandes de solución de impregnación. De esta forma para asegurar la reproducibilidad, es necesario seleccionar una masa de catalizador adecuada de manera de utilizar volúmenes no muy pequeños y que estos dos factores permitan asegurar una buena agitación del soporte húmedo

### **Factores a considerar en la utilización del método de impregnación por humedad incipiente:**

- i. Solubilidad de la sal precursora:* El nivel de solubilidad de la sal en el solvente puede limitar la cantidad de esta, que puede ser depositada sobre el soporte elegido. Si la solubilidad de la sal es baja puede ser necesario realizar impregnaciones sucesivas para alcanzar la concentración deseada. Para aumentar la solubilidad de la sal en la solución se puede aumentar la temperatura o modificar el pH de la solución de impregnación.
- ii. Estabilidad de la solución:* Es importante que la solución precursora se mantenga estable durante el proceso de preparación. Si se diera el caso que la solución no resulta estable, puede precipitar la sal precursora o cambiar su naturaleza, incidiendo en la elaboración del catalizador. Esto suele ocurrir para algunas sales al estar en contacto con el aire o la luz.
- iii. Condiciones de Impregnación:* Las condiciones en las que se desarrolla el proceso de impregnación (temperatura, humedad del soporte, etc.), pueden modificar la naturaleza del soporte y la forma en que se adsorbe la solución sobre sí mismo.
- iv. Presencia de especies indeseables en el catalizador:* Cuando se elige la sal precursora o las soluciones de impregnación, se debe tener en cuenta su naturaleza. No pueden ser utilizadas o deben tenerse en cuenta aquellas que pueden ser perjudiciales o pueden influir en el funcionamiento del catalizador, como por ejemplo los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  que pueden potencialmente actuar como venenos para los catalizadores. Además, se debe tener en cuenta que los iones constituyentes de las sales precursoras o de las soluciones empleadas, puedan ser fácilmente eliminados de la fase activa del catalizador por medio de procesos de lavados o calcinación ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc).

### **Volumen de mojado**

Previo a la preparación de los catalizadores, se debe conocer el volumen de mojado para determinar la capacidad de adsorción de las soluciones de cada soporte. Para la determinación del volumen de mojado se debe seguir una serie de pasos o etapas:

1. Pesar una cierta masa de soporte ( $W_0$ )
2. Agregar el solvente de impregnación (agua para las soluciones acuosas) por goteo sobre el soporte, agitando el sólido. Este procedimiento se realiza hasta que se observa que el poder de adsorción del soporte es saturado (se forme una pasta del sólido), es decir cuando se observa líquido sobrenadante no incorporado al sólido. De esta manera se obtiene el volumen de solución empleado que se necesita para humedecer la masa de soporte conocida ( $V_0$ ). Estableciendo estos valores  $V_0$  y  $W_0$  se calcula el volumen de mojado con la siguiente relación (**Ecuación 3.1**):

$$V_M = \frac{V_0}{W_0} \left[ \frac{mL_{\text{Solución}}}{g_{\text{soporte}}} \right] \text{ Ecuación 3.1}$$

3. Se elige la concentración de metal que va a contener el catalizador ( $W$  [g de metal/ g de soporte]).
4. Se estima la concentración de la solución ( $C$ ) de impregnación mediante la siguiente relación (**Ecuación 3.2**):

$$C = \frac{W}{V_M} \left[ \frac{g_{\text{metal}}}{mL_{\text{Solución}}} \right] \text{ Ecuación 3.2}$$

### 3.1.1. Descripción Experimental de la Preparación de los Catalizadores

Como se mencionó en el capítulo anterior, en esta tesis se emplearon soportes tales como:

- ✓  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Alúmina)- CK 300 (Ketjen)
- ✓  $\text{CaCO}_3$  (Carbonato de Calcio) - marca Anedra
- ✓ **Carbón activado** tipo RX3 Extra marca Norit
- ✓  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  (Alúmina Modificada con Magnesio) el cual se obtuvo en el laboratorio modificando el soporte Alúmina.

Todos los soportes se utilizaron en polvo tamizados con un tamaño de partícula de entre 35-80  $\mu\text{m}$  para evitar problemas de transferencia de masa intrapartícula.

### Tratamientos térmicos de los soportes antes de la impregnación

#### Conceptos e importancia

Los tratamientos térmicos realizados al soporte se realizan con la finalidad de obtener las

mejores características estructurales y texturales de cada soporte el cual va a ser impregnado posteriormente con soluciones del precursor metálico. Generalmente el tratamiento térmico es el de calcinación en corriente de aire u oxígeno, cuya finalidad es descomponer residuos y especies que se encuentran en el soporte. Adicionalmente, las propiedades químicas y electrónicas del soporte pueden afectar la difusión y adsorción de los reactivos/productos, así como del precursor. Por lo tanto el impacto del soporte también dependerá de los tratamientos térmicos, incluidos los realizados como un proceso de activación. Por ejemplo, cuando se usan óxidos reducibles como soportes, su reducción parcial durante el tratamiento térmico puede dar lugar a fuertes interacciones metal-soporte que pueden causar el bloqueo del sitio activo a través de la migración de especies de óxido parcialmente reducidas desde el soporte o la formación de nuevas fases bimetálicas (Pan et al., 2017; Stakheev & Kustov, 1999).

### Descripción del tratamiento térmico de los soportes

Calcinación: La alúmina se secó en estufa a 373 K durante 24 h y se calcinó por 3 h a 823 K en mufla. Mientras que para el caso de los soportes de  $\text{CaCO}_3$  y el carbón activado tipo RX3, estos solo se secaron en estufa a 373 K por 24 h.

### Determinación del volumen de mojado

Como se evidenció anteriormente este 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 esto se pesó 1 g de soporte en un vaso de precipitado y se agregó gota a gota agua destilada hasta que en la superficie del sólido estuviera saturada. Los valores encontrados fueron:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$   $V_M = 0,70 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$   $V_M = 0,70 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$
- $\text{CaCO}_3$   $V_M = 0,8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$
- RX3  $V_M = 1,1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$

### Soporte de Alúmina modificado con especies de Mg ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ )

Para la síntesis de este soporte se pesó parte de la alúmina en polvo, que previamente se calcinó por 3 h a 823 K. Luego se realizaron impregnaciones sucesivas con una solución de sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) para la obtención de 5 % de MgO en el soporte. Este sólido se secó a 373K durante 24 h y posteriormente se calcinó por 3 h a 823 K en mufla.

### 3.1.2. Catalizadores Monometálicos

#### Síntesis de complejo de paladio

El complejo cloruro de tetramminapaladio(II)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  fue preparado en un equipo de vidrio con agitación magnética y reflujo, bajo una atmósfera de Ar. Se adicionaron en la mezcla de síntesis 0,50 g de  $\text{PdCl}_2$  y una mezcla de 55 mL de  $\text{NH}_3$  comercial con 45 mL de solución buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  a  $\text{pH} = 10,5$  y a 278 K por 4 h. Se obtuvo de esta manera una solución incolora que se conservó en condiciones de refrigeración con ausencia de luz para evitar su descomposición.

#### Preparación de las soluciones de impregnación

Las sales precursoras que se utilizaron para la preparación de los catalizadores fueron:  $\text{PdCl}_2(\text{s})$ ,  $\text{AgNO}_3(\text{s})$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{s})$  y  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2(\text{aq})$ . Para la impregnación de los soportes se siguió el siguiente procedimiento:

1. Para los precursores de  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$  se utilizaron soluciones acuosas a  $\text{pH} = 1$  con ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  como regulador de acidez, con excepción de la solución precursora que se impregnó en el soporte de  $\text{CaCO}_3$ , esta solución presentó un  $\text{pH} \approx 5$ . En el caso del precursor de  $\text{AgNO}_3$  se utilizó una solución acuosa a  $\text{pH} \approx 5$ . Para el precursor  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2(\text{aq})$  en solución fue utilizado de la manera que fue sintetizado a  $\text{pH} = 10,5$ .
2. 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 como precursor  $\text{PdCl}_2$ , fueron preparados al 1 % ( $m/m$ ) de metal en el catalizador final. Mientras que los preparados con el complejo metálico  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  fueron preparados al 0,4 % ( $m/m$ ). Para los catalizadores en los que se usó los precursores de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{NiCl}_2$ , las concentraciones finales fueron de 1 y 4 % ( $m/m$ ), respectivamente.
3. A partir de las concentraciones teóricas se determinó el volumen de la solución de impregnación que se utilizó en el proceso.

$$V_i = V_M M_{\text{soporte}} [mL \text{ Solución}]$$

4. Se colocó una masa de soporte pesada con una precisión de 0,003g ( $W_0$  soporte [g]), en un vaso de precipitado.
5. Se agregó el precursor del complejo metálico, con impregnaciones sucesivas el volumen calculado, homogeneizando el sólido húmedo con agitación manual. Mientras que para los demás precursores se realizaron impregnaciones sucesivas utilizando como técnica para homogeneizar el **ultrasonido** acompañado de agitación manual.

6. Finalmente, el soporte impregnado se secó a 393 K durante 24 horas en estufa reservando las muestras para posterior tratamiento térmico.

En la **Tabla 3.1** se resume en detalle la información de la preparación de los catalizadores: soporte utilizado, sal precursora y concentración de metal sobre el soporte en el catalizador final. De igual manera se define la nomenclatura utilizada para los catalizadores monometálicos. Para el caso de los catalizadores monometálicos de paladio fueron estudiados dos sales metálicas precursoras para la síntesis de los catalizadores. Los catalizadores sintetizados fueron nombrados de acuerdo al precursor empleado como se describe a continuación:

- Pd-c (**Pd-complejo**) para los catalizadores sintetizados a partir del complejo precursor  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ .
- Pd-s (**Pd-sal**) para los catalizadores sintetizados a partir de la sal metálica  $PdCl_2$ .

**Tabla 3.1.** Catalizadores monometálicos preparados.

Precursor	Soporte	pH	Nomenclatura Catalizador	C	W <sub>0</sub>	V <sub>i</sub>	w
$[Pd(NH_3)_4]Cl_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5	<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0057	3,5	2,45	0,004
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	10,5	<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	0,0056	3,5	2,44	0,004
	CaCO <sub>3</sub>	10,5	<b>Pd-c/CaCO<sub>3</sub></b>	0,0050	3,5	2,80	0,004
PdCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0142	3,5	2,45	0,01
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1	<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	0,0143	3,5	2,44	0,01
	CaCO <sub>3</sub>	5	<b>Pd-s/CaCO<sub>3</sub></b>	0,0125	3,5	2,80	0,01
	RX3	1	<b>Pd-s/RX3</b>	0,010	3,5	3,50	0,01
AgNO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	<b>Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0142	3,5	2,45	0,01
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	5	<b>Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	0,0143	3,5	2,44	0,01
	CaCO <sub>3</sub>	5	<b>Ag /CaCO<sub>3</sub></b>	0,0125	3,5	2,80	0,01
	RX3	5	<b>Ag/RX3</b>	0,0100	3,5	3,50	0,01
NiCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	<b>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0570	3,5	2,45	0,04
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1	<b>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	0,0560	3,5	2,44	0,04
	CaCO <sub>3</sub>	5	<b>Ni/CaCO<sub>3</sub></b>	0,0500	3,5	2,80	0,04
	RX3	1	<b>Ni/RX3</b>	0,0400	3,5	3,50	0,04

pH = pH solución, C = Concentración Solucion [g Metal / mL], W<sub>0</sub> = Peso de Soporte [g], V<sub>i</sub> = Volumen de Impregnación [mL], w = Cantidad de Metal en el soporte [g Metal /g cat].

Con el fin de una discusión sistemática, se adoptó la siguiente nomenclatura para identificar el conjunto de soportes empleados en los catalizadores monometálicos empleados en la presente tesis:

- Monometálicos de Pd: Pd-c/S (**S=Soportes:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y CaCO<sub>3</sub>), Pd-s/S (**S=Soportes:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3)
- Monometálicos de Ag: Ag/S (**S=Soportes:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3)
- Monometálicos de Ni: Ni/S (**S=Soportes:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3)

### 3.1.3. Catalizadores Bimetálicos

#### Preparación de las soluciones de impregnación

Las sales precursoras que se utilizaron para la preparación de los catalizadores bimetalicos fueron: **PdCl<sub>2</sub>** y **NiCl<sub>2</sub>**. Los catalizadores bimetalicos se prepararon por impregnaciones sucesivas. En la preparación de los bimetalicos se evaluó el orden de la impregnación del segundo metal, el cual va a ser un factor importante en la síntesis y en la evaluación catalítica de los catalizadores. De la misma manera que los catalizadores monometálicos, para la impregnación de los soportes se siguió el siguiente procedimiento:

1. Para los precursores de PdCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub> se utilizaron soluciones acuosas a pH = 1 con ácido clorhídrico HCl como regulador de acidez. Con excepción de la solución precursora que se impregnó en el soporte de CaCO<sub>3</sub>, esta solución presentó un pH ≈ 5.
2. 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 y del primer catalizador metálico sintetizado. Las cargas de paladio y níquel en los bimetalicos preparados fue del 1 % (m/m) y 4 % (m/m) del metal respectivamente.
3. A partir de las concentraciones teóricas se determinó el volumen de la solución de impregnación que se utilizó en el proceso.

$$V_i = V_M W [mL_{\text{Solución}}]$$

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

4. Se colocó una masa de soporte o catalizador monometálico pesada con una precisión de 0,003g (W<sub>0</sub> [g]), en un vaso de precipitado.
5. Se agregó el precursor, con impregnaciones sucesivas el volumen calculado, homogeneizando el sólido húmedo con agitación manual y ultrasonido.

6. Finalmente, el soporte o el catalizador impregnado se secó a 393K durante 24 horas en estufa reservando las muestras para posterior tratamiento térmico.
7. Para la identificación del orden de impregnación del catalizador bimetálico y la metodología en el procedimiento de síntesis se colocó el **símbolo del primer metal impregnado** en el soporte, luego se colocó el **símbolo químico del segundo metal impregnado**, y luego se identificó el soporte.

Ejemplo 1: Catalizadores en los cuales primero se impregnó Pd y luego Ni:



Ejemplo 2: Catalizadores donde primero se impregnó Ni y después Pd:



En la **Tabla 3.2** se resume en detalle la información de la preparación de los catalizadores bimetálicos: soporte utilizado, sal precursora y concentración de metal sobre el soporte en el catalizador final. De igual manera se define la nomenclatura utilizada para los catalizadores bimetálicos.

**Tabla 3.2.** Catalizadores Bimetálicos preparados.

1 <sup>er</sup> Impregnación	2 <sup>da</sup> Impregnación	Soporte	pH solución	Nomenclatura de Catalizador
PdCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1	<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>
		CaCO <sub>3</sub>	5	<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>
		RX3	1	<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3</b>
NiCl <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1	<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>
		CaCO <sub>3</sub>	5	<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>
		RX3	1	<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3</b>

De la misma manera, se adoptó la siguiente nomenclatura para identificar el conjunto de soportes empleados en los catalizadores bimetálicos empleados en la presente tesis:

- Bimetálicos: Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (S=Soportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3)
- Bimetálicos: Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S (S=Soportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3)

### 3.1.4. Pretratamiento Térmico de los Catalizadores

#### Conceptos e importancia

Luego de la impregnación del soporte y secado de los catalizadores, la siguiente etapa corresponde a los tratamientos térmicos. Estos se realizaron con la finalidad de obtener ciertas características estructurales y texturales, deseadas o buscadas en el catalizador.

Generalmente el primer tratamiento térmico es el de **calcinación** en corriente de aire u oxígeno, cuya finalidad es descomponer la sal precursora que se encuentra en el soporte para formar el óxido o una mezcla de óxidos del metal. Posterior a este tratamiento es habitual que se realice de **reducción** de las especies metálicas en atmósfera de H<sub>2</sub> y a temperatura controlada correspondiente a las propiedades del metal soportado.

Se pueden establecer dos etapas en la transformación del precursor durante este tratamiento térmico de calcinación:

1. Descomposición térmica de la sustancia precursora: esta etapa tiene gran incidencia en las propiedades texturales del precursor, debido principalmente a la pérdida de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, HCl, o moléculas más complejas. Los tratamientos deben ser realizados en condiciones controladas de temperatura y caudal de gas. La velocidad de calentamiento debe ser relativamente baja de manera de no provocar cambios texturales o estructurales indeseados, como por ejemplo el colapso de la estructura porosa. Con la calcinación, se intenta obtener una estructura de los soportes tal que favorezca la acción de los agentes activos del mismo, así como una textura del catalizador óptima en cuanto a superficie específica y volumen de poro.
2. Estabilización: este tratamiento térmico tiene como finalidad estabilizar la estructura y textura del catalizador, siendo consecutiva a la etapa de descomposición térmica. Para llevar adelante la estabilización, se mantiene la temperatura final máxima de la etapa de descomposición térmica anterior, durante un periodo de tiempo establecido. Las variables más importantes empleadas en este proceso son tiempo, temperatura de calcinación y presión.

#### Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores

El equipo utilizado para el tratamiento térmico de los catalizadores se muestra en la Figura 3.1.

Este equipo permite seleccionar los gases (aire, nitrógeno e hidrógeno) según el tratamiento que se desee realizar a los catalizadores. Los gases, aire y nitrógeno, se emplean para los tratamientos de descomposición y calcinación de precursores, mientras que el hidrógeno se utiliza para los procesos de activación de catalizadores metálicos mediante la reducción de las especies metálicas presentes. Todas las líneas de gases tienen llaves de corte para habilitar o restringir el suministro. La línea de nitrógeno está provista con un cartucho deoxo (1), el que permite eliminar las trazas de oxígeno que pueden provenir con este gas y un cartucho provisto de Zeolita 4A (3) que se utiliza para eliminar las posibles trazas de agua. La línea de aire está provista con un cartucho de Zeolita 4A (3). La línea de hidrógeno está provista de un cartucho deoxo (2) seguido de un cartucho de Zeolita 4A (3). Los caudales volumétricos de gases son controlados a través de rotámetros independientes (4) provistos cada uno de una llave reguladora de tipo aguja. Los gases, mediante llaves de corte (5) están conectados a la entrada de gases del reactor (7) a través de una unión cruz (6). El reactor (7) donde se realizan los tratamientos térmicos de los catalizadores está construido de vidrio o cuarzo según la temperatura de tratamiento a la que se desee trabajar. Los reactores de tratamiento térmico trabajan como un reactor de lecho fijo continuo con flujo pasante de gas. El reactor es colocado dentro de un horno de calefacción (8) provisto con un controlador programador de temperatura (10), el que por medio de una termocupla (9) colocada en el reactor, recibe información del sistema y controla que el horno de calefacción cumpla la consigna deseada para el tratamiento térmico.

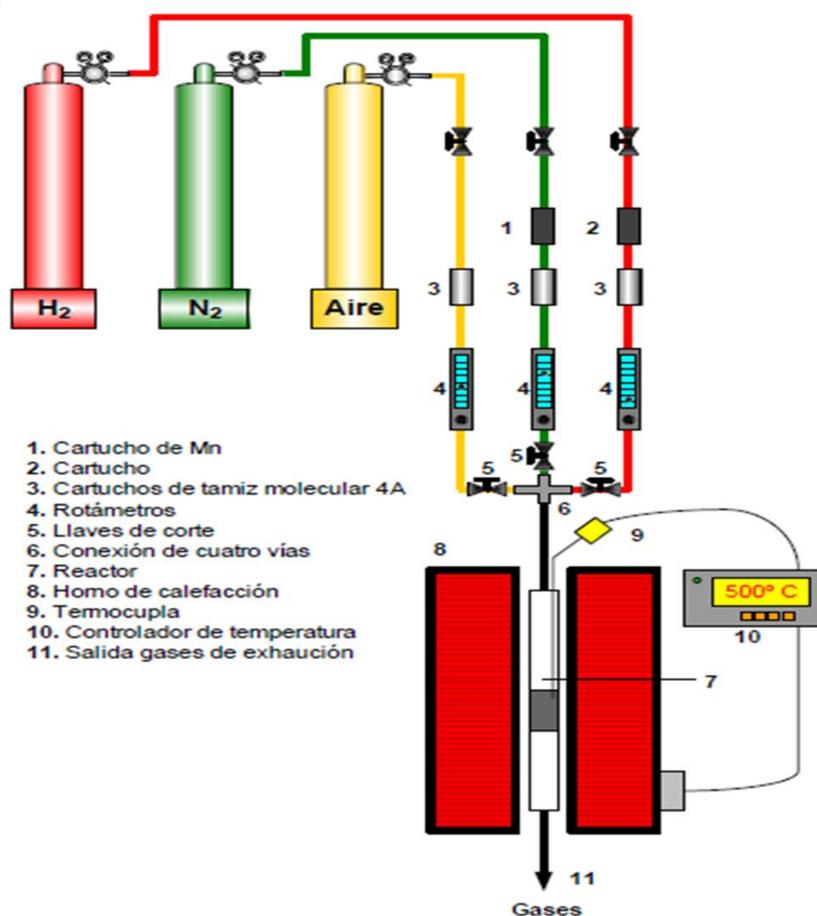
### **Descripción experimental del tratamiento térmico de los catalizadores**

Todos los catalizadores obtenidos mediante el método de impregnación por humedad incipiente, como también las muestras comerciales fueron sometidos a tratamientos térmicos en el equipo de la **Figura 3.1**.

El procedimiento empleado para el tratamiento térmico fue el siguiente:

1. Se cargó el reactor con una masa conocida del precursor a tratar, luego se colocó la termocupla en la vaina del reactor para controlar la temperatura del horno.
2. Se conectó el reactor a la entrada de gases
3. Se conectó la salida del reactor al sistema de venteo de gases del laboratorio para evacuar al exterior del laboratorio los gases que son liberados durante el tratamiento térmico y evitar así la inhalación por parte del personal o acumulación de gases tóxicos y/o peligrosos.
4. Se colocó el horno de calefacción del reactor.

5. Se procedió a la apertura de las llaves generales de los gases que se utilizaron.
6. Se habilitó la llave de corte a la salida del rotámetro y con la llave aguja se reguló el caudal de gas deseado. Se verificó que el gas circule en forma continua en el reactor a través de la interposición en su boca de salida de un recipiente herméticamente cerrado conteniendo agua, para determinar la existencia de burbujeo.
7. Se configuró el programa de temperatura correspondiente al tratamiento térmico que se deseaba realizar a la muestra, especificando la o las velocidades de calentamiento (o rampa de calentamiento), las temperaturas a alcanzar entre los distintos niveles térmicos y las duraciones de las etapas isotérmicas.
8. Se procedió con el tratamiento térmico, para lo cual la temperatura del reactor se controló automáticamente.
9. Terminado el tratamiento térmico, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente.
10. Se descargó el reactor.



**Figura 3.1.** Equipo de tratamiento térmico empleado para las etapas de descomposición térmica de los precursores, calcinación y activación de los catalizadores.

## Catalizadores Monometálicos

### a) Condiciones de Pretratamiento

Los catalizadores soportados sobre alúmina y alúmina modificada con magnesio fueron calcinados durante 3 h a 873 K en flujo de aire. Mientras que para los catalizadores soportados sobre carbonato de calcio y carbón activado fueron tratados durante 3h a 873K en corriente de N<sub>2</sub>.

### b) Reducción

La reducción de los catalizadores monometálicos de Pd y Ag se realizó en una corriente de H<sub>2</sub> con un flujo de 50 mL.min<sup>-1</sup> a una temperatura de 573 K durante 1 h. Mientras que para los catalizadores monometálicos de Ni se realizó dicho procedimiento en una corriente de H<sub>2</sub> con un flujo de 50 mL.min<sup>-1</sup> a una temperatura de 673 K durante 1 h.

## Catalizadores Bimetálicos

### a) Condiciones de Pretratamiento

**Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S** (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>, RX3): para la preparación de los catalizadores bimetalicos se tomó una porción del catalizador monometálico de Pd/S seco y pretratado previamente, se impregnó con la solución de cloruro de níquel (NiCl<sub>2</sub>) de manera de obtener 4 % (m/m) de Ni sobre cada catalizador final. Nuevamente, se realizó el mismo procedimiento de secado utilizado previamente para los catalizadores monometálicos, luego los catalizadores con soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg fueron calcinados a 873 K por 3 h en aire, mientras que los catalizadores soportados sobre CaCO<sub>3</sub> y RX3 fueron tratados a 873 K por 3 h en N<sub>2</sub>.

**Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S**: Para esta serie de catalizadores bimetalicos se tomó una porción del catalizador monometálico de Ni/S seco y previamente pretratado, se lo impregnó con la solución de cloruro de paladio (PdCl<sub>2</sub>) de manera de obtener 1% (m/m) de Pd sobre cada catalizador final. El catalizador bimetalico fue secado siguiendo los mismos procedimientos que el monometálico correspondiente; luego, los soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, fueron calcinados a 873 K por 3 h en aire, mientras que los soportados sobre CaCO<sub>3</sub> y RX3, fueron pretratados a la misma temperatura por 3 h, pero en flujo de N<sub>2</sub>.

### b) Reducción

Los catalizadores bimetalicos Pd-Ni/S y Ni-Pd/S fueron reducidos en corriente de hidrógeno con un flujo de 50 mL.min<sup>-1</sup> a 673 K por 1 h.

### 3.2. Catalizador Comercial de Lindlar

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.

Según la técnica patentada por Lindlar (Lindlar, 1952; Lindlar & Dubuis, 2003): 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 sólido. La suspensión bien agitada es calentada a 348 – 358 K, esta temperatura ayuda 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 agregan 6,0 mL de una solución de formiato de sodio 0,7 M, 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 previamente. 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) (Lindlar, 1952; Lindlar & Dubuis, 2003; Maccarrone et al., 2012).

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. El catalizador de *Lindlar* probó ser altamente selectivo para la hidrogenación de alquino.

### 3.3. Evaluación Catalítica

#### Introducción

Durante esta tesis, para todas las experiencias catalíticas, se utilizó un reactor tanque semicontinuo agitado. El reactor tanque semicontinuo agitado, por su versatilidad de operación, es ampliamente empleado en la industria de especialidades y química fina que manejan volúmenes relativamente bajos (volúmenes de reactor menor a 1000 L). Sin embargo, también son empleados en procesos de mayor volumen (volúmenes comprendidos entre 10000 y 35000 L) como por ejemplo los de obtención de anilina, urea-formaldehído, policaproamida y otros polímeros.

Este tipo de reactores se utiliza en procesos catalíticos tanto en fase homogénea como heterogénea. Dependiendo del proceso los sistemas pueden ser líquido-líquido, gas-líquido, líquido-sólido, etc. El sistema que se aplica en la presente tesis corresponde a gas-líquido-sólido. Cuando se llevan a cabo procesos heterogéneos, donde el catalizador es un sólido, el reactor puede trabajar de manera que las partículas se encuentran circulando libremente o sujetas en el medio de reacción.

Es importante realizar un correcto diseño del reactor, donde se debe tener en cuenta: a) el modo de agitación, b) la geometría o arreglo geométrico del reactor y c) los fenómenos de transferencia de materia y de energía. La adopción de una correcta agitación es importante para asegurar un eficiente intercambio de calor entre el catalizador y el medio, como así también un óptimo transporte entre los reactivos entre sí y con el catalizador; además es necesario mantener el catalizador en suspensión. Cuando se trabaja en situación de mezcla perfecta la temperatura y la composición son constantes en todo el reactor.

Los reactores operando en forma batch son muy utilizados a escala de laboratorio, para la obtención de valores cinéticos, comportamiento catalítico, etc. La información obtenida es muy útil para poder predecir el comportamiento de sistemas de reacción en procesos diferentes al discontinuo, como por ejemplo: reactores trickle bed, monolíticos, etc, como queda demostrado en el trabajo de Nijhuis y col. (Nijhuis et al., 2003).

#### Descripción del equipo de reacción utilizado

Las experiencias de hidrogenación de alquinos puros y las reacciones de purificación olefínica (usando como materia prima: mezcla alquino/alqueno) fueron realizadas en un reactor tanque agitado semicontinuo. El catalizador, los reactivos y el solvente líquido se cargaron antes del inicio de las experiencias, pero el H<sub>2</sub> se fue alimentando a medida que la reacción lo consumía

de esta manera se logró mantener constante la presión en el sistema y como consecuencia la concentración de  $H_2$  en el líquido. Para las reacciones en esta tesis, se utilizó un reactor de laboratorio de acero inoxidable marca PARR, cuyo esquema se muestra en la **Figura 3.2**. 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 & Chen, 1998). El volumen total del reactor fue de 100 mL y se trabajó con un volumen de 50 mL, siendo la alimentación una solución al 2% ( $v/v$ ) en tolueno.

Descriptivamente el reactor posee (**Figura 3.2**): El vaso, o parte inferior del reactor, es de acero inoxidable (**1**) y sus paredes internas están recubiertas con PTFE. Dentro del vaso del reactor (**1**) se encuentra el eje de agitación (**6**) recubierto con poli-tetra-fluor-etileno (PTFE), la turbina de agitación de PTFE (**5**). En este caso, el reactor trabajó en forma slurry, es decir con las partículas en suspensión en el medio de reacción. El reactor (**1**) cuenta con una válvula de ingreso de gases ( $N_2$  o  $H_2$ ) y extracción de muestra (**11**) un pescante o tubo de toma de muestra (**7**) a través del cual ingresan los gases y se toman las muestras durante las experiencias. En el lado opuesto del tubo toma muestra, se encuentra la vaina de la termocupla (**8**).

En la parte superior se encuentra el cabezal del reactor (**2**) el cual se sujeta al vaso mediante una brida de sujeción (**3**). Desde la parte superior del reactor sale un tubo de acero inoxidable en el que se encuentran colocados un medidor digital (**14**) de presión y además posee un manómetro de soporte (**13**) en caso de que el medidor digital falle durante la experiencia. También cuenta con una válvula (**12**) que sirve para ventear los gases del interior. El sistema de agitación consta de un acople magnético (**15**), que está formado por un juego de imanes interiores (**18**) y exteriores (**17**) separados por una cubierta de material inoxidable que aísla el interior del reactor del ambiente.

### 3.3.1. Hidrogenación de Alquinos Puros

Los sustratos utilizados, durante esta evaluación catalítica, fueron: **1-Heptino ( $C_7$ )** y **1-pentino ( $C_5$ )**. Se dispuso de 50 mL de una solución de sustrato al 2%  $v/v$  en tolueno como solvente y una relación molar *Sustrato/Metal=1100*.

### 3.3.2. Purificación de Corriente Olefínica

Para la evaluación catalítica durante la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos, para la purificación de una corriente olefínica con alquinos como impurezas, se estudió el siguiente sistema de sustratos: mezclas 1-pentino/1-pentino para concentraciones 70:30%  $v/v$  y 90:10%  $v/v$ . Para esto se usaron 50 mL de una solución de sustratos al 2%  $v/v$  en tolueno como

solvente y una relación molar *Sustrato/Metal=1100*. El objetivo es la **purificación de 1-penteno**.

Los experimentos fueron llevados a cabo a una velocidad de agitación de 750 rpm. En estudios previos se comprobó que por encima de 500 rpm se asegura que las limitaciones difusionales externas estuvieron ausentes a la velocidad de rotación seleccionada (Lederhos et al., 2011; Liprandi et al., 2009). Esto permite asegurar que los resultados catalíticos no fueran influenciados por las limitaciones de transferencia de masa intrapartícula.

La presión de hidrógeno en todos los experimentos se mantuvo constante a 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 conectada a un controlador NOVUS N1100. La reacción se llevó a cabo a 303 K.

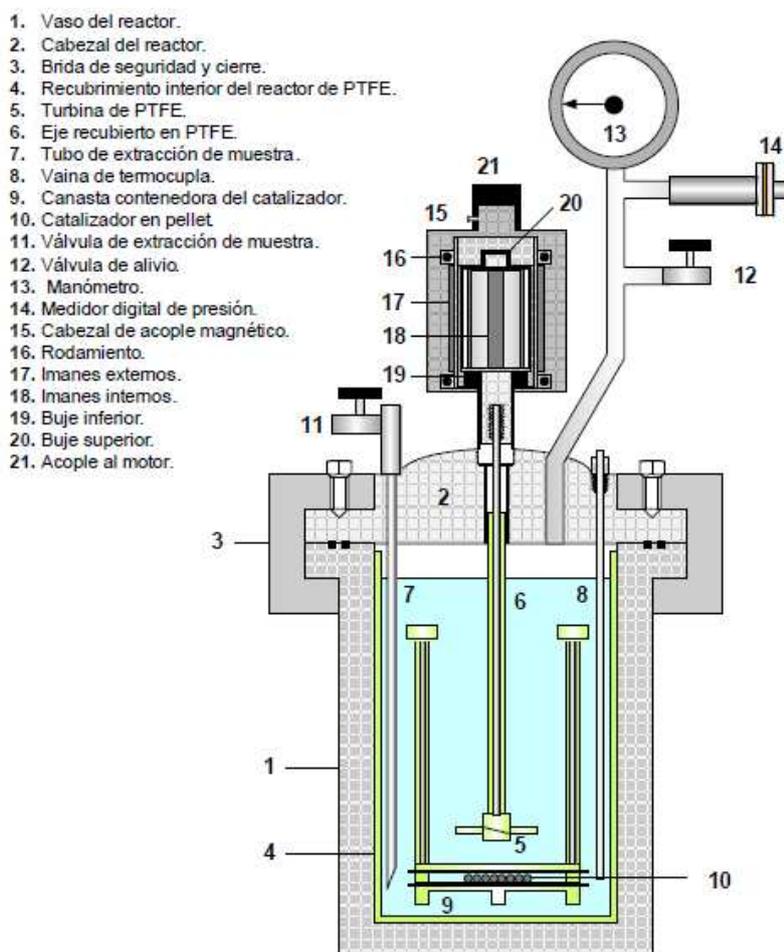


Figura 3.2. Esquema del Reactor Parr utilizado.

El análisis de los reactivos y productos se realizó por cromatografía gaseosa, en un equipo Shimadzu 2014 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).

Las condiciones operativas a las que se llevaron a cabo los análisis cromatográficos fueron:

Temperatura del inyector: 493 K

Temperatura del detector: 493 K

Temperatura de columna: 313 K (isotérmico por 2,60 min.); una rampa de 35  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta 318 K y luego una rampa de 50  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta 403 K. Tiempo total de análisis: 7,34 min.

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 al alqueno correspondiente, según el sustrato hidrogenado.

#### Conversión Total:

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

Dónde:

A : Áreas de los picos de integración (*ino*: Alquino; *eno*: Alqueno; *ano*: Alcano)

F: Factores de respuesta cromatográficos de los compuestos para el detector FID.

#### Selectividad a Alquenos:

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

La actividad de un catalizador se expresó como turnover frequency (*TOF*), 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 (alquino) que reaccionan por segundo.

$$vb = C_{(alquino)}^0 \times 6,023 \times 10^{23} \times \frac{dx}{dt} \times \text{volumen reactivos}$$

Con:

$$C_{(alquino)}^0 = \frac{W_{alquino} \times \delta_{alquino}}{MF_{alquino}}$$

$W_{alquino}$  : 2 % ( mL<sub>alquino</sub> / 50 mL<sub>solución</sub>)

Para Hidrogenación de alquinos puros.

$W_{alquino}$ : [2 % (mL<sub>alquino</sub>/50 mL<sub>solución</sub>) x 30/100]

Para Purificación Olefínica concentración 1-penteno/1-pentino 70:30 % v/v.

$W_{alquino}$  : [2 % ( mL<sub>alquino</sub>/50 mL<sub>solución</sub>) x 10/100]

Para Purificación Olefínica concentración 1-penteno/1-pentino 90:10 % v/v.

$\delta_{alquino}$ : Densidad del alquino [g<sub>alquino</sub> /mL<sub>alquino</sub>]

$MF_{alquino}$ : Masa molar del alquino [g<sub>alquino</sub> /mol<sub>alquino</sub>]

*Volumen Reactivos*: 50 mL<sub>solución</sub>

$dx/dt$ : 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 et al., 1987).

$B$ : átomos de metal expuestos

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

Donde:

$W_{metal}$  = Carga metálica [g<sub>metal</sub> / g<sub>catalizador</sub>]

$D$  = Dispersión

$MF_{metal}$  = Masa atómica del metal [g<sub>M</sub>/mol<sub>M</sub>]

$W_{catalizador}$  = Masa de catalizador [g<sub>catalizador</sub>]

### 3.4. Reactivos, Solventes e Insumos Utilizados

#### Gases

Hidrógeno (H<sub>2</sub>), Pureza 5,0 marca AGA S.A.

Nitrógeno (N<sub>2</sub>), Pureza 4,8 (impurezas H<sub>2</sub>O < 4ppm, O<sub>2</sub> < 4ppm, CO<sub>2</sub> < 1, THC < 1 y CO < 1) marca AGA S.A.

Aire, Pureza 5,0, marca AGA S.A.

### Solventes y ácidos utilizados

Tolueno, Pro-análisis, pureza > 99,5%, marca Merck.

Amoniaco, Pro-análisis, pureza 30%, marca Cicarelli.

Ácido clorhídrico, Pro-análisis solución acuosa al 37%, marca Cicarelli.

### Precursores Metálicos

Cloruro de paladio (II) anhidro ( $\text{PdCl}_2$ ), marca Aldrich cat. N° 20.588-5, Reactivo analítico pureza > 99 %.

Cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ), marca Merk cat. N° 806722, Reactivo analítico pureza > 99 %.

Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), marca Aldrich cat. N° 7761-88-8, Reactivo analítico pureza > 99%.

Sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), marca Anedra cat. N° 7487-88-9 Reactivo analítico pureza > 99.8 %.

Complejo de cloruro de tetramminapaladio(II)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  Sintetizado en el laboratorio.

### Reactivos y estándares cromatográficos

1-Heptino, Cat. No. 51950, marca Fluka pureza > 98%.

1-Hepteno, Cat. No 592-76-7, marca Aldrich pureza > 99%.

Heptano, Cat. No 142-82-5, marca Aldrich pureza > 99%.

1-Pentino, Cat. No. 627-19-0, marca Aldrich pureza > 99%.

1-Penteno, Cat. No. 109-67-1, marca Aldrich pureza > 98.5%.

Pentano, Cat. No. 109-66-0, marca Aldrich pureza > 99 %.

### Soportes

$\gamma$ -Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) CK-300, marca Kejten.

Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), marca Anedra pureza > 98.6%.

Carbón Activado tipo RX3 Extra, marca NORIT.

$\gamma$ -Alúmina modificada con magnesio, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg).

### Catalizador comercial

Catalizador comercial de **Lindlar**, marca Aldrich Cat. No. 20,573-7.

### Catalizadores evaluados en análisis previos.

Adicionalmente, se evaluaron diferentes tipos de Catalizadores sintetizados previamente, los cuales se nombran a continuación:

Cobalto soportado sobre Carbón activado tipo RX3: **Co<sub>(10%)</sub>RX3**

Cobalto soportado sobre Carbón activado tipo G60: **Co<sub>(10%)</sub>/G60**

Plata soportada sobre sílice: **Ag/Fis**

Plata soportada sobre sílice: **Ag/B18**

Rutenio soportado sobre Óxido de Grafeno: **Ru<sub>(3%)</sub>OGR-T2, Ru<sub>(5%)</sub>OGR-RQ**

Paladio soportado sobre Óxido de Grafeno: **Pd<sub>(3%)</sub>OGR-T2, Pd<sub>(5%)</sub>OGR-RQ**

- Los catalizadores de **Cobalto** soportado sobre **carbones activados** tipo **G60** y **RX3**: **Co<sub>(10%)</sub>/G60** y **Co<sub>(10%)</sub>/RX3**, estos catalizadores se prepararon por medio de impregnación húmeda utilizando ultrasonido durante el método de síntesis, se utilizó una sal de **Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O** como precursor. La carga metálica de Co para estos catalizadores es de 10 % <sup>m</sup>/<sub>m</sub> (Cordoba et al., 2017; Cordoba et al., 2018). Estos catalizadores fueron reducidos previo al test catalítico a 773 K en flujo de H<sub>2</sub>.
- Los catalizadores **Ag/Fis, Ag/B18** se componen de Ag soportada sobre Sílice. El soporte fue preparado por la siguiente metodología (Gutierrez et al., 2011). El catalizador de Ag/SiO<sub>2</sub>-B18-Red fue reducido previo al tratamiento a 473 K por 1h.
- Los catalizadores de **Paladio y Rutenio** soportados sobre **óxido de grafeno (OGr)**: Estos catalizadores se prepararon por medio de impregnación húmeda con ultrasonido con precursores metálicos de **Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** y **RuCl<sub>2</sub>**. Los catalizadores se redujeron previo a la reacción de hidrogenación por diferentes procedimientos y nombrados según el tipo de tratamiento reductivo.
- Los catalizadores que se redujeron mediante reducción térmica (**RT**) a 573 K por 2h se nombraron: **Pd/OGr-RT** y **Ru/OGr-RT**. Estos catalizadores tienen una carga metálica de 3 % <sup>m</sup>/<sub>m</sub>. Mientras que, los catalizadores que se redujeron mediante una reducción química (**RQ**) *in situ* mediante la generación de H<sub>2</sub> a partir de Zn metálico en HCl, se nombraron: **Pd/OGr-RQ** y **Ru/OGr-RQ**. Estos catalizadores tienen una carga metálica de 5 % <sup>m</sup>/<sub>m</sub>.

### 3.5. Referencias Bibliográficas

- Córdoba, M., Miranda, Cristian, Lederhos, C., Coloma-Pascual Fernando, Ardila Alba, Fuentes, G. A., Pouilloux, Y., & Ramírez, A. 2017. Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation. *Catalysts*, 7(12): 384.
- Córdoba, M., Ramirez Alfonso, Miranda Cristian, Lederhos Cecilia, Ardila Alba, & Yannick, P. 2018. Catalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Supported on Activated Carbon for Alcohols Oxidation. *Current Catalysis*, 7(3): 185-193.
- Gutierrez, L., Gomez, L., Irusta, S., Arruebo, M., & Santamaria, J. 2011. Comparative study of the synthesis of silica nanoparticles in micromixer–microreactor and batch reactor systems. *Chemical Engineering Journal*, 171(2): 674-683.
- Hu, S. C., & Chen, Y. W. 1998. Partial hydrogenation of benzene: A review. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 29(6): 387-396.
- Lederhos, C. R., Maccarrone, M. J., Badano, J. M., Torres, G., Coloma-Pascual, F., Yori, J. C., & Quiroga, M. E. 2011. Hept-1-yne partial hydrogenation reaction over supported Pd and W catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 396(1): 170-176.
- Lindlar, H. 1952. Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen. *Helvetica Chimica Acta*, 35(2): 446-450.
- Lindlar, H., & Dubuis, R. 2003. Palladium Catalyst for Partial Reduction of Acetylenes, *Organic Syntheses*: John Wiley & Sons, Inc.
- Liprandi, D. A., Cagnola, E. A., Quiroga, M. E., & L'Argentièrre, P. C. 2009. Influence of the Reaction Temperature on the 3-Hexyne Semi-Hydrogenation Catalyzed by a Palladium(II) Complex. *Catalysis Letters*, 128(3): 423-433.
- Maccarrone, M. J., Lederhos, C. R., Torres, G., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Quiroga, M. E., & Yori, J. C. 2012. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 441-442: 90-98.
- Mäki-Arvela, P., & Murzin, D. Y. 2013. Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size. *Applied Catalysis A: General*, 451: 251-281.
- Mehrabadi, B. A. T., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. 2017. Chapter One - A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis*, Vol. 61: 1-35: Academic Press.
- Nijhuis, T. A., van Koten, G., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. 2003. Separation of kinetics and mass-transport effects for a fast reaction: the selective hydrogenation of functionalized alkynes. *Catalysis Today*, 79-80: 315-321.
- Niklasson, C., Andersson, B., & Schoeoen, N. H. 1987. Influence of hydrogen pressure on selectivity in consecutive hydrogenation reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(7): 1459-1463.
- Nishimura. 2001. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. *Organic Process Research & Development*, 5(6): 669-670.

- Pan, C.-J., Tsai, M.-C., Su, W.-N., Rick, J., Akalework, N. G., Agegnehu, A. K., Cheng, S.-Y., & Hwang, B.-J. 2017. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74: 154-186.
- Stakheev, A. Y., & Kustov, L. M. 1999. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, 188(1): 3-35.

# CAPÍTULO 4

---

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización y sus fundamentos teóricos, empleadas para el análisis de los sólidos evaluados en la presente Tesis.

La caracterización de los soportes y catalizadores utilizados se realizó mediante el empleo de las siguientes técnicas fisicoquímicas:

- Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)
- Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>
- Reducción a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
- Desorción a Temperatura Programada
  - Desorción a Temperatura Programada usando como molécula sonda: piridina (TPD-Pir)
  - Desorción a Temperatura Programada Acoplada a Espectroscopia de Masas (TPD-MS).

#### 4.1. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)

La técnica de Espectroscopia de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) surgida como un avance en la espectroscopia tradicional de emisión, ha hecho posible la cuantificación, inclusive como traza, de los elementos de una muestra gracias a la eliminación de la mayor parte de las interferencias químicas. Esta técnica permitió determinar el contenido metálico y especies presentes en los catalizadores.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol

que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos en las muestras son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

El contenido de elementos tales como Pd, Ni, Ag, Cl, Mg en los catalizadores finales fue determinado mediante (ICP-OES) usando un equipo Perkin Elmer OPTIMA 2120, donde las muestras fueron previamente digeridas. Los catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -Mg y  $CaCO_3$ , fueron digeridos de manera de tener el metal en solución y permitir su posterior cuantificación espectrofotométricamente. Para ello, se pesaron aproximadamente 100 mg de muestra en polvo a la cual se agregó  $H_2SO_4$  (diluido) y se colocó sobre plancha calefactora bajo campana hasta disolución total del catalizador a 363 K. Los catalizadores soportados sobre carbón fueron previamente calcinados en mufla a 873 K. Luego se les realizó una digestión sobre plancha calefactora y bajo campana con HCl (concentrado), una vez solubilizado se llevó a volumen y se tomó la alícuota correspondiente para la determinación.

#### 4.2. Isotermas de Adsorción y Desorción De $N_2$

Esta técnica se utiliza para determinar el área superficial de los soportes mediante la adsorción y desorción de un gas inerte, como nitrógeno ( $N_2$  como adsorbato), considerando la cantidad requerida para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie. El área de la muestra se calculó utilizando el área conocida que ocupó cada molécula de nitrógeno a esas condiciones. La adsorción, en el contexto de la interface gas-sólido, denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa de la interface (Kaneko, 1994; Leofanti et al., 1998; Scholten et al., 1985).

Dos factores que se encuentran vinculados con los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Por esta razón, la medida de adsorción de gases y vapores puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido. La mayoría de las isotermas de adsorción y desorción que podemos encontrar en la literatura pertenecen a uno de los cinco tipos denominadas de I a V en la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938) o del tipo VI añadido por la IUPAC (Skalny & Hearn, 2001). Para la determinación del área específica de los soportes,

se empleó el valor de monocapa obtenido a partir del método de las isothermas de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer et al., 1938), adoptando un valor para el área molecular transversal del nitrógeno de 0,162 nm<sup>2</sup> (Leofanti et al., 1998; Lippens & de Boer, 1965). El volumen de monocapa ( $V_m$ ) y el cálculo de área específica se efectuaron de modo automático por el programa del equipo, aplicando la ecuación BET (Yang, 1987).

El método de cálculo se fundamenta en la determinación del gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Para la obtención del volumen de monocapa ( $V_m$ ) se utilizó la representación de la isoterma BET en su forma linealizada (**Ecuación 4.1**):

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left( \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

$V_m$ : volumen de monocapa.

P: presión de equilibrio.

$P_0$ : presión de saturación del nitrógeno.

V: volumen del gas adsorbido en condiciones normales ( $P = 1$  atm y  $T = 273$  K) a la presión parcial P del adsorbato.

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta (**Ecuación. 4.2**):

$$C = \exp \frac{(\Delta H_{con} - \Delta H_{ads})}{RT} \quad \text{Ecuacion 4.2}$$

Donde:

$\Delta H_{con}$ : Calor de condensación

$\Delta H_{ads}$ : Calor de adsorción.

R: Constante de los gases

T: Temperatura absoluta

Donde  $V_m$  y C se obtienen del segmento lineal de la gráfica obtenida mediante la representación de  $P/[V(P_0 - P)]$  versus  $P/P_0$ .

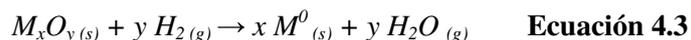
Un instrumento Micromeritics ASAP 2020 fue usado para determinar las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> entre 0,002 y 0,98 de presión relativa ( $P/P_0$ ). El modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) fue usado para calcular el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de los

soportes. Las muestras fueron desgasificadas por 2 h a 523 K en vacío y las isotermas fueron obtenidas a 77K.

### 4.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

La técnica de Reducción a Temperatura Programada es una herramienta valiosa de información en el área de catálisis. Esta técnica brinda información sobre el grado y la facilidad de reducción de los óxidos soportados u otras especies presentes, es decir la facilidad que tiene esa especie para reducirse expresada como función de la temperatura.

Los resultados obtenidos por esta técnica, generalmente se encuentran representados como perfiles de señal del detector en función de la temperatura de calentamiento. La reacción entre un metal en estado oxidado e hidrógeno, para dar metal en estado metálico y agua en estado gaseoso, puede ser representada por la siguiente ecuación general (**Ecuación 4.3**):



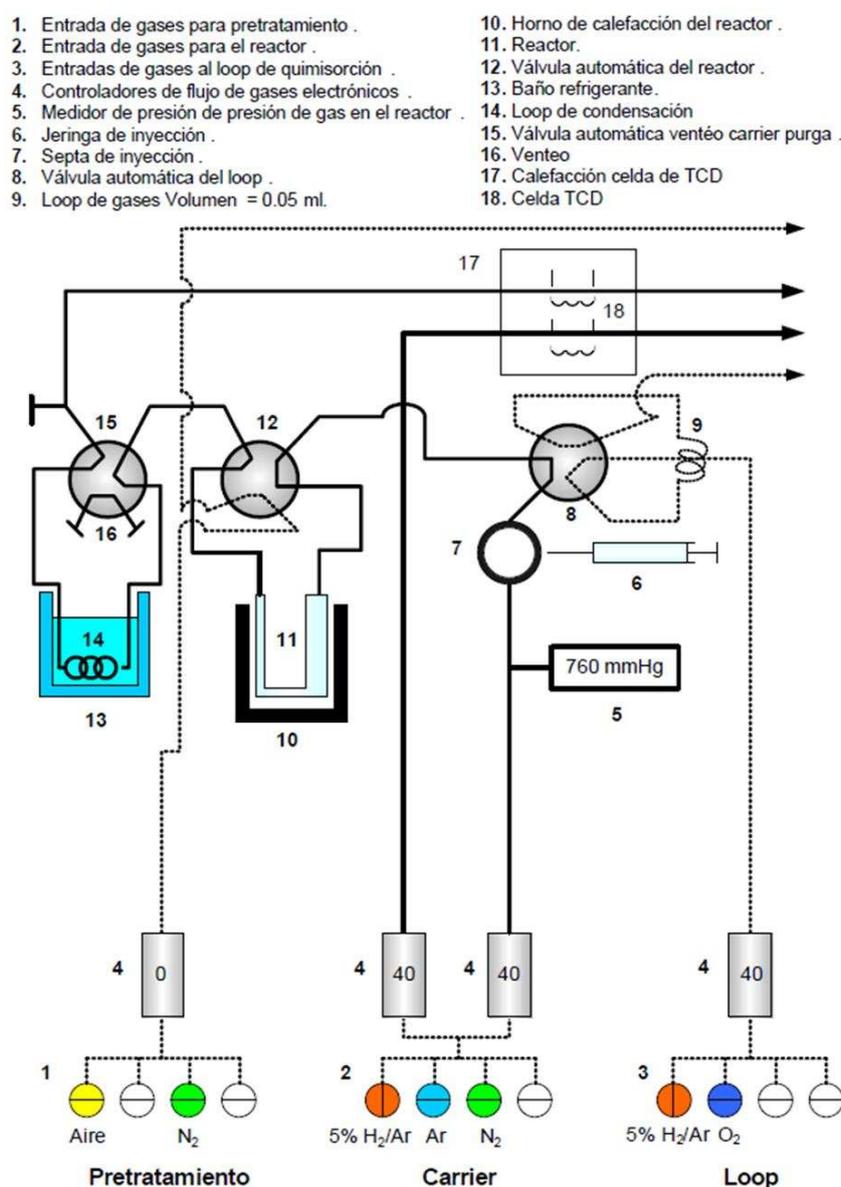
La energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) es negativa para una gran serie de óxidos (PbO, CuO, IrO<sub>2</sub>, RhO, PdO, Ag<sub>2</sub>O, etc.) lo que hace que, termodinámicamente, estas especies sean reducibles (Chou et al., 2001). Sin embargo, también es posible reducir especies en donde  $\Delta G^\circ$  es positivo, esto se puede observar en la siguiente **Ecuación 4.4**:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad \text{Ecuación 4.4}$$

El H<sub>2</sub>O generada durante el proceso de reducción es evacuada con el flujo de gases, lo que ocasiona valores bajos de P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> y si la temperatura es lo suficientemente elevada, es posible que el término RT log (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>) sea lo suficientemente negativo y mayor en valor absoluto al  $\Delta G^\circ$  como para lograr el proceso de reducción de algunos óxidos (SnO<sub>2</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cuando la especie reducida es un óxido másico, para describir la cinética y el mecanismo de reducción, se puede utilizar el modelo matemático de Nucleación o el de Contracción de la Esfera (Hurst et al., 1982). Sin embargo, los óxidos metálicos soportados presentan comportamientos diferentes de reducción de los óxidos másicos, para los cuales este proceso puede ser inhibido o promovido dependiendo de la interacción óxido-soporte. En este método, el detector percibe el consumo de H<sub>2</sub>, cuya señal es representada en función de la temperatura.

Con esta técnica es posible determinar la presencia de diferentes especies oxidadas en un mismo sólido a partir de la aparición de más de una señal de reducción, así como estudiar la influencia de otras variables (método de preparación, composición química, pretratamientos efectuados, influencia del precursor metálico, influencia del soporte, etc.) sobre la reducción de las especies en el sólido (Malet & Caballero, 1988). Hurst et al (Hurst et al., 1982) realizaron una extensa revisión de los conceptos y fundamentos de la técnica de TPR.

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados un equipo Micromeritics Auto Chem II equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) con un esquema mostrado a continuación **Figura 4.1**.



**Figura 4.1.** Equipo utilizado para reducción a temperatura programada.

Las muestras se cargaron en el reactor tubular de cuarzo en forma de U (11), que puede soportar temperaturas de hasta 1273 K. Los caudales de gases de pretratamiento (1), carrier (2) y loop (3) fueron controlados con controladores electrónicos de flujo (4). La válvula automática de muestreo del loop (8) está conectada a un loop (9). El reactor (11) está colocado en un horno de calefacción (12) con control automático de temperatura. Por el reactor pueden ingresar los gases de pretratamiento (1), que mediante la válvula del reactor (12) son venteados sin pasar por la trampa de condensación (14) ni por la celda de detección TCD (18). Cuando por el reactor pasan los gases carrier (2), la válvula del reactor (12) conecta los gases para que pasen primero por el loop condensador (14), cuya función es eliminar los condensables (generalmente agua proveniente de la descomposición de los óxidos metálicos) que pueden contaminar los gases carrier desde el reactor y afectar de esta manera la lectura del detector TCD.

El procedimiento empleado en esta técnica fue el siguiente:

1. Se cargó el reactor con una masa conocida del catalizador (entre 100 y 500 mg).
2. Se llevó el loop a 373 K.
3. Para eliminar el agua que puede estar presente en la muestra, que ocasionaría un error en la lectura del detector TCD, las muestras fueron pre-tratadas a 673 K por 30 min en flujo de argón.
4. Luego, se enfrió el reactor a temperatura ambiente (296 a 298 K). Posteriormente, para los catalizadores con Pd, el reactor se sumergió en una mezcla criogénica de isopropanol a 200 K, debido a que la reducción del óxido de paladio (PdO), generalmente se realiza entre los 273 y 298 K.
5. Se habilitó el pasaje de gas reductor (5%  $v/v$   $H_2/Ar$ ) con un caudal de 40 mL  $min^{-1}$ .
6. Una vez estabilizada la señal del detector, se da inicio a la rampa de calentamiento a 10 K  $min^{-1}$  y por consiguiente a la adquisición de señal del detector hasta 1273 K. En el caso de los catalizadores con soporte de  $CaCO_3$  se llevó hasta 800 K.

#### 4.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una herramienta importante de caracterización para los catalizadores, ya que permite determinar la estructura cristalina de materiales y precursores además de caracterizar metales y sus aleaciones (Chatterjee, 2001). Permite determinar con exactitud el espaciado de los planos cristalográficos a partir del difractograma de rayos X de la muestra. Además, posibilita establecer las diferentes fases cristalinas de la muestra a partir de la comparación con patrones de muestras conocidas. Los difractogramas en base a ciertas variables de los rayos X difractados (posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción),

permiten identificar las especies cristalinas presentes en la muestra a través del método de Fink (Epp, 2016). Para la identificación de la fase de los metales y óxidos metálicos, se compararon las distancias interplanares de los picos de difracción registrados en las muestras, con las de patrones existentes en bibliotecas virtuales y de base de datos.

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X con un ángulo variable sobre la muestra analizada. La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos cristalinos que conforman la estructura de la muestra y también del ángulo de difracción ( $\theta$ ). Los rayos dispersados fuera de fase dan lugar a interferencias destructivas, mientras que los que se encuentran en fase provocan interferencia constructiva, cumpliéndose para éste último caso la Ley de Bragg (**Ecuación 4.5**):

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Dónde:

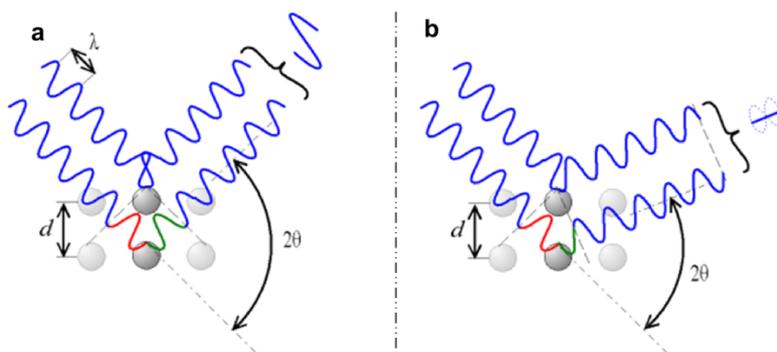
d: distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$ : ángulo de difracción (grados): es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

n: número entero que representa el orden de difracción.

$\lambda$ : longitud de onda de la fuente monocromática de rayos X.

En la **Figura 4.2** se observa un esquema de los dos modos de interferencia mencionadas.



**Figura 4.2.** Difracción de rayos X: a) interferencia constructiva; b) interferencia destructiva.

Las experiencias de DRX se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. La muestra en forma de polvo se colocó sobre la celda porta muestra del equipo, sobre la que incide la radiación. Se empleó una luz monocromática de  $\text{Cu K}\alpha$ , con una longitud de onda  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ .

Para la obtención de los difractogramas de rayos X de las muestras se utilizó una velocidad de barrido de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  entre los ángulos  $2\theta$  de  $10^\circ$  hasta  $85^\circ$ . Previamente los catalizadores fueron reducidos *ex-situ* en atmósfera de  $\text{H}_2$ .

Para el cálculo del tamaño aparente de cristal se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer (Brito & Archer, 2013; Patterson, 1955), la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la **Ecuación 4.6**:

$$L = \frac{B \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde:

L: tamaño aparente del cristal (nm).

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación aplicada (nm).

$\theta$ : ángulo de difracción (grados).

$\Delta(2\theta)$ : ancho medio de la línea de Debye-Scherrer (radianes).

B: constante de Scherrer (generalmente se utiliza el valor 0,9 (Matyi, Schwartz, & Butt, 1987)).

#### 4.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) también conocida por el acrónimo ESCA “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”, es muy empleada en el área de la catálisis debido al elevado contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, su fácil manejo, por ser una técnica no destructiva y además por existir una amplia disponibilidad de equipos comerciales (Aziz & Ismail, 2017; Engelhard et al., 2017).

Una de las aplicaciones de los resultados obtenidos por XPS es el estudio de las superficies de catalizadores. Esta técnica permite detectar los elementos superficiales presentes, cuantificarlos y con los estudios adecuados se pueden obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes (Konno, 2016). De tal manera, es una herramienta muy importante para la caracterización de catalizadores con aplicaciones en los primeros 10 nm de una superficie. Sus usos más frecuentes son:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H y He) en concentraciones mayores al 0,1 %.
- Determinación semi-cuantitativa de la composición elemental de la superficie (error 10%).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\Pi^* \rightarrow \Pi$ .
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.

La técnica de XPS fue desarrollada por Kai Siegbahn (Engelhard et al., 2017; Konno, 2016) basándose en el efecto fotoelectrónico y sus aplicaciones más importantes se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y la energía de los electrones emitidos es relativamente baja ( $\leq 1,5$  keV), siendo detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado con la superficie de la muestra, pueden alcanzar el detector para ser analizados. Durante el proceso fotoelectrónico (**Figura 4.3**) la radiación incidente ( $h\nu$ ) es de gran energía, posibilitando la ionización de un fotoelectrón (etapa 1) que es eyectado fuera de los orbitales con una energía cinética la cual se representa en la **Ecuación 4.7**.

$$E_c = h\nu - BE - \Phi \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Dónde:

$E_c$ : energía cinética del electrón.

$BE$ : es la energía de enlace del cual los electrones son removidos.

$\Phi$ : función trabajo del espectrómetro.

Luego un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío, con emisión de fotones de energía de los rayos-X, etapa 2. Para medir la energía de esos fotones, existe la técnica XRF (X-Ray Fluorescence) que permite cuantificar la composición elemental de la muestra. Esos fotones que provienen de la relajación anteriormente descrita, pueden ionizar electrones secundarios. Estos electrones son conocidos como electrones Auger y sus  $E_c$  no dependen de la energía de la radiación incidente. A diferencia de los electrones primarios, los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger conocido como etapa 3 o proceso Auger (**Figura 4.3**)(Aziz & Ismail, 2017).

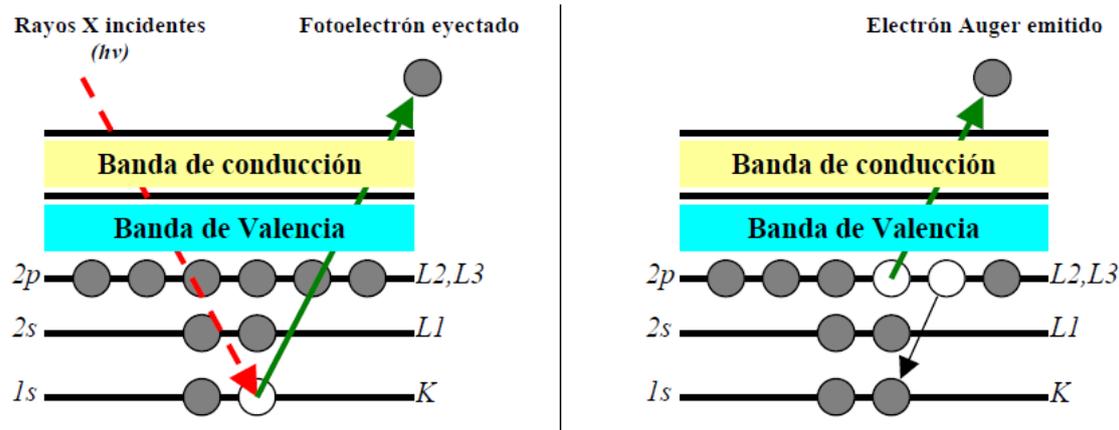


Figura 4.3. Figura izquierda: Proceso Fotoelectrónico; Figura derecha: Proceso Auger.

Generalmente los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica se encuentran en la bibliografía y están presentadas como *BE*, no siendo necesario conocer la energía de la fuente de rayos X para realizar comparaciones con los valores obtenidos por otros autores, lo contrario de lo que ocurre si se reportan los datos como *Ec*.

#### Descripción del equipo de la técnica XPS

Los componentes primarios de un instrumento XPS son: el sistema de vacío, la fuente de rayos X, el analizador de energía del electrón y el sistema de registro de datos. La parte central del equipo la constituye la cámara principal de vacío, donde la muestra es analizada. La **Figura 4.4** es una representación simplificada del equipo utilizado. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

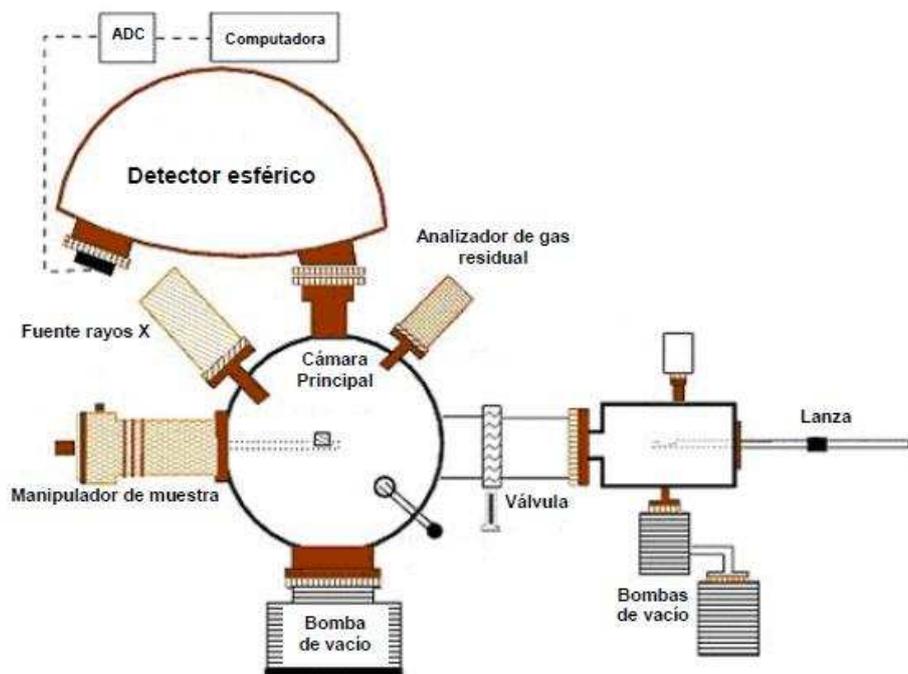


Figura 4.4. Esquema de equipo de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

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 corresponden a la señal de C 1s a 284,6 eV, Al 2p a 74,5 eV y Ca 2p a 46,6 eV, cuando se emplean los correspondientes soportes: RX3 (Carbón Activado),  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -Mg y  $CaCO_3$ , respectivamente. Los valores de energía de enlace contienen una precisión de  $\pm 0,2$  eV. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros y se determinaron las relaciones atómicas superficiales (% át./át.) comparando las áreas bajo los picos luego de la sustracción del background y aplicando las correcciones descritas en bibliografía (Engelhard et al., 2017). Las relaciones atómicas superficiales fueron estimadas a partir de las intensidades integradas corregidas por factores de sensibilidad atómicos (Scholten et al., 1985).

Las señales que se siguieron para los metales y elementos en estudio, así como la posición de los picos correspondientes a los elementos analizados en estado de oxidación cero (0), se presentan en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1:** Señales y posiciones de los picos de los metales y elementos en estudio, en estado de oxidación cero (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Elemento	Señal	BE (eV)
<b>Pd</b>	3d <sub>5/2</sub>	334,9 – 335,1 eV
<b>Ag</b>	3d <sub>5/2</sub>	367,9 – 368,3 eV
<b>Ni</b>	2p <sub>3/2</sub>	852,5 eV
<b>C</b>	1s	284,6 eV
<b>Al (en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	2p	74,5 eV
<b>Cl</b>	2p <sub>1/2</sub>	199,9 eV
<b>Mg</b>	2p	49,3 – 49,9 eV
<b>Ca (en CaCO<sub>3</sub>)</b>	2p	46,6 eV

#### 4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra delgada y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces y tiene una infinidad de usos:

- Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
- Estudio de catalizadores.
- Determinación de impurezas, precipitados, etc.

- Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
- Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
- Determinación de tamaño de partículas en catalizadores, minerales, etc.
- Identificación de planos cristalinos.
- Estudios de ultraestructura de tejidos vegetales y animales.
- Estudios de estructuras moleculares.
- Determinación de estructura cristalina a nivel nanométrico.
- Estudios de interfases en recubrimientos, uniones de materiales semiconductores.
- Estudios a nivel nanométrico de tratamientos térmicos *in situ* al interior del microscopio electrónico.

Un microscopio electrónico de transmisión está constituido básicamente como se observa en la **Figura 4.5**, por: Cañón de electrones, Lentes electromagnéticas y Pantalla. El cañón de electrones de un microscopio electrónico es el responsable de la generación del haz de electrones. Debe reunir ciertos requerimientos, entre ellos que produzca un alto brillo y tenga alta estabilidad. Las fuentes de electrones pueden ser termoiónicas o de emisión de campo, siendo el más común el de emisión termoiónica. Éste está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt (Aziz & Ismail, 2017; Konno, 2016).

Se ilumina una sección transparente a los electrones de la muestra, es decir, una zona muy delgada de ésta con un haz de electrones. El voltaje de aceleración de los electrones es generalmente 100-400 kV. Estos electrones al atravesar la muestra dan lugar al diagrama de difracción en el plano focal de la lente objetivo. La imagen del objeto se produce como segunda transformada de Fourier sobre la pantalla de observación. Diferentes modos de trabajo permiten obtener imágenes de alta resolución (HRTEM), imágenes de campo claro (BF) o de campo oscuro (DF), imágenes de barrido de transmisión (STEM), imágenes de haz débil (weak beam), filtrado de energías (EFTEM), diagramas de difracción de selección de área (SAED), diagramas de microdifracción de electrones y haz convergente (CBED), etc.

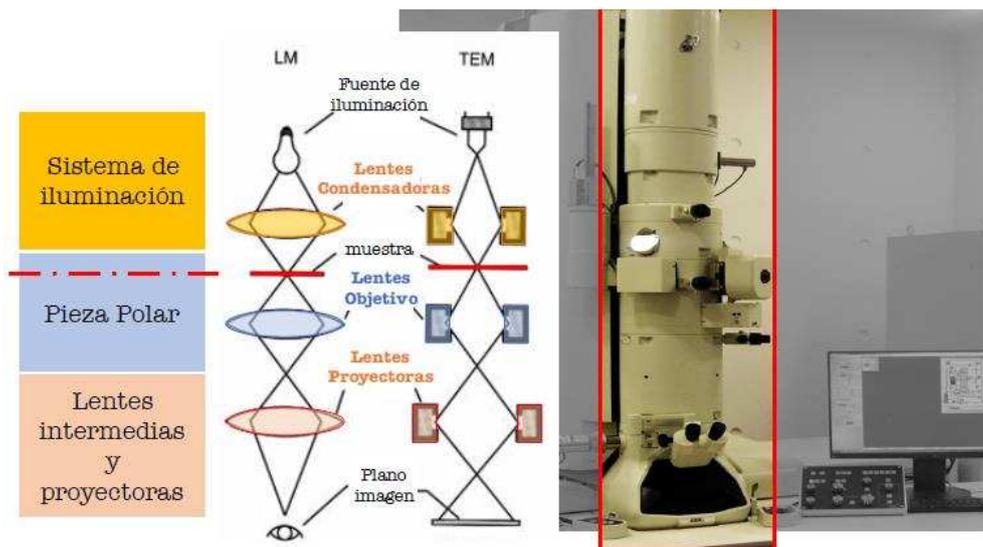


Figura 4.5. Microscopio electrónico de transmisión TEM.

Para la observación de las muestras se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Marca: JEOL, modelo 100 CX II, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV y una magnificación de 270000x. La medición de tamaños se realizó utilizando el software Digital Micrograph., versión 1.8. Cada muestra se molió en un mortero, se dispersó en una solución acuosa de alcohol etílico (50 % v/v) y se colocó en baño ultrasónico durante 15 min. Unas gotas de dicha suspensión se depositaron sobre grillas de Cobre de 200 mesh. Se dejó secar a temperatura ambiente durante 30 min.

En todas las muestras estudiadas, se consideró para el tamaño, la longitud más larga presentada por cada partícula. Los tamaños obtenidos fueron obtenidos promediando el tamaño (**Ecuación 4.8**):

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Donde:

$d_{TEM}$ : Tamaño promedio de partícula.

$n_i$  es el número de partículas con tamaño  $d_i$  (Matyi et al., 1987).

Para la determinación de la dispersión se adoptó el modelo de partícula esférica (Anderson, 1975; Borodziński & Bonarowska, 1997; Sonström & Bäumer, 2011). La utilización del modelo

de partícula esférica fue adoptado según un trabajo publicado por los autores Paryjczak y Szymura (Paryjczak & Szymura, 1979), luego de un intensivo estudio utilizando microscopía electrónica donde consideran que ese modelo es el que mejor ajusta en la determinación de tamaño de partículas y parámetros de dispersión (**Ecuación 4.9**).

$$D = \frac{6 \cdot \sigma \cdot PA}{\rho \cdot N \cdot (d \cdot 10^{-9})} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde:

*d*: diámetro promedio de las partículas metálicas en el catalizador (nm) (**Ecuación 4.8**).

$\sigma$ : número de átomos metálicos por m<sup>2</sup>. (átomo/m<sup>2</sup>).

*PA*: masa atómica del metal (g).

$\rho$ : densidad del metal (g/m<sup>3</sup>)

*N*: Número de Avogadro (6,023x10<sup>23</sup> átomos)

*D*: dispersión metálica [D (%)]

Dado el problema de conocer el parámetro  $\sigma$ , difícil de determinar cuantitativamente, en nuestro caso seguimos el procedimiento habitualmente empleado que consiste en adoptar un valor promedio de los planos de bajo índice, como lo son los planos (100), (110) y (111) (Matyi et al., 1987; Scholten et al., 1985). En la **Tabla 4.2** se presentan los valores de  $\sigma$  del paladio.

**Tabla 4.2.** Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ ) (Matyi et al., 1987; Scholten et al., 1985).

Metal	Densidad (g/m <sup>3</sup> )	$\sigma$ (átomo/m <sup>2</sup> )
Pd	12,02 x 10 <sup>6</sup>	1,27 x 10 <sup>19</sup>

#### 4.7. Desorción a Temperatura Programada

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea TCD (detector de

conductividad térmica), FID (detector de ionización de llama) o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se produzca a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el gas y las especies superficiales en cuestión. Cuando las posiciones activas de la superficie del sólido adsorben gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las multicapas formadas por fisisorción calentando a bajas temperaturas. Posteriormente, se calienta progresivamente la muestra de forma que se va produciendo la eliminación de las especies adsorbidas, las cuales se conducen hasta un detector, pudiendo así obtener un registro de las especies desorbidas en función de la temperatura.

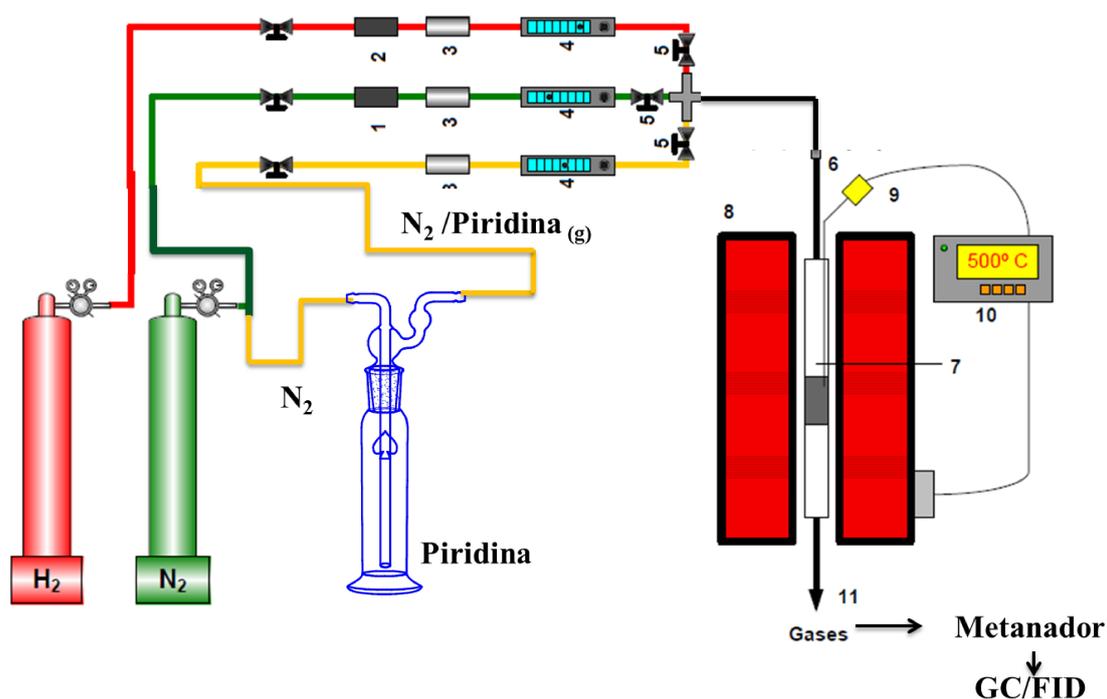
#### 4.7.1. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda: Piridina (TPD-Pir)

El carácter ácido-básico de los catalizadores sólidos es un factor determinante para su aplicación en muchas reacciones industriales. Esta técnica estudia la caracterización de la acidez de un sólido mediante la desorción a temperatura programada con molécula sonda piridina (TPD-Pir). Esta técnica se suele usar para determinar la acidez de ciertos sólidos, habitualmente con una molécula básica: amoníaco o Piridina. De este modo, midiendo la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción se puede obtener información sobre el número total de centros activos y su fuerza. Sin embargo, para una caracterización exhaustiva de la acidez de un material la técnica TPD debería complementarse con otro tipo de técnicas como la espectroscopía infrarroja, ya que el experimento TPD no ofrece información de cantidad ni especifica el tipo de sitio ácido (Lewis o Brønsted).

En la presente tesis se utilizó como molécula sonda la piridina con el fin de obtener información de la acidez de los sólidos a evaluar.

Las medidas TPD de piridina fueron realizadas en un reactor tubular acoplado a un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A con detector FID. El equipo utilizado para los análisis TPD-Piridina se muestra en la **Figura 4.6**. En esta experiencia se pesaron 200 mg de muestra, las cuales fueron reducidas *ex situ* a 573 K por 30 min. Los sólidos fueron cargados en un reactor de cuarzo (7) y tratados con un flujo de 40 mL min<sup>-1</sup> de Nitrógeno a 723 K para la desorción de compuesto fisisorbidos. Luego los sólidos fueron enfriados a temperatura ambiente y fueron tratados con un flujo de N<sub>2</sub> saturado con piridina durante 30 min. Posteriormente la piridina fisisorbida fue eliminada mediante un tratamiento a 418 K por 1 h a un flujo de 40 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. El análisis TPD-Piridina se realizó incrementando la temperatura de 418 K hasta

1000 K a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Los gases fueron enviados a un **metanador** y luego analizados en un Cromatógrafo Gaseoso con detector FID.



**Figura 4.6.** Esquema del equipo de desorción a temperatura programada con molécula sonda Piridina (TPD-Pir).

En la presente tesis solo se estudió por medio del análisis TPD-Pir los **catalizadores con soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$** . Los catalizadores que contienen **soporte de carbón activado RX3**, no tienen análisis de acidez total por la técnica TPD-Pir debido a la desorción de CO y  $\text{CO}_2$  por la descomposición de los grupos funcionales del carbón activado por encima del pretratamiento de la muestra 723 K. Estos compuestos productos de la descomposición pueden generar errores en la medida debido al sistema de metanación catalítica en el sistema de detección CG-FID. Grupos funcionales del carbón activado pueden descomponerse entre 723K-1000K ocasionando errores en la cuantificación.

#### 4.7.2. Desorción a Temperatura Programada Acoplada a Espectroscopia De Masas (TPD-MS).

El análisis TPD-MS realizado sobre el carbón activado RX3, nos permitió conocer más en detalle la cantidad y presencia de diferentes grupos funcionales por medio de la desorción de CO y  $\text{CO}_2$ . De acuerdo a la bibliografía (Cordoba et al., 2017; Figueiredo & Pereira, 2010;

Román-Martínez et al., 1993), el análisis TPD de un carbón activado presenta descomposición de CO y CO<sub>2</sub> a diferentes rangos de temperatura, proporcionando información sobre la cantidad de grupos superficiales tales como ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, lactonas, fenoles y carbonilos o quinonas. A temperaturas entre 423-723 K se observa la descomposición CO<sub>2</sub> originaria del ácido carboxílico y entre 673-923 K, la de los anhídridos carboxílicos y lactonas. A temperaturas entre 873- 1073 K se observan picos de descomposición CO de anhídridos carboxílicos y fenoles, y entre 1023-1273 K para carbonilos y quinonas.

El análisis TPD se realizó al soporte de RX3. Este se llevó a cabo en un equipo simultáneo TG-DTA acoplado a un Espectrómetro de masas (TG-DTA-MS) marca SDT Q600 (TA Instrument, New Castle, USA). El Espectrómetro de Masas es un equipo cuadrupolar de la marca Hiden QGA 0–200 amu. 10 mg de la muestra se sometió a una termogravimetría acoplada a masas con un programa de temperatura de 293 K min<sup>-1</sup> hasta 1273 K en He (100mL min<sup>-1</sup>). El espectrómetro de masas está acoplado al TG mediante un capilar de sílice a 473 K.

#### 4.8. Referencias bibliográficas

- Anderson, J. R. 1975. Structure of metallic catalysts. London; New York: Academic Press.
- Aziz, M., & Ismail, A. F. 2017. Chapter 5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, & D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization*: 81-93: Elsevier.
- Borodziński, A., & Bonarowska, M. 1997. Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts. *Langmuir*, 13(21): 5613-5620.
- Brito, J. A., & Archer, M. 2013. Chapter 9 - X-ray Crystallography. In R. R. Crichton, & R. O. Louro (Eds.), *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*: 217-255. Oxford: Elsevier.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319.
- Chatterjee, A. K. 2001. 8 - X-Ray Diffraction. In V. S. Ramachandran, & J. J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*: 275-332. Norwich, NY: William Andrew Publishing.
- Chou, C.-W., Chu, S.-J., Chiang, H.-J., Huang, C.-Y., Lee, C.-j., Sheen, S.-R., Perng, T. P., & Yeh, C.-t. 2001. Temperature-Programmed Reduction Study on Calcination of Nano-Palladium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(38): 9113-9117.
- Córdoba, M., Miranda, Cristian, Lederhos, C., Coloma-Pascual Fernando, Ardila Alba, Fuentes, G. A., Pouilloux, Y., & Ramírez, A. 2017. Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation. *Catalysts*, 7(12): 384.

- Engelhard, M. H., Droubay, T. C., & Du, Y. 2017. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. In J. C. Lindon, G. E. Tranter, & D. W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*: 716-724. Oxford: Academic Press.
- Epp, J. 2016. 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, & H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*: 81-124: Woodhead Publishing.
- Figueiredo, J. L., & Pereira, M. F. R. 2010. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 150(1): 2-7.
- Hurst, N. W., Gentry, S. J., Jones, A., & McNicol, B. D. 1982. Temperature Programmed Reduction. *Catalysis Reviews*, 24(2): 233-309.
- Kaneko, K. 1994. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. *Journal of Membrane Science*, 96(1): 59-89.
- Konno, H. 2016. Chapter 8 - X-ray Photoelectron Spectroscopy. In M. Inagaki, & F. Kang (Eds.), *Materials Science and Engineering of Carbon*: 153-171: Butterworth-Heinemann.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1): 207-219.
- Lippens, B. C., & de Boer, J. H. 1965. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3): 319-323.
- Malet, P., & Caballero, A. 1988. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 84(7): 2369-2375.
- Matyi, R. J., Schwartz, L. H., & Butt, J. B. 1987. Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *Catalysis Reviews*, 29(1): 41-99.
- NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy, D. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database NIST standard reference database 20, Version 3.5 (Web version), National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.
- Paryjczak, T., & Szymura, J. A. 1979. Electron microscopic and chemisorption comparison studies on the metal dispersion of Pd, Rh, and Ir supported catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 449(1): 105-114.
- Patterson, A. L. 1955. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 77(7): 2030-2031.
- Román-Martínez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., & de Lecea, C. S.-M. 1993. Tpd and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. *Carbon*, 31(6): 895-902.
- Scholten, J. J. F., Pijpers, A. P., & Hustings, A. M. L. 1985. Surface Characterization of Supported and Nonsupported Hydrogenation Catalysts. *Catalysis Reviews*, 27(1): 151-206.
- Skalny, J., & Hearn, N. 2001. 13 - Surface Area Measurements. In V. S. Ramachandran, & J. J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*: 505-527. Norwich, NY: William Andrew Publishing.

- Sonström, P., & Bäumer, M. 2011. Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(43): 19270-19284.
- Yang, R. T. 1987. CHAPTER 2 - Adsorbents and Adsorption Isotherms. In R. T. Yang (Ed.), *Gas Separation by Adsorption Processes*: 9-48: Butterworth-Heinemann.

# CAPÍTULO 5

---

## HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-HEPTINO CON CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

## 5.1. Introducción

En este capítulo se introducirá lo referente a los estudios iniciales realizados para escoger los mejores sistemas catalíticos para su posterior estudio en detalle. En este contexto, se evaluaron diferentes catalizadores metálicos soportados sintetizados, en la reacción test de hidrogenación selectiva de 1-heptino  $C_7$  puro. Esta reacción permitió determinar cuáles sistemas catalíticos presentan los mejores comportamientos de actividad y selectividad para las reacciones de hidrogenación de alquinos terminales de longitud media de átomos de carbono. Esto con el objetivo de emplearlos en la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos puros y principalmente en la purificación de corriente olefínica. A partir de este primer análisis, los mejores sistemas catalíticos fueron elegidos para estudiar sus propiedades fisicoquímicas en detalle con el fin de correlacionarlas con los resultados de actividad y selectividad obtenidos.

## 5.2. Reacción de Hidrogenación Selectiva de 1-Heptino con Diferentes Catalizadores Metálicos Soportados

Como se mencionó en el **Capítulo 2**, encontrar un catalizador correcto para la purificación de alquenos y la hidrogenación selectiva de alquinos puros, es de suma importancia, debido a que hay varios factores que pueden influir sobre la actividad y selectividad de los catalizadores, tal como: método de síntesis, tratamientos térmicos, sal precursora, fase activa, soporte, condiciones de operación, entre otros. Estos factores tienen una relación directa con la actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores y son cruciales para que se produzca una hidrogenación controlada del alquino. Estos parámetros son de gran relevancia al implementar estos sistemas en los procesos de purificación de las olefinas y la valorización de alquenos mediante la hidrogenación selectiva de alquinos.

La reacción test para evaluar el comportamiento catalítico fue la hidrogenación selectiva de 1-Heptino para la obtención de 1-Hepteno. Como punto de partida, se evaluaron diferentes catalizadores que presentan diferencias tales como: la fase activa, soporte, sal metálica precursora, contenido metálico, entre algunas otras variables de síntesis. Esto con el objetivo, de seleccionar los mejores sistemas catalíticos. Los catalizadores evaluados se observan en la **Tabla 5.1**. La síntesis, preparación, nomenclatura entre otras propiedades de estos catalizadores se detallaron en el **Capítulo 3**.

**Tabla 5.1.** Catalizadores evaluados en la hidrogenación selectiva de 1-Heptino.

Catalizador	Fase Activa	Soporte	Carga Metálica	T de reducción ex -situ
Co/RX3	Co	RX3	10 %	673 K
Co/G60	Co	G60	10 %	673 K
Pd/OGr-RT	Pd	O. de Grafeno	3 %	573 K
Ru/ OGr-RT	Ru	O. de Grafeno	3 %	573 K
Pd/ OGr-RQ	Pd	O. de Grafeno	5 %	In situ Zn, HCl
Ru/OGr-RQ	Ru	O. de Grafeno	5 %	In situ Zn, HCl
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 %	573 K
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	0,4 %	573 K
Pd-c/CaCO <sub>3</sub>	Pd	CaCO <sub>3</sub>	0,4 %	573 K
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	RX3	1 %	573 K
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %	573 K
Pd-s/CaCO <sub>3</sub>	Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1 %	573 K
Pd-s/RX3	Pd	CaCO <sub>3</sub>	1 %	573 K
Lindlar	Pd	CaCO <sub>3</sub>	5 %	--
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %	573 K
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	Ag	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1 %	573 K
Ag/CaCO <sub>3</sub>	Ag	CaCO <sub>3</sub>	1 %	573 K
Ag/RX3	Ag	RX3	1 %	573 K
Ag/SiO <sub>2</sub> -Fis	Ag	SiO <sub>2</sub>	1 %	--
Ag/SiO <sub>2</sub> -B18	Ag	SiO <sub>2</sub>	1 %	--
Ag/SiO <sub>2</sub> -B18-Red	Ag	SiO <sub>2</sub>	1 %	473 K

En las **Figuras 5.1 a 5.4** se observan los resultados de Conversión Total (*X*) de 1-heptino en función del tiempo y la Selectividad (*S*) hacia la producción de 1-hepteno en función de la conversión total para los siguientes catalizadores:

- Co<sub>(10%)</sub>/G60 y Co<sub>(10%)</sub>/RX3 (**Figura 5.1**);

- Pd/OGr-RT, Ru/OGr-RT, Pd/OGr-RQ y Ru/OGr-RQ (Figura 5.2);
- Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd-c/CaCO<sub>3</sub>, Lindlar, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 (Figura 5.3);
- Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Ag/CaCO<sub>3</sub>, Ag/RX3, Ag/SiO<sub>2</sub>-Fis, Ag/SiO<sub>2</sub>-B18 y Ag/SiO<sub>2</sub>-B18-Red (Figura 5.4).

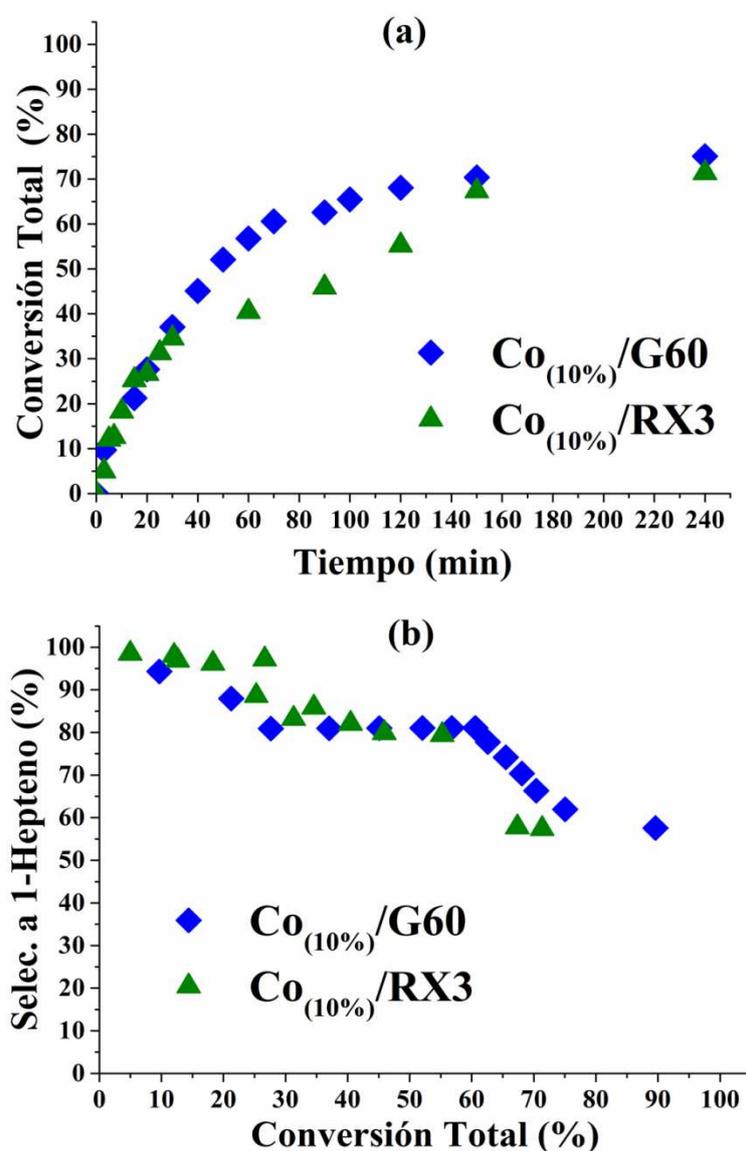
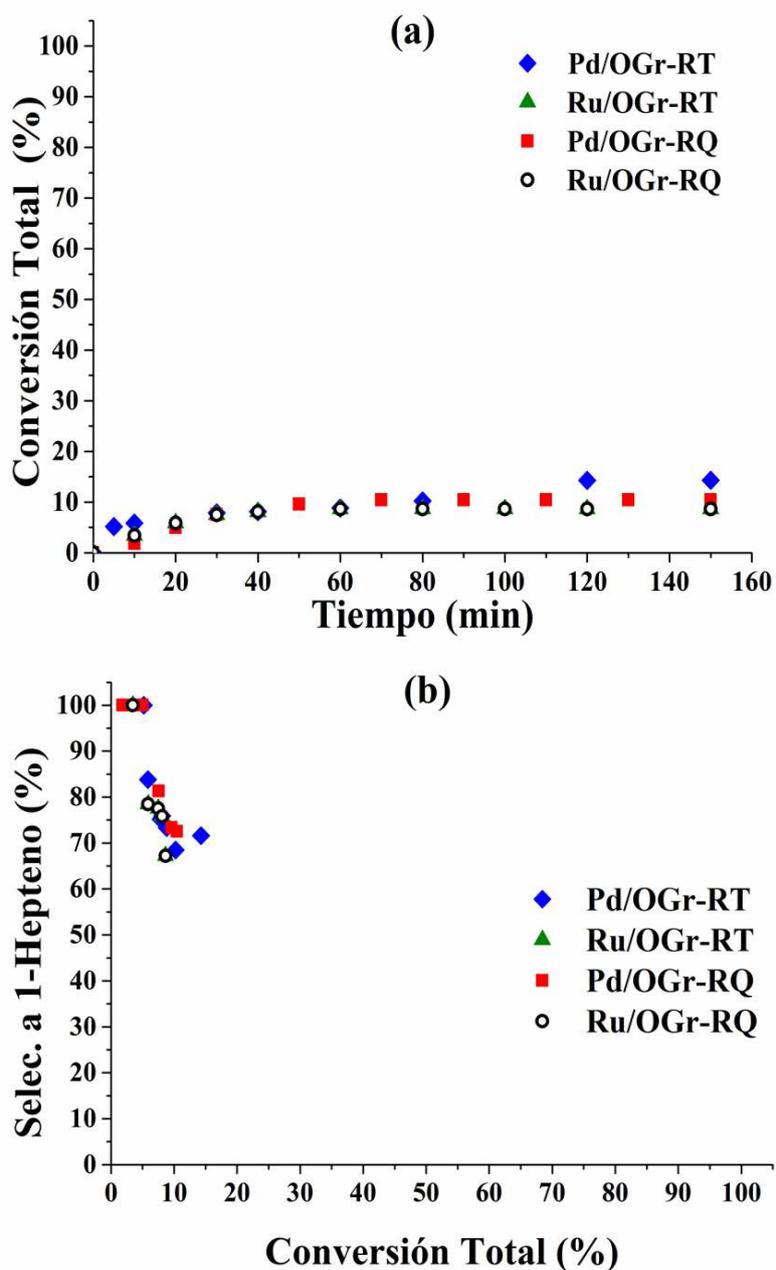


Figura 5.1. (a) Conversión Total (%) de 1-Hepteno vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Co<sub>(10%)</sub>/G60 (♦) y Co<sub>(10%)</sub>/RX3 (▲).



**Figura 5.2.** (a) Conversión Total (%) de 1-Hepteno vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Pd/OGr-RT (♦), Ru/OGr-RT (▲), Pd/OGr-RQ (■) y Ru/OGr-RQ (○).

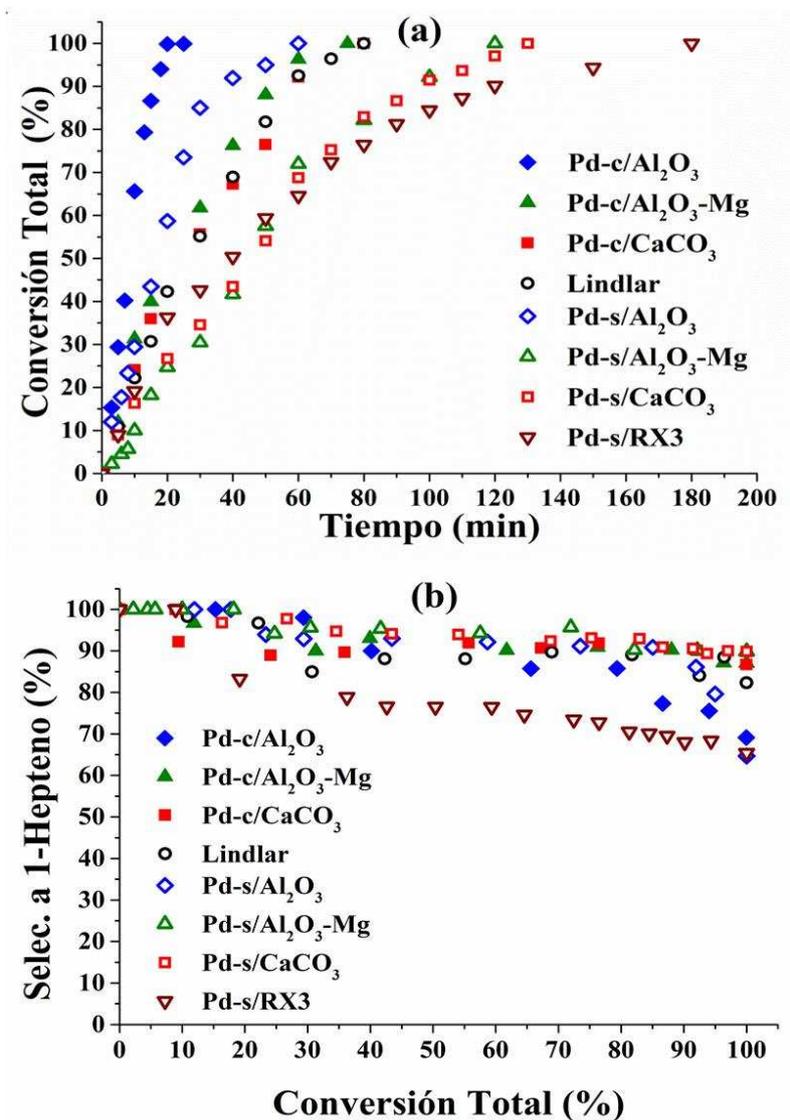
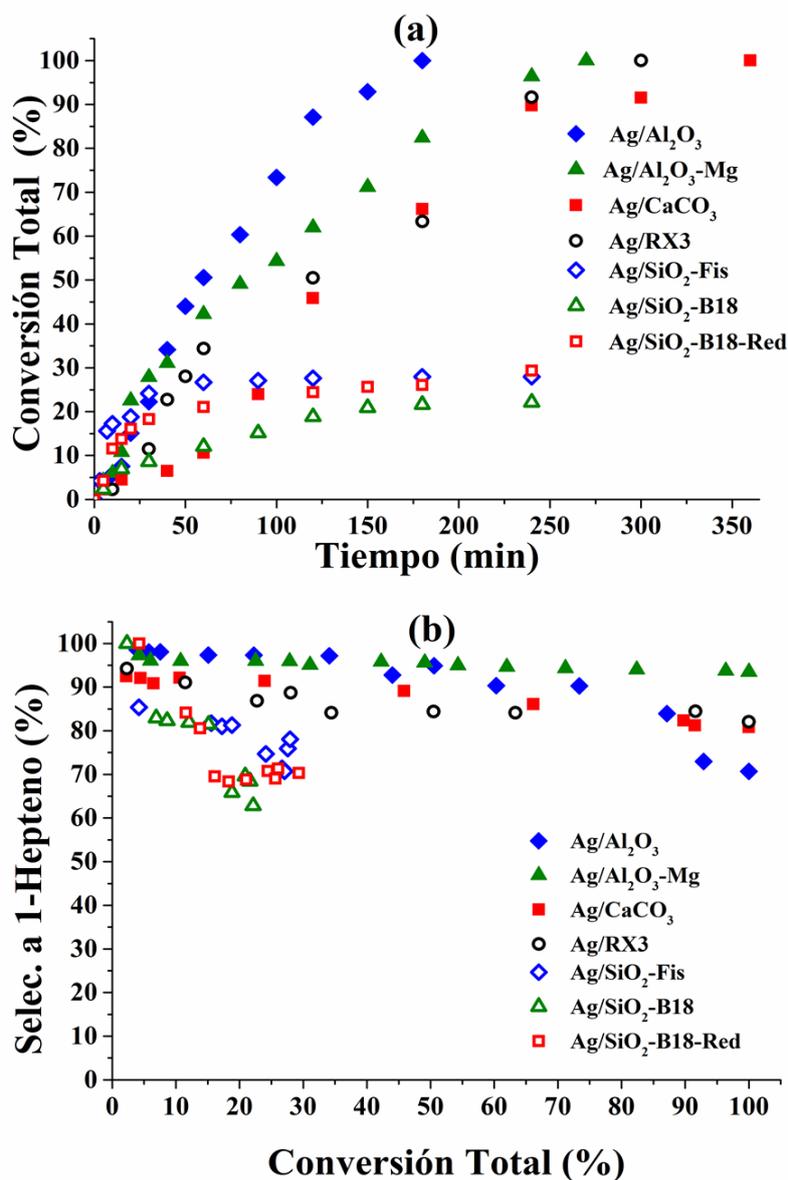


Figura 5.3. (a) Conversión Total (%) de 1-Hepteno vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (♦), Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Pd-c/CaCO<sub>3</sub> (■), Lindlar (○), Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (△), Pd-s/CaCO<sub>3</sub> (□) y Pd-s/RX3 (▽).



**Figura 5.4.** (a) Conversión Total (%) de 1-Heptino vs tiempo (min) y (b) Selectividad (%) a 1-Hepteno vs Conversión Total (%) para catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (♦), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Ag/CaCO<sub>3</sub> (■), Ag/RX3 (○), Ag/SiO<sub>2</sub>-Fis (◇), Ag/SiO<sub>2</sub>-B18 (△), Ag/SiO<sub>2</sub>-B18-Red (□).

En la **Figura 5.5** se representa una gráfica comparativa de los resultados obtenidos para la hidrogenación selectiva de 1-Heptino. En esta gráfica se comparan los valores de conversión total y selectividad para cada catalizador a diferentes tiempos de reacción. En este se evidencia el siguiente orden de conversión total: Pd-c/S y Pd-s/S > Ag<sub>(1%)</sub>/S > Co<sub>(10%)</sub>/G60 y Co<sub>(10%)</sub>/RX3 > Ag/SiO<sub>2</sub> > Pd/OGr-RT, Ru/OGr-RT, Pd/OGr-RQ y Ru/OGr-RQ. (donde S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3). Esto se correlaciona con lo observado en las **Figuras 5.1(a), 5.2(a), 5.3(a)** y

5.4(a) en donde se muestra que todos los catalizadores presentan actividad para la reacción de hidrogenación de 1-heptino.

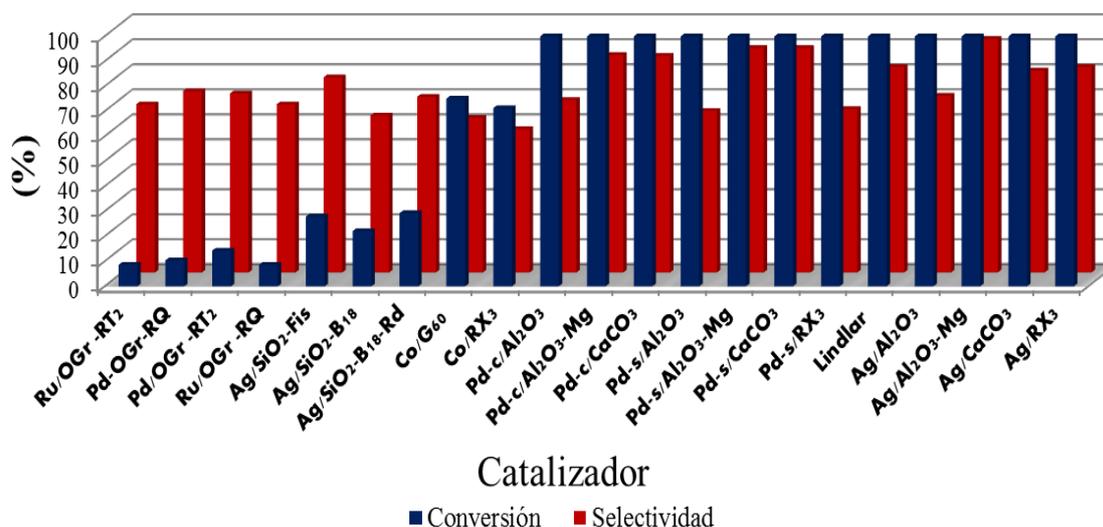


Figura 5.5. Conversión y Selectividad de los catalizadores evaluados.

De la misma manera, en la **Figura 5.5** se observan los resultados de selectividad final obtenida para cada catalizador evaluado. A partir de esta figura se observa que los valores de selectividad varían entre 70 - 95 % aproximadamente en todos los catalizadores. Al comparar la familia de catalizadores evaluados **Tabla 5.1** y los resultados de selectividad hacia la producción de 1-hepteno, se observa que los catalizadores más activos Pd-c/S, Pd-s/S y Ag<sub>(1%)</sub>/S (con S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3), presentan los mejores resultados en cuanto a selectividad, entre el 80-94 % en comparación con los catalizadores Co<sub>(10%)</sub>/G60, Co<sub>(10%)</sub>/RX3, Ag/SiO<sub>2</sub>, Pd/OGr-RT, Ru/OGr-RT, Pd/OGr-RQ y Ru/OGr-RQ, los cuales presentan una actividad baja en la reacción de hidrogenación con valores de selectividad entre 60 y 80 %. Este comportamiento también se correlaciona con lo observado en las **Figuras 5.1(b)**, **5.2(b)** y **5.4(b)** donde se evidencia cómo es el comportamiento de la selectividad a lo largo de la conversión del 1-Heptino. En tanto que para los siguientes catalizadores: Co soportado sobre Carbón Activado, Ag sobre SiO<sub>2</sub>, Pd y Ru sobre Óxido de Grafeno (OGr RT y RQ), se presenta una marcada disminución de los valores de selectividad cuando aumenta la conversión del 1-Heptino, lo que sugiere mayor proceso de sobrehidrogenación. Hay que destacar que parámetros como fase activa, contenido metálico, interacción metal-soporte, tratamiento reductivo, entre otros, pueden tener la mayor relación con el comportamiento catalítico observado.

Como se determinó previamente en este estudio preliminar, durante la hidrogenación selectiva de 1-heptino puro los mejores catalizadores son los que contienen Pd y Ag como fase activa, los cuales tienen baja carga metálica (**Tabla 5.1**). Adicionalmente, se puede sugerir un buen sinergismo entre las fases metálicas de Pd y Ag, cuando están soportadas en: Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Alúmina modificada con Magnesio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ), Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y Carbón Activo (tipo RX3), en comparación con los soportes de  $\text{SiO}_2$  y óxido de grafeno (OGr). Por otro lado, las fases metálicas de Ru y Co soportadas mostraron menor actividad lo que sugiere una menor tendencia a la adsorción disociativa del  $\text{H}_2$  en estos catalizadores. En el caso del catalizador comercial de Lindlar, este presentó una buena actividad con valores de conversión total y de selectividad de 99,9 y 90 %, respectivamente.

A partir de estos resultados se escogieron los catalizadores con mayor performance catalítico para estudiar en profundidad las propiedades fisicoquímicas de los diferentes soportes y catalizadores con diferentes técnicas de caracterización, las cuales ayudarán a correlacionar los resultados obtenidos con las propiedades catalíticas y comprender los fenómenos microscópicos que ocurren durante la reacción de hidrogenación. En este contexto se escogieron los siguientes catalizadores:

- **Pd-c/S, Pd-s/S**
- **Ag/S**

con S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3.

Estos resultados son de suma relevancia en las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos puros ya que pueden determinar el comportamiento en su aplicación en la purificación de corriente olefínica. Adicionalmente, se pretende comparar los resultados con el catalizador comercial de Lindlar, con el objetivo de buscar un catalizador alternativo que se pueda emplear en la hidrogenación de alquinos puros y en la purificación de corriente olefínica.

# CAPÍTULO 6

---

## CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

## 6.1. Introducción

En este capítulo se discutirá todo lo referente a los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización de los diferentes soportes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y **Carbón Activado tipo RX3** empleados en la presente Tesis. Esto con el fin de evidenciar características como: la morfología, acidez superficial, superficie específica, entre otras, y de esta manera poder interpretar la interacción de las sales precursoras con los soportes durante la síntesis de los catalizadores.

Inicialmente, se discutirán las diferencias físico-químicas de cada soporte y la influencia generada al modificar el soporte de alúmina con especies de Magnesio en su superficie. Como se describió en el **Capítulo 3**, el soporte de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue modificado con Sulfato de Magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), por medio de la técnica de impregnación por humedad incipiente, con el objetivo de proporcionar diferentes características fisicoquímicas. Este soporte se denominó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ .

## 6.1. Resultados y Discusión de la Caracterización de Soportes

### 6.2.1. Contenido Metálico de la Alúmina Modificada

La selección del soporte es de gran relevancia porque desempeña diversas funciones, entre ellas, la de dispersar y estabilizar la fase activa, lo cual está directamente relacionado con la actividad y selectividad (Zhang et al., 2010) y evitar la desactivación de los sitios activos durante las evaluaciones catalíticas. Como se mencionó en el **Capítulo 3**, el soporte de alúmina fue modificado por medio de la incorporación de especies de Mg. Este proceso se realizó usando el método de impregnación por humedad incipiente, utilizando como sal precursora el Sulfato de Magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ). Se ha reportado (He et al., 2015; Liu et al., 2017; Stakheev & Kustov, 1999) que la presencia de especies de Mg u  $\text{MgO}$ , en los soportes y catalizadores preparados a partir de éstos, aumentan la selectividad, estabilidad y mejoran propiedades catalíticas debido a la disminución de la desactivación y envenenamiento en la superficie del catalizador. Esto favorecería la actividad catalítica durante la hidrogenación de alquinos y purificación olefínica en mezclas. Los soportes de óxidos mixtos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  obtenidos in-situ, muestran que este tipo de soporte permite obtener catalizadores con alta actividad y selectividad en la hidrogenación de acetileno para la purificación de corrientes de etileno (Feng et al., 2011; Ma et al., 2011). Las mejoras en el comportamiento de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  con respecto a los soportados en alúmina, se ha atribuido a la mayor área

superficial del soporte, a la modificación de la capacidad de reducción de los metales activos y a sus diferencias en el carácter ácido superficial (Feng et al., 2011; Ma et al., 2011). En la **Tabla 6.1** se observa el contenido másico experimental determinado por análisis ICP-OES. El soporte Alúmina modificado ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ) obtuvo un 5,5 %  $\text{m}/\text{m}$  de Mg, siendo similar con el valor teórico esperado, confirmando la presencia de especies de Mg superficial en este soporte.

**Tabla 6.1.** Contenido másico de Magnesio en alúmina modificada.

Soporte	C Teórica Mg (% $\text{m}/\text{m}$ )	C Experimental Mg (% $\text{m}/\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$	5,0	5,5

### 6.2.2. Determinación de Propiedades Texturales

Como se describió en el **Capítulo 4**, Sección 4.2, para el cálculo de superficie específica de los diferentes catalizadores se empleó el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), y se determinaron los parámetros texturales con las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Estos análisis ayudan principalmente, a determinar la superficie expuesta de cada soporte para la deposición de especies metálicas empleando el método de impregnación por humedad incipiente.

La **Figura 6.1** presenta las isotermas de adsorción-desorción obtenida para los soportes de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alúmina modificada con magnesio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ), carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y carbón activado (RX3). Según la clasificación de la IUPAC (Leofanti et al., 1998), la forma de la isoterma depende de la textura porosa de cada sólido. En la **Figura 6.1** se observan diferentes tipos de isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para los soportes empleados. La correspondiente isoterma tipo IV y un bucle de histéresis tipo H2 se presentan en los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  según la nomenclatura de la IUPAC (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). Este comportamiento está asociado a alúminas mesoporosas, un comportamiento similar es reportado por Pawelec y col. (Pawelec et al., 2005). Como se observa en las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  del soporte de alúmina modificada con magnesio  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , la presencia de especies de magnesio no cambia significativamente el comportamiento ni el tipo de isoterma respecto de la alúmina pura (**Figura 6.1**).

Por otro lado, en la **Figura 6.1** se puede observar que el soporte de  $\text{CaCO}_3$  presenta una isoterma tipo II, comportamiento asociado a un sólido macroporoso o no poroso, según la nomenclatura IUPAC (Kaneko, 1994; Leofanti et al., 1998). En esta isoterma a baja presión relativa, se genera la formación de una monocapa de moléculas de  $\text{N}_2$  adsorbidas, mientras que a mayor presión relativa tiene lugar una adsorción multicapa: el espesor del adsorbato  $\text{N}_2$  aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación o una isoterma con alta reversibilidad, este comportamiento también es observado por los trabajos de Ahsan (Ahsan, 1992).

Además, en el caso del soporte RX3 de carbón activado, en la **Figura 6.1** se observa una correspondiente isoterma tipo IV con un bucle de histéresis H4, según la clasificación de la IUPAC (Leofanti et al., 1998). Estas histéresis generalmente se encuentran en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de placas, ejemplos típicos de esta clase de isotermas son los carbonos activos y las zeolitas (Kaneko, 1994). La forma de la isoterma de la muestra RX3 revela la presencia de abundantes mesoporos y supermicroporos estrechos (Díaz-Auñón et al., 2000).

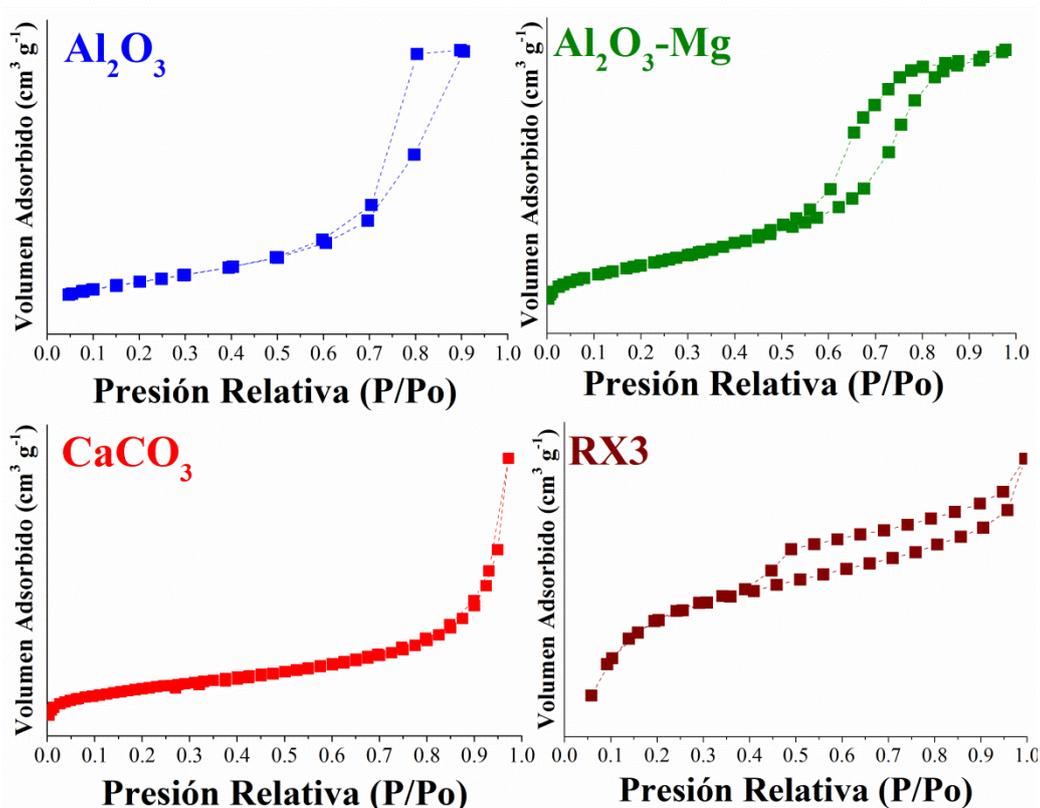


Figura 6.1. Isotermas de adsorción y desorción de Nitrógeno para los soportes.

El área específica superficial ( $S_{BET}$ ),  $V_p$  (volumen de poro promedio) y  $d_p$  (diámetro de poro promedio) se calcularon a partir de isothermas de fisisorción de  $N_2$  para los cuatro soportes utilizados:  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -Mg,  $CaCO_3$  y RX3. Para la determinación del diámetro promedio ( $d_p$ ) y volumen de poro promedio ( $V_p$ ) de los soportes a base de alúmina ( $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3$ -Mg) se utilizó el Método de Barrett, Joyner y Halenda, BJH (Villarroel-Rocha et al., 2014), mientras que para los soportes de carbón activado RX3 y carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) se utilizó el Método “t plot” (Lippens & de Boer, 1965). Los resultados texturales de los soportes se muestran en la **Tabla 6.2**.

**Tabla 6.2.** Resultados de propiedades texturales de los soportes.

Soportes	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
$Al_2O_3$	180	0,53	9,6
$Al_2O_3$ -Mg	120	0,22	7,2
$CaCO_3$	4	0,01	10,6
<b>RX3</b>	1524	0,62	26,7

El soporte de alúmina muestra una  $S_{BET}$  de  $180 m^2 g^{-1}$ ; mientras que el soporte de  $Al_2O_3$  modificado con Mg ( $Al_2O_3$ -Mg) tuvo una reducción notable del área superficial, lo cual es atribuido a la incorporación de magnesio en la superficie de  $Al_2O_3$ . De acuerdo a los resultados obtenidos, se comprueba que los mismos concuerdan con varios reportes publicados previamente por otros autores (Skalny & Hearn, 2001). Los soportes de carbón activado tienen, por lo general, áreas superficiales grandes (Cordoba et al., 2017), mientras que los soportes de alúmina y carbonato de calcio superficies específicas más bajas (Ahsan, 1992; Pawelec et al., 2005).

Las demás propiedades texturales variaron de la misma manera para los soportes en estudio, siendo el valor de volumen de poro  $V_p$  del carbón activado RX3 mucho mayor comparado con los demás materiales. En el caso de los soportes a base de alúmina, se observa que el volumen promedio de poro es mucho más alto que cuando se incorpora Mg ( $Al_2O_3$ -Mg). Estos resultados son importantes porque indican, de cierta manera, la superficie expuesta de los soportes y cómo será su interacción con los precursores metálicos usados para la síntesis de los diferentes catalizadores (Brunelle, 1978; Figueiredo & Pereira, 2010; Pan et al., 2017). Por otro lado, el diámetro promedio de poro,  $d_p$ , del carbón activado RX3 resultó ser el valor más alto que todos los soportes en estudio, esto debido a sus propiedades de macro, meso y microporosidad

(Figueiredo & Pereira, 2010). El  $d_p$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  fue un 25% más bajo que el de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La pérdida relativa de diámetro de poro en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  se debe a la deposición preferencial de partículas de magnesio en la boca de los poros.

### 6.2.3. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda Piridina (TPD-Pir).

Los resultados de desorción a temperatura programada utilizando piridina como molécula sonda (TPD-Pir) permitieron determinar las propiedades ácidas de los soportes empleados:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$ . Los perfiles de desorción a temperatura programada (TPD-Pir) para los soportes se observan en la **Figura 6.2**, y exhiben tres regiones de desorción para la piridina: la **Región-I** situada a temperaturas relativamente bajas entre 400 - 600 K; la **Región-II** entre 600 - 800 K; y la **Región-III** situada a temperaturas elevadas, entre 800 - 1000 K. Estas regiones corresponden a sitios de acidez débil, moderada y fuerte, respectivamente (Asthana et al., 2016; Auroux et al., 2001; Sadeghpour & Haghghi, 2018). De acuerdo con la literatura, diferentes autores (Topsøe et al., 1981; Zakaria, Linnekoski, & Amin, 2012) atribuyen los picos de desorción observados en la región de acidez débil a sitios ácidos de Lewis; los picos de desorción obtenidos en la región de acidez moderada pueden ser asignados a una combinación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Mientras que picos obtenidos en la región de acidez fuerte corresponden a sitios ácidos de Brönsted.

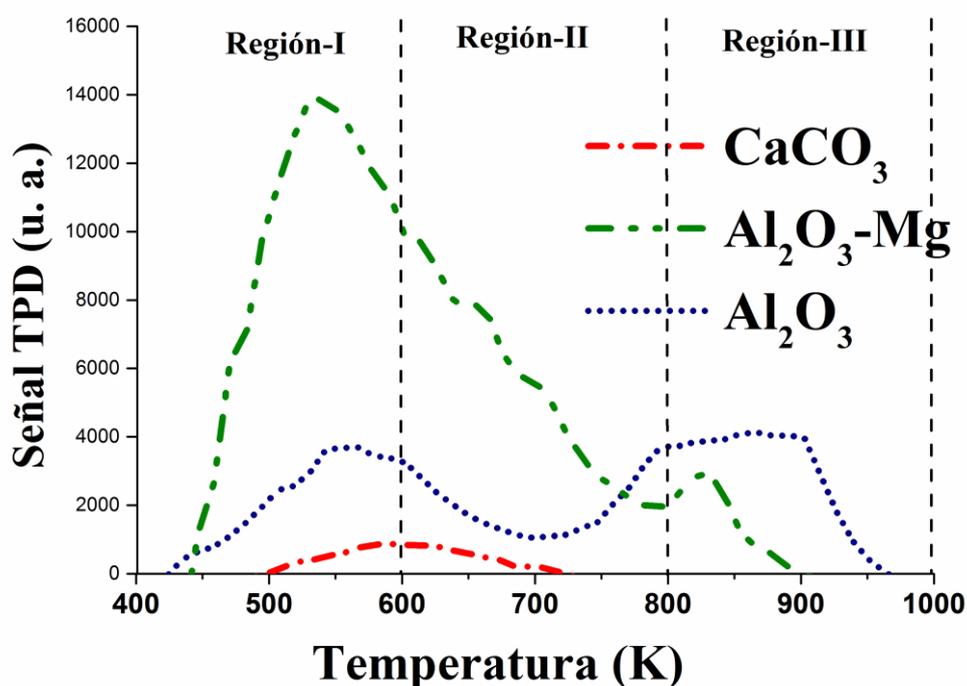


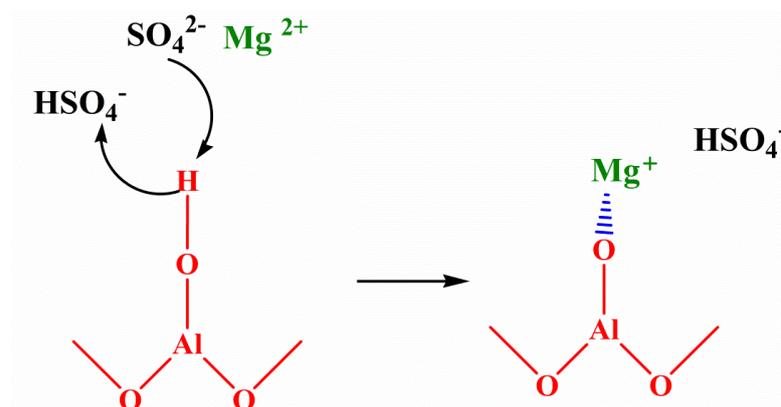
Figura 6.2. Análisis TPD-Piridina de Soportes.

En este contexto, como se observa en la **Figura 6.2**, los tres soportes analizados mostraron diferentes tipos de sitios ácidos. Los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  presentan dos picos con diferente intensidad a lo largo de todo el rango de temperaturas, indicando la presencia de ambos sitios Lewis y Bronsted. En el caso del soporte de  $\text{CaCO}_3$ , se observa un solo pico pequeño a bajas temperatura indicando mayoritariamente sitios débiles Lewis, como era de esperarse.

Los perfiles de TPD de piridina se integraron para obtener, a partir del área bajo la curva, la cantidad de sitios ácidos débiles (400-600 K), moderados (600-800 K) y fuertes ( $T > 800$  K), así como la acidez total para cada soporte. Estos valores de acidez se resumen en la **Tabla 6.3**. Con respecto a los valores de acidez del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , este presenta tres tipos de sitios ácidos, principalmente los sitios de acidez fuerte (sitios ácidos de Brönsted). El soporte modificado de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  si se compara con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fresca, tuvo la mayor acidez Total, principalmente atribuido al aumento de la acidez débil y media (Lewis), mientras que la acidez fuerte (Brönsted) en este soporte se redujo drásticamente. Este comportamiento se puede explicar a través del **Esquema 6.1**. En el proceso de modificación de la alúmina en la cual se adicionó Mg como  $\text{MgSO}_4$ , se produjeron dos tipos de transferencia en simultáneo: (i) la transferencia de un protón de los grupos hidróxido de la superficie (sitios ácidos de Brönsted) al anión de hidrógenosulfato acuoso (sitio básico de Brönsted); (ii) la transferencia de iones distintos a los protones, como son los iones  $\text{Mg}^{2+}$  acuosos (ácido de Lewis), al sitio oxídico de la superficie remanente (sitio básico de Lewis). De esta manera se reduce la acidez de Brönsted (fuerte) y aumenta la acidez de Lewis (débil y moderada) en el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ .

**Tabla 6.3.** Resultados TPD de Piridina.

Sólidos	Acidez Total ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )	Acidez Débil ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )	Acidez Moderada ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )	Acidez Fuerte ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,61	7,09	7,38	18,15
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$	63,58	24,73	35,00	3,85
$\text{CaCO}_3$	1,00	1,00	--	---



**Esquema 6.1.** Intercambio de iones en sitios ácidos de Brønsted del soporte de alúmina durante la impregnación de  $\text{MgSO}_4$ .

El soporte de  $\text{CaCO}_3$  exhibió la acidez total más baja, solo relacionada con los sitios de  $\text{Ca}^{2+}$  (Lewis). Esto está relacionado con las características básicas de este soporte,  $\text{CO}_3^{2-}$ , que es un sitio básico de Lewis.

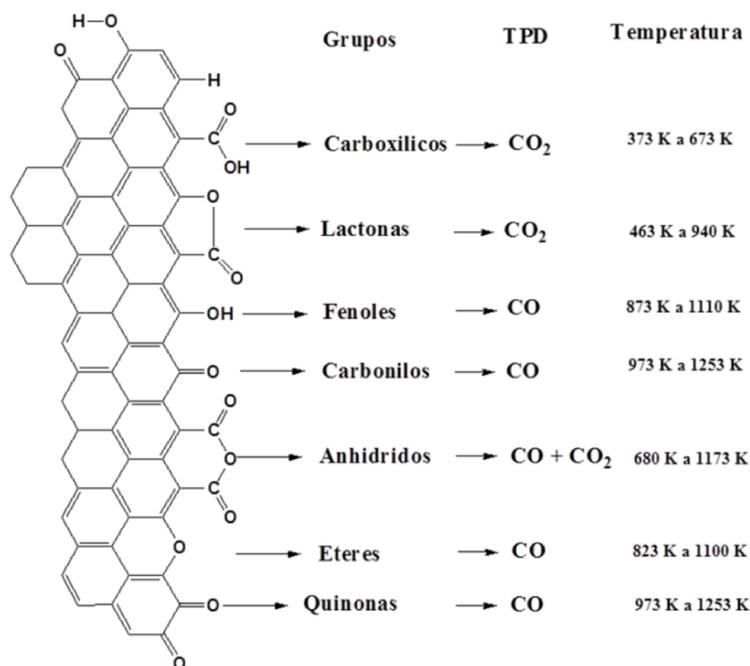
#### 6.2.4. Desorción a Temperatura Programada Acoplada a Espectroscopia De Masas (TPD-MS)

El análisis de Desorción a Temperatura Programada se realizó en un equipo acoplado a un Espectrómetro de Masas (TPD-MS) sobre el soporte de carbón activado RX3. Esto permitió conocer más en detalle la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de este material, que pueden conferir características ácidas al soporte. Se realizó este análisis complementario para este soporte debido a inconvenientes en el sistema de detección del TPD de piridina con el metanador como se describió en la **sección 4.7, Capítulo 4**.

Según datos de bibliografía (Cordoba et al., 2017; Figueiredo & Pereira, 2010; Román-Martínez et al., 1993), el análisis TPD-MS de un carbón activado presenta la descomposición de CO y  $\text{CO}_2$  a diferentes rangos de temperatura, proporcionando información sobre la cantidad de grupos superficiales tales como ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, lactonas, fenoles y carbonilos o quinonas como se evidencia en el **Esquema 6.2**.

A temperaturas entre 373-673 K se observa la generación de  $\text{CO}_2$  proveniente de la descomposición del ácido carboxílico y entre 463-1123 K, a la de los anhídridos carboxílicos y lactonas. A temperaturas más elevadas, entre 873-1073 K, se observan picos correspondientes a

CO debido a la descomposición de anhídridos carboxílicos y fenoles, y entre 1023-1273 K para carbonilos y quinonas. En las Figuras 6.3 y 6.4 se presentan, respectivamente, los perfiles TPD-MS del soporte de carbón activado RX3, correspondientes a la evolución de CO<sub>2</sub> y CO, a medida que se incrementa la temperatura. La deconvolución de señal en ambas figuras, también se presenta.



Esquema 6.2. Rangos de Temperatura correspondiente a la desorción de CO y CO<sub>2</sub> en carbones activados.

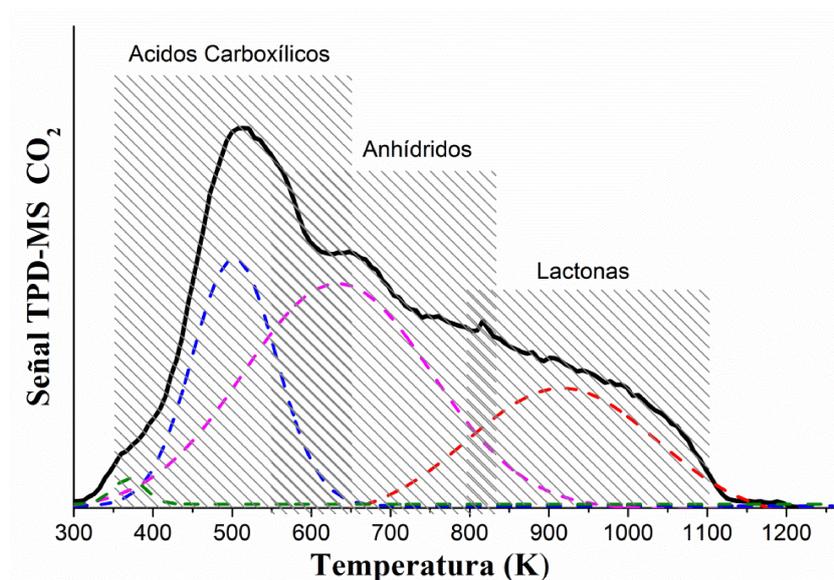
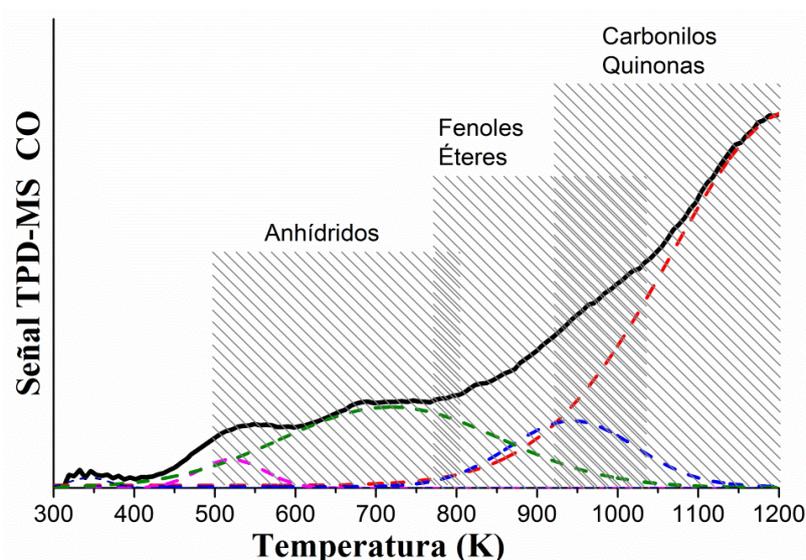


Figura 6.3. Perfil de TPD-MS durante la desorción de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para el soporte de carbón activado RX3.



**Figura 6.4.** Perfil de TPD-MS durante la desorción de CO en función de la temperatura para el soporte de carbón activado RX3.

En la **Figura 6.3** a lo largo del perfil de evolución de CO<sub>2</sub> se observan tres picos definidos entre 400-1000 K estos picos con diferentes intensidades son atribuidos a la presencia sobre la superficie del carbón activado de grupos de ácido carboxílico, anhídridos y lactonas. La deconvolución de este perfil indica que este soporte tiene mayor cantidad de grupos de elevada acidez como son los grupos carboxílicos o anhídridos, los cuales se descomponen a bajas temperaturas. La **Figura 6.4** muestra claramente señales importantes en la evolución del CO en la región comprendida entre 500 y 1200 K propia de grupos anhídridos, fenoles, éteres, carbonilos y quinonas. Es importante notar que un pico elevado y muy amplio a temperaturas mayores a 850 K, el cual corresponde a la presencia de grupos carbonilos/quinona, indica que este soporte tiene elevada concentración de estos grupos, que son más estables térmicamente. A partir de los resultados se puede concluir, que el soporte RX3 tiene diferencias en la cantidad, naturaleza y estabilidad térmica de sus grupos funcionales.

En la **Tabla 6.4** se reportan, las áreas totales de CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> calculadas a partir de la deconvolución de las señales obtenidas en el análisis de TPD-MS para el soporte de RX3. Al observar los resultados es posible ver que el soporte RX3 tiene una mayor cantidad de grupos funcionales tales como: fenoles, éteres y carbonilos/quinona determinada por la concentración de CO liberado en comparación con la concentración de CO<sub>2</sub> liberado. Es importante conocer el tipo y cantidad de grupos funcionales presentes en el soporte, que dan información tanto de su descomposición como de su estabilidad, porque esos grupos pueden interactuar con las fases

activas metálicas y se tendrá una relación directa con las propiedades catalíticas en los catalizadores.

**Tabla 6.4.** Área Total de CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> obtenida por deconvolución de TPD-MS del carbón activado RX3.

Muestra	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	O <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	Área Total
RX3	94,1	36,9	16,9	147,9

### 6.2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

En la **Figura 6.5** se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y Carbón Activado RX3 empleados para la síntesis de los catalizadores. Estos perfiles se usarán de referencia para compararlos con los perfiles de los catalizadores que se presentarán en el **Capítulo 7 y 8**. Los picos de reducción que se observan en la **Figura 6.5** provienen de la reducción del soporte o de impurezas presentes en el soporte.

El perfil de TPR del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presenta un comportamiento característico de dicho material (Badano et al., 2010). Puede observarse que a partir de los 770 K, se produce un decaimiento en la señal del detector TCD, es decir hay un menor consumo de hidrógeno; luego de los 900 K la señal tiende a normalizarse. Resulta conveniente aclarar que en reportes previamente publicados de TPR-H<sub>2</sub> en este tipo de materiales, la señal correspondiente al consumo de hidrógeno debido a los procesos de reducción de las especies superficiales se manifiesta con una señal positiva (hacia la parte superior) de la línea base. En nuestro caso, el comportamiento observado en el perfil de TPR de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser atribuido a la disminución del área superficial (sinterización) debido a la elevada temperatura, este suceso va acompañado de un proceso de liberación de H<sub>2</sub>O (Lee, 1985). La liberación de H<sub>2</sub>O comienza a ocurrir próximo a los 773 K, por este motivo se eligió esta temperatura como la adecuada para la calcinación de los catalizadores debido a que no existen modificaciones notables sobre la superficie específica de la alúmina en ese rango de temperaturas (Lee, 1985). El cambio en el comportamiento en la señal de TCD a los 900 K, se debe a que a partir de esa temperatura la cantidad de H<sub>2</sub>O liberada empieza a disminuir notablemente. En el caso del perfil de TPR de la alúmina modificada con magnesio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg), se observa un comportamiento diferente, inicialmente no se observa un cambio significativo de la línea base solo hasta aproximadamente

850 K, en donde se observa el aumento de la señal TCD, este comportamiento es debido a la reducción de especies del precursor de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ) y  $\text{MgO}$ , en las cuales por el tratamiento reductivo puede generarse  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_3$  residuales (Scheidema & Taskinen, 2011). Un comportamiento similar es observado para el soporte de  $\text{CaCO}_3$  en el cual no se observan cambios significativos a lo largo del análisis solo hasta alrededor de los 900 K. Estos atribuidos a los procesos de descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$  (L'Vov, 1997; Padeste et al., 1990), en este caso durante la descomposición a partir de 900 K se liberan  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los resultados TPR- $\text{H}_2$  del soporte RX3 muestran un pico amplio con un máximo entre 870 – 1100 K. El consumo de hidrógeno observado a alta temperatura es asignado a la reducción de grupos superficiales del soporte (Krishna Murthy et al., 2002; Pinna et al., 1995). El área del pico del consumo de hidrógeno estima una cantidad de especies reducibles de varios grupos presentes en la superficie del soporte, especialmente oxigenados, estos resultados condicen con los encontrados por TPD-MS. Los grupos fenol, carboxilo, carbonilo, etc; así como grupos que contienen nitrógeno son los más susceptibles a los procesos de reducción a esta temperatura.

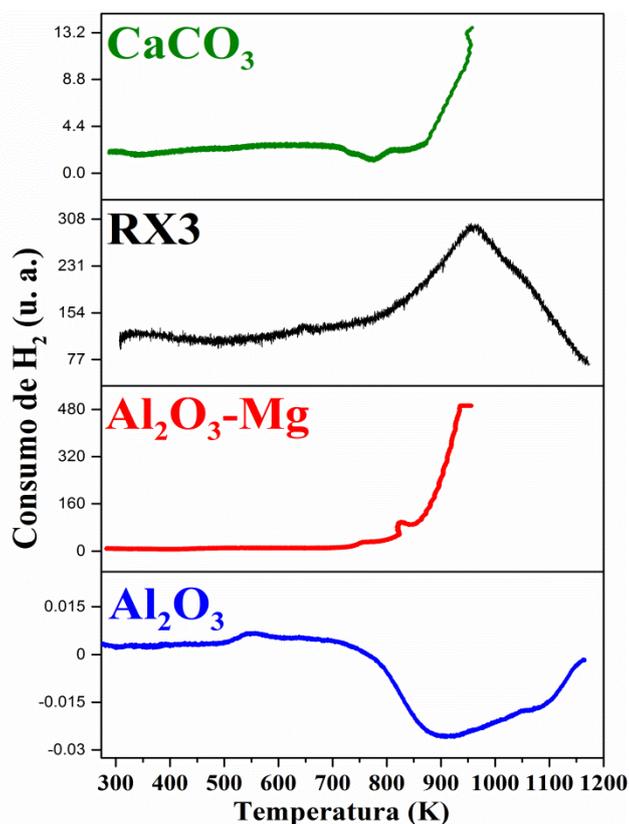


Figura 6.5. Perfiles de TPR- $\text{H}_2$  de los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, carbón activado RX3 y  $\text{CaCO}_3$ .

### 6.3. Referencias Bibliográficas

- Ahsan, T. 1992. The surface properties of pure and modified precipitated calcium carbonate by adsorption of nitrogen and water vapor. *Colloids and Surfaces*, 64(2): 167-176.
- Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R. K., & Saha, B. 2016. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis*, 334: 89-101.
- Auroux, A., Monaci, R., Rombi, E., Solinas, V., Sorrentino, A., & Santacesaria, E. 2001. Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques. *Thermochimica Acta*, 379(1): 227-231.
- Badano, J. M., Quiroga, M., Betti, C., Vera, C., Canavese, S., & Coloma-Pascual, F. 2010. Resistance to Sulfur and Oxygenated Compounds of Supported Pd, Pt, Rh, Ru Catalysts. *Catalysis Letters*, 137(1): 35-44.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319.
- Brunelle, J. P. 1978. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 50: 1211.
- Cordoba, M., Miranda, Cristian, Lederhos, C., Coloma-Pascual Fernando, Ardila Alba, Fuentes, G. A., Pouilloux, Y., & Ramírez, A. 2017. Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation. *Catalysts*, 7(12): 384.
- Díaz-Auñón, J. A., Román-Martínez, M. C., Salinas-Martínez de Lecea, C., L'Argentièrre, P. C., Cagnola, E. A., Liprandi, D. A., & Quiroga, M. E. 2000. [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] supported on an active carbon: effect of the carbon properties on the catalytic activity of cyclohexene hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 153(1): 243-256.
- Feng, J.-T., Ma, X.-Y., Evans, D. G., & Li, D.-Q. 2011. Enhancement of Metal Dispersion and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of a Supported Pd Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4): 1947-1954.
- Figueiredo, J. L., & Pereira, M. F. R. 2010. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 150(1): 2-7.
- He, Y., Fan, J., Feng, J., Luo, C., Yang, P., & Li, D. 2015. Pd nanoparticles on hydrotalcite as an efficient catalyst for partial hydrogenation of acetylene: Effect of support acidic and basic properties. *Journal of Catalysis*, 331: 118-127.
- Kaneko, K. 1994. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. *Journal of Membrane Science*, 96(1): 59-89.
- Krishna Murthy, J., Chandra Shekar, S., Siva Kumar, V., & Rama Rao, K. S. 2002. Highly selective zirconium oxychloride modified Pd/C catalyst in the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane to difluoromethane. *Catalysis Communications*, 3(4): 145-149.

- L'Vov, B. V. 1997. Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. *Thermochimica Acta*, 303(2): 161-170.
- Lee, H. H. 1985. Deactivation of catalysts *AIChE Journal*, 31(3): 523-523.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1): 207-219.
- Lippens, B. C., & de Boer, J. H. 1965. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3): 319-323.
- Liu, Y., Zhao, J., He, Y., Feng, J., Wu, T., & Li, D. 2017. Highly efficient PdAg catalyst using a reducible Mg-Ti mixed oxide for selective hydrogenation of acetylene: Role of acidic and basic sites. *Journal of Catalysis*, 348: 135-145.
- Ma, X.-Y., Chai, Y.-Y., Evans, D. G., Li, D.-Q., & Feng, J.-T. 2011. Preparation and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of Supported Pd Catalyst by the in Situ Precipitation–Reduction Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17): 8693-8701.
- Padeste, C., Reller, A., & Oswald, H. R. 1990. The influence of transition metals on the thermal decomposition of calcium carbonate in hydrogen. *Materials Research Bulletin*, 25(10): 1299-1305.
- Pan, C.-J., Tsai, M.-C., Su, W.-N., Rick, J., Akalework, N. G., Agegnehu, A. K., Cheng, S.-Y., & Hwang, B.-J. 2017. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74: 154-186.
- Pawelec, B., Venezia, A. M., La Parola, V., Cano-Serrano, E., Campos-Martin, J. M., & Fierro, J. L. G. 2005. AuPd alloy formation in Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and its role on aromatics hydrogenation. *Applied Surface Science*, 242(3): 380-391.
- Pinna, F., Signoretto, M., Strukul, G., Benedetti, A., Malentacchi, M., & Pernicone, N. 1995. Ruthenium as a Dispersing Agent in Carbon-Supported Palladium. *Journal of Catalysis*, 155(1): 166-169.
- Román-Martínez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., & de Lecea, C. S.-M. 1993. Tpd and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. *Carbon*, 31(6): 895-902.
- Sadeghpour, P., & Haghghi, M. 2018. High-temperature and short-time hydrothermal fabrication of nanostructured ZSM-5 catalyst with suitable pore geometry and strong intrinsic acidity used in methanol to light olefins conversion. *Advanced Powder Technology*, 29(5): 1175-1188.
- Scheidema, M. N., & Taskinen, P. 2011. Decomposition Thermodynamics of Magnesium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(16): 9550-9556.
- Skalny, J., & Hearn, N. 2001. 13 - Surface Area Measurements. In V. S. Ramachandran, & J. J. Beaudoin (Eds.), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*: 505-527. Norwich, NY: William Andrew Publishing.
- Stakheev, A. Y., & Kustov, L. M. 1999. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, 188(1): 3-35.

- Topsøe, N.-Y., Pedersen, K., & Derouane, E. G. 1981. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 70(1): 41-52.
- Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., & Sapag, K. 2014. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200: 68-78.
- Zakaria, Z. Y., Linnekoski, J., & Amin, N. A. S. 2012. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal*, 207-208: 803-813.
- Zhang, Q., Kang, J., & Wang, Y. 2010. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem*, 2(9): 1030-1058.

# CAPÍTULO 7

---

## CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

## 7.1. Introducción

En este capítulo se presentarán todos los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización para todos los catalizadores monometálicos soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{RX3}$  empleados en la presente tesis. Como ya se describió en el **Capítulo 3**, los catalizadores fueron preparados empleando el método de impregnación por humedad incipiente, utilizando diferentes concentraciones de las especies metálicas activas. Las diferentes propiedades fisicoquímicas de los soportes frescos:  $\gamma$ -alúmina,  $\gamma$ -alúmina modificada con Magnesio, Carbonato de Calcio y Carbón activado  $\text{RX3}$  fueron descriptas en el **Capítulo 6**, y nos permitirá explicar el comportamiento de los mismos durante las evaluaciones catalíticas.

Como se indicó en el **Capítulo 3** se preparó una serie de catalizadores monometálicos, con el objetivo de estudiar: el efecto de la fase activa, del soporte, tamaño de partícula, la dispersión, la acidez, estados electrónicos del metal, contenido de cloro residual, tratamientos térmicos, entre otros; los cuales podrían afectar directamente la actividad y selectividad de cada catalizador durante la reacción de purificación olefínica y la hidrogenación selectiva de alquinos puros.

Para el caso de los catalizadores monometálicos de paladio, se estudiaron dos sales metálicas precursoras para la síntesis de los catalizadores:

- i) El complejo precursor *cloruro de tetraamminapaladio(II)*:  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  el cual fue sintetizado como se describió en el **Capítulo 3**, e impregnado a  $\text{pH}=10,5$ .
- ii) El precursor de *sal metálica Cloruro de Paladio* ( $\text{PdCl}_2$ ) impregnado a  $\text{pH}= 1$  con solución de  $\text{HCl}$ , con excepción de los catalizadores soportados en  $\text{CaCO}_3$ . Durante la impregnación se empleó la técnica de ultrasonido, técnica importante para la síntesis de los catalizadores.

Los catalizadores sintetizados fueron nombrados de acuerdo a la sal metálica evaluada como se describe a continuación:

- **Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y Pd-c/ $\text{CaCO}_3$**  para los catalizadores sintetizados a partir del complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  como precursor.
- **Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , Pd-s/ $\text{CaCO}_3$  y Pd-s/ $\text{RX3}$**  para los catalizadores sintetizados a partir de la sal metálica  $\text{PdCl}_2$  como precursor.

Adicionalmente, se presentan los resultados de caracterización obtenidos para el catalizador comercial de *Lindlar*, con el objetivo de observar sus propiedades y comparar los resultados de

actividad y selectividad en los test catalíticos realizados, con los catalizadores sintetizados durante la Tesis.

Para el caso de los catalizadores monometálicos de Plata y Níquel se estudiaron los resultados de caracterización obtenidos en cuanto a diferencias de carga metálica, sal metálica precursora, interacción con los diferentes soportes, entre otras. Estos catalizadores fueron impregnados con precursores de sal metálica de **Nitrato de Ag** ( $AgNO_3$ ) y **Cloruro de Níquel** ( $NiCl_2$ ) a pH=1 con HCl, con excepción de los catalizadores soportados en  $CaCO_3$ . La técnica para la síntesis fue la impregnación por humedad incipiente (como se describe en el **Capítulo 3**). Los catalizadores sintetizados fueron nombrados como:

- **Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg**, **Ag/CaCO<sub>3</sub>** y **Ag/RX3** para los catalizadores sintetizados a partir de la sal metálica  $AgNO_3$ .
- **Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg**, **Ni/CaCO<sub>3</sub>** y **Ni/RX3** para los catalizadores sintetizados a partir de la sal metálica  $NiCl_2$ .

## 7.2. Caracterización de Catalizadores Monometálicos de Pd

### 7.2.1. Análisis y Discusión de Catalizadores Monometálicos de Pd: Efecto del Precursor, Carga, Acidez del Soporte

#### 7.2.1.1. Contenido Metálico de los Catalizadores

Los términos de “carga metálica” o “contenido metálico” en la Tesis se utilizaron indistintamente para hacer referencia a la cantidad de metal activo que posee el catalizador generalmente expresado como porcentaje en masa ( $\% \text{ }^m/m$ ). El contenido metálico es un factor muy importante a tener en cuenta para la síntesis de los catalizadores, no sólo por ser la fase activa que incide directamente sobre las propiedades fisicoquímicas, sino también por la incidencia en el precio final de los mismos, lo que se puede observar directamente reflejado en el costo de los productos finales en los que estuvieron involucrados; es decir, cuanto menor sea el costo del catalizador, se tendrá un producto o proceso más económico y como consecuencia más competitivo en el mercado. Los catalizadores de bajo contenido metálico presentan por un lado una ventaja económica, y por otro, influyen sobre el tamaño de partículas, la dispersión, cantidad de metal expuesto, lo que está directamente relacionado con el comportamiento de los catalizadores en las reacciones de hidrogenación selectiva: la actividad y selectividad.

En el presente trabajo de Tesis y en función de los objetivos, se ajustaron las condiciones de preparación de los catalizadores para obtener distintas cargas metálicas y evaluar el efecto de estas en las propiedades catalíticas de los monometálicos de Pd preparados. Se eligió como carga metálica de Pd  $0,4 \text{ } \% \text{ }^m/m$  para los catalizadores sintetizados a partir del precursor  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  y  $1 \text{ } \% \text{ }^m/m$  para los sintetizados a partir del precursor  $\text{PdCl}_2$ .

En la **Tabla 7.1** se presenta la nomenclatura de los catalizadores monometálicos de Pd empleados, el precursor utilizado para la preparación de los catalizadores, la carga teórica ( $C^{\text{Teórica}}$ ) y real ( $C^{\text{Real}}$ ) de Paladio. Adicionalmente, se presenta el contenido real ( $C^{\text{Real}}$ ) de Magnesio (Mg) y Cloro (Cl). Todos los análisis fueron determinados mediante espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES) como se describe en el **Capítulo 4**. Los resultados del contenido metálico determinado por ICP-OES muestran que el catalizador comercial de Lindlar presenta una concentración de Pd muy elevada ( $5 \text{ } \% \text{ }^m/m$ ). En el caso de los catalizadores sintetizados a partir de complejo metálico muestran que el catalizador de Pd- $\text{c}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtiene un contenido metálico muy similar al valor teórico  $0,38 \text{ } \% \text{ }^m/m$  versus  $0,4 \text{ } \%$

$m/m$ , respectivamente. Mientras que se encontraron contenidos ligeramente más bajos para los catalizadores de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub>. La presencia de Mg también se confirmó mediante análisis ICP-OES (**Tabla 7.1**) determinándose un 2,7 %  $m/m$  de Mg, después de la preparación del catalizador con el complejo metálico [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> como precursor. Es importante notar que estas discrepancias pueden ser atribuidas a las diferencias fisicoquímicas de los soportes expuestas previamente (**Capítulo 6**) y las condiciones de impregnación en este caso a pH = 10,5. Para estos catalizadores se puede determinar que el contenido metálico obtenido puede estar relacionado con las propiedades texturales de los soportes como el volumen de poro ( $V_p$ ), el cual decrece de la siguiente manera para los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > CaCO<sub>3</sub>, en idéntica relación que el contenido metálico como se observa en la **Tabla 7.1**. En general, a menor volumen de poro en los soportes, se genera una menor adsorción superficial del precursor [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> y, por ende, diferencias en el contenido metálico. Por otro lado, las características de acidez superficial presente en los soportes (**Capítulo 6**) también podrían influir en el contenido de Pd cuando interaccionan con el precursor ion complejo de [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup>, siendo los soportes con mayor acidez total, los que contienen mayor contenido metálico. En el caso de la acidez superficial, la misma podría generar interacción con el complejo precursor a pH = 10,5, lo cual puede explicar de manera similar el contenido metálico final obtenido en los catalizadores de Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>).

**Tabla 7.1.** Resultados ICP del contenido de Pd, Mg y Cl presente en los catalizadores.

Catalizador	Precursor	C Teórica Pd	C Real Pd	C Real Mg	C Real Cl
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0,4	0,38	--	--
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0,4	0,30	2,7	--
Pd-c/CaCO <sub>3</sub>	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0,4	0,22	--	--
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	1	0,86	--	0,41
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	PdCl <sub>2</sub>	1	0,73	2,7	0,22
Pd-s/CaCO <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	1	0,90	--	0,55
Pd-s/RX3	PdCl <sub>2</sub>	1	0,74	--	0,11
Lindlar	--	5	5	--	--

Concentración:  $C^{Teórica}$ ,  $C^{real} = (g \text{ elemento (Pd, Mg, Cl)}/100g \text{ Catalizador})$

En el caso de los catalizadores preparados con el precursor de PdCl<sub>2</sub> todas las muestras presentaron un contenido metálico ligeramente menor al valor teórico (1 %  $m/m$ ). Los

catalizadores de Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron los porcentajes más altos 0,90, 0,86 %<sup>m/m</sup>, respectivamente. Mientras que los catalizadores de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/RX3 mostraron los valores más bajos en el contenido metálico. La presencia de Mg se confirmó de igual manera mediante análisis ICP (**Tabla 7.1**) y se determinó un 2,7 % másico de Mg después de preparación del catalizador con el precursor de sal metálica PdCl<sub>2</sub>. En los catalizadores sintetizados Pd-s/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3), la mayor cantidad de paladio impregnada y el valor de pH pueden tener la mayor influencia en los resultados del contenido metálico en los catalizadores sintetizados. En el caso del soporte de CaCO<sub>3</sub> el carácter adsorbente puede favorecer la presencia de las especies dado que se impregnaron a pH= 5. Mientras que en los demás catalizadores el pH de impregnación podría favorecer la mayor presencia de Pd y cambiar propiedades texturales del soporte debido al medio ácido en el cual se impregna el precursor.

Las diferencias en las propiedades fisicoquímicas presentes en los soportes como la acidez superficial y las propiedades texturales no muestran una relación directa con el contenido metálico, obteniéndose resultados muy similares al valor teórico. El soporte de carbón activado, a pesar de poseer gran área superficial y mayor volumen de poro, al ser empleado en la síntesis se observa que el catalizador final obtenido Pd-s/RX3 posee un valor menor de contenido metálico comparado con el catalizador preparado con CaCO<sub>3</sub> (Pd-s/CaCO<sub>3</sub>). De manera similar, los valores de acidez total presente en los soportes (**Capítulo 6**) no se relacionan directamente con los resultados de contenido metálico. En este caso, es importante destacar que el uso de la técnica ultrasonido en el proceso de impregnación puede ayudar de manera significativa a la apertura de poros y deposición de especies de Pd en los soportes. La impregnación sonoquímica utiliza ondas ultrasónicas con rangos de frecuencia de 20 kHz a 10 MHz para impregnar partículas metálicas de tamaño nanométrico en soportes sólidos ayudando a su deposición con alta dispersión. La cavitación acústica se introduce cuando la solución de impregnación se irradia con vibración ultrasónica. La cavitación acústica implica la creación, el crecimiento y el colapso repentino de burbujas en un líquido (Ruan et al., 2009). Cuando el ultrasonido pasa a través de un líquido, crea una discontinuidad en el mismo al introducir ondas de expansión y ondas de compresión. La energía del sonido es transportada por las burbujas. Las burbujas oscilan alrededor de su posición de equilibrio o crecen en tamaño y finalmente colapsan abruptamente. Su colapso abrupto provoca una inmensa liberación de calor y alta presión, así como un aumento de las tasas de calentamiento o enfriamiento a un punto localizado en el líquido (Liu et al., 2019). Muchos estudios han demostrado que la sonicación puede producir partículas metálicas de tamaño nanométrico muy dispersas. Uno de los estudios es la

preparación de nanopartículas de Pd soportadas en alúmina por Gaudino y col. (Calcio Gaudino et al., 2018). Los autores aplicaron impregnación sonoquímica que resultó en nanopartículas de Pd con un tamaño promedio de 3 nm para una carga metálica de 111,15 mg kg<sup>-1</sup>.

Trabajos investigativos previos (Cordoba et al., 2018) muestran la importancia y los efectos del uso de la técnica de ultrasonido en los procesos de impregnación durante la síntesis de catalizadores a base de cobalto soportado sobre carbones activados. En este estudio se determinó que el uso de ultrasonido durante la impregnación aumenta en gran medida la deposición, dispersión y distribución de las partículas de cobalto en los soportes de carbón activado (Cordoba et al., 2018).

El estudio del contenido de Cl residual en los catalizadores sintetizados es de suma importancia, debido a que la presencia de estas especies está directamente relacionada con las propiedades electrónicas en los catalizadores y va a tener influencia en la actividad y selectividad al ser usados en las reacciones de hidrogenación selectiva. En la **Tabla 7.1** se observan los resultados obtenidos de porcentaje de Cl ( $C^{Real} Cl$ ) para los catalizadores sintetizados a partir del precursor de PdCl<sub>2</sub>. Al comparar los valores obtenidos se muestra que los valores más altos de contenido de cloro, se presentan en los catalizadores Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/RX3, se encontraron los valores más bajos. Este comportamiento puede atribuirse al carácter adsorbente del CaCO<sub>3</sub>. Para los catalizadores con base en alúmina y alúmina modificada se observa que la presencia de especies de Mg superficial tiene una influencia en la cantidad de cloro final, como se observa en la **Tabla 7.1** el catalizador de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg tiene una diferencia de 53.6 % en el contenido de cloro bulk comparado con Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que indica que la presencia de magnesio puede ayudar a una menor presencia de especies de cloro residual. En el caso del catalizador de Pd-s/RX3, el contenido de cloro fue el más bajo indicando una menor interacción de estas especies con el soporte de carbón activado.

#### **7.2.1.2. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda de Piridina (TPD-Pir).**

Como ya se ha explicado en el **Capítulo 4**, en el trabajo de Tesis se utilizó la técnica de Desorción a Temperatura Programada con molécula sonda Piridina para determinar en la acidez total y características ácidas de los sólidos; en este caso los catalizadores monometálicos de Pd sintetizados. Con este análisis se puede obtener información acerca del efecto de la impregnación de especies de Pd partiendo de diferentes precursores en el catalizador obtenido. Además nos permite estudiar las propiedades ácidas del catalizador sintetizado, las que pueden

influir en las propiedades catalíticas como actividad y selectividad en las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos puros y en la purificación de corrientes de olefinas mediante hidrogenación selectiva.

En la **Figura 7.1** y **7.2** se observan los resultados de desorción a temperatura programada con molécula sonda Piridina (TPD-Pir) para los catalizadores sintetizados a partir de complejo precursor  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  y para los catalizadores sintetizados a partir de  $PdCl_2$ , respectivamente. Estos resultados se comparan con los resultados obtenidos para el catalizador comercial de Lindlar. Los perfiles TPD-Piridina de los sólidos (**Figura 7.1, 7.2**) exhiben tres regiones de desorción para la piridina en donde se observan distintos picos con diferente intensidad. La **Región-I** situada a temperaturas relativamente más bajas alrededor 400 - 600 K, la **Región-II** situada a temperaturas relativamente medias alrededor 600 - 800 K y la **Región-III** situada a temperaturas relativamente altas, alrededor de 800 - 1000 K. Estas regiones corresponden a sitios de acidez débil, moderada y fuerte respectivamente (Asthana et al., 2016; Auroux et al., 2001; Sadeghpour & Haghghi, 2018). De acuerdo con la literatura, diferentes autores (Topsøe et al., 1981; Zakaria et al., 2012), y comparándolo con el análisis TPD-NH<sub>3</sub>, los picos de desorción referentes a sitios de acidez débil son atribuidos a sitios ácidos de Lewis, los picos de desorción referentes a sitios de acidez moderada pueden ser atribuidos a una combinación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Mientras los sitios de acidez fuerte pueden ser atribuidos a sitios ácidos de Brönsted.

Comparando los resultados observados en el **Capítulo 6**, se puede determinar que los perfiles TPD-Piridina de los catalizadores sintetizados con los diferentes precursores cambia con respecto a los resultados obtenidos para los soportes, indicando la influencia de estos procesos de síntesis en las propiedades ácidas de los catalizadores obtenidos.

En la **Figura 7.1** se observan los perfiles TPD-Piridina de los catalizadores monometalicos de Pd sintetizados con el complejo precursor ( $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ ) y el catalizador comercial de Lindlar. El perfil del catalizador Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy diferente al del soporte libre de Pd (**Capítulo 6**), el área de la **Región-I** aumentó notablemente, además se observa un pico pronunciado en la **Región-II** que apareció a 723 K; mientras que el último pico de acidez fuerte de la **Región III** se redujo notablemente. Por otro lado, en el caso de los perfiles TPD-Piridina del catalizador de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se generó un desplazamiento del perfil a temperaturas más bajas. Mientras que los perfiles de los catalizadores de Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y del catalizador comercial de Lindlar, son bastante similares a las del soporte libre.

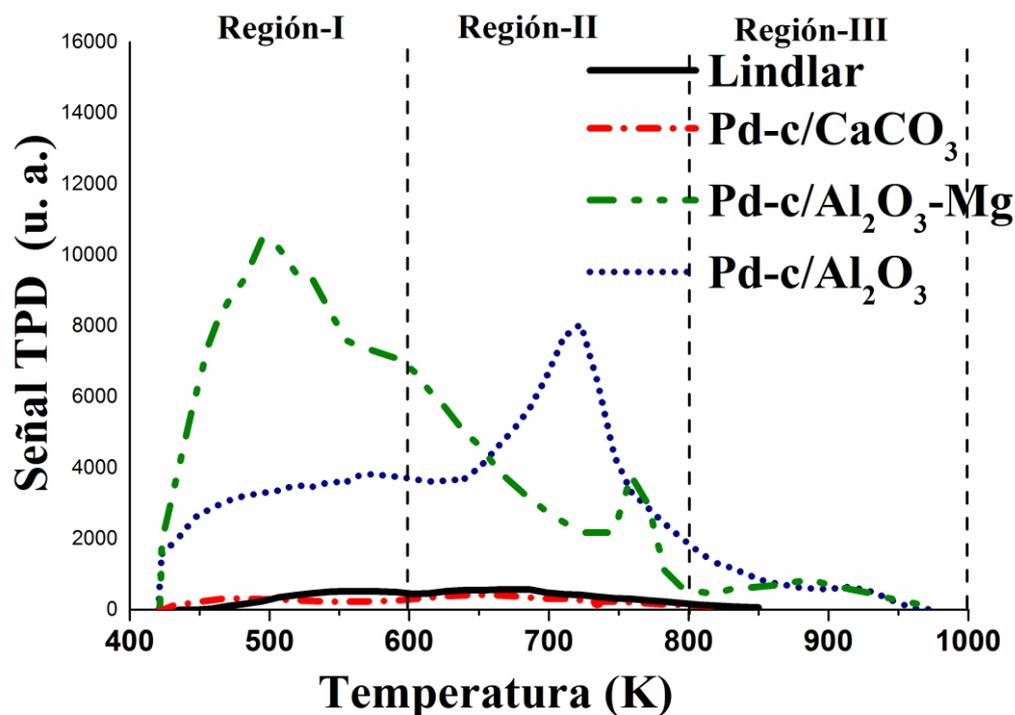


Figura 7.1. Análisis TPD-Piridina de Catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>).

La Figura 7.2 muestra los perfiles de desorción de TPD-Piridina de los catalizadores de Pd sintetizados con la sal metálica ( $PdCl_2$ ) y el catalizador comercial de Lindlar. Se puede observar que el perfil del catalizador Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es también diferente al del soporte puro (Capítulo 6). En este caso es importante observar que el área de la **Región II** presentó un aumento muy pronunciado. Además, se observa que se conserva el pico pronunciado de la **Región I**, mientras que el último pico de acidez fuerte de la **Región III** disminuye significativamente con respecto al perfil de soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura. Por otro lado, para los perfiles TPD-Piridina del catalizador de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se observa un marcado desplazamiento hacia temperaturas más bajas y una disminución del área de la **Región I**. En el caso de los perfiles de los catalizadores de Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y el catalizador comercial de Lindlar son bastante similares a las del soporte puro y al perfil del catalizador sintetizado a partir del complejo metálico, Pd-c/CaCO<sub>3</sub>.

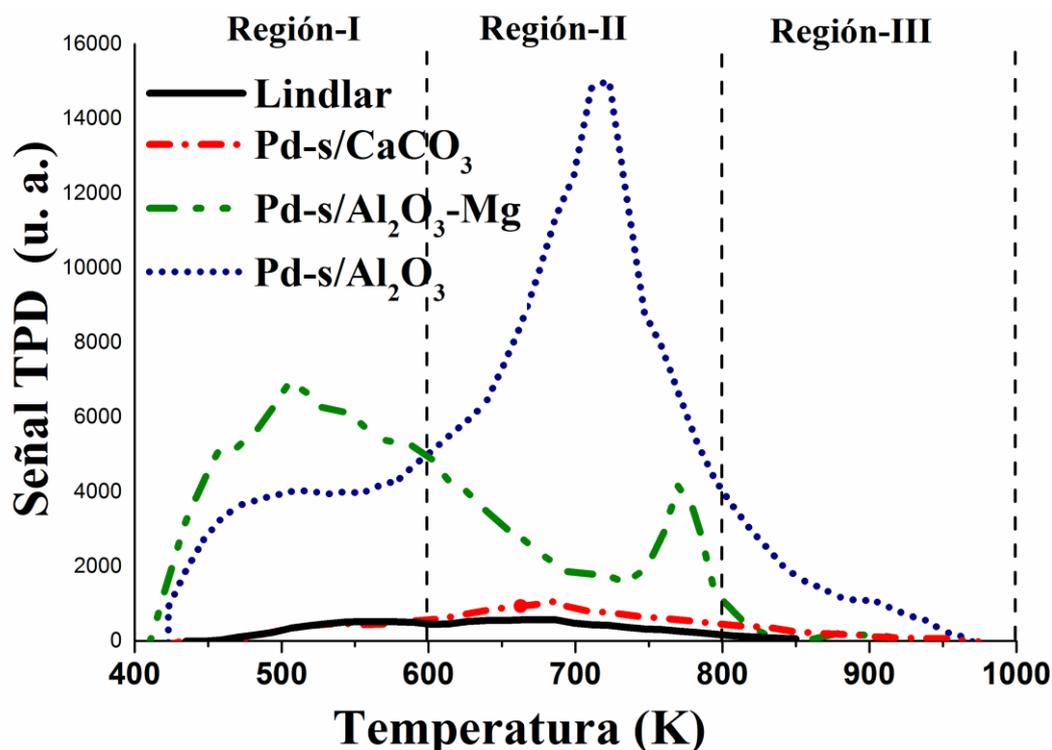


Figura 7.2. Análisis TPD-Piridina de Catalizadores Pd-s/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>).

Los perfiles de TPD de piridina se integraron para obtener la cantidad total de sitios ácidos débiles (400-600 K), moderados (600-800 K) y fuertes ( $T > 800$  K), y la suma de las áreas correspondientes permite determinar la acidez total para cada sólido. Estos valores de acidez se observan en la **Tabla 7.2**. En términos comparativos se tabularon de la misma manera los resultados obtenidos en la caracterización de los soportes presente en el **Capítulo 6**. Respecto a estos valores se concluyó que la acidez total es mayor para el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg comparado con el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCO<sub>3</sub>. El soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco presenta, tres tipos de sitios ácidos, principalmente los sitios de acidez fuerte (Brönsted). El soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg tuvo la mayor acidez Total, principalmente atribuido al aumento de la acidez débil y media de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lewis). El soporte de CaCO<sub>3</sub> exhibió la acidez total más baja.

En la **Tabla 7.2** se observa un marcado aumento en la acidez total luego de la adición de Pd con el precursor complejo metálico en los catalizadores Pd-c/S. El orden observado de la fuerza de acidez total y débil fue: Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg >> Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >>> Lindlar > Pd-c/CaCO<sub>3</sub>. El orden de la fuerza de acidez media fue Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg >>> Lindlar > Pd-c CaCO<sub>3</sub>. La acidez total, media y débil de Lindlar y Pd-c/CaCO<sub>3</sub> fueron las más bajas. Esto se debió principalmente al carácter básico del soporte. El perfil TPD-Pir del catalizador Pd-c/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg

mostró que la incorporación de Pd (II) mediante el precursor del complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  sobre el soporte de alúmina modificado con magnesio, tiene el mayor efecto sobre la cantidad y calidad de las propiedades ácidas, mostrando una mayor acidez débil y mayor acidez total. Mientras que se observa una disminución de la acidez moderada en comparación con el catalizador de Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

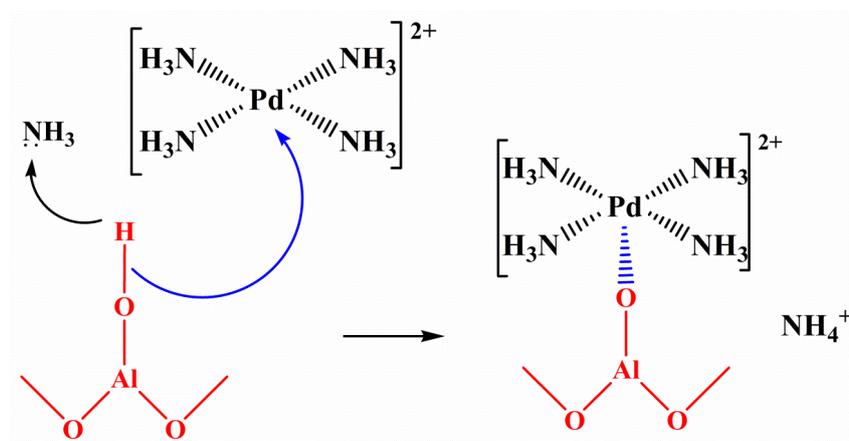
**Tabla 7.2.** Resultados TPD de Piridina de Soportes y catalizadores monometálicos de Pd.

<i>Sólidos</i>	<i>Acidez Total</i> ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )	<i>Acidez Débil</i> ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )	<i>Acidez Moderada</i> ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )	<i>Acidez Fuerte</i> ( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,61	7,09	7,38	18,15
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$	63,58	24,73	35,00	3,85
$\text{CaCO}_3$	1,00	1,00	--	---
<b>Pd-c/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	56,76	18,72	37,82	0,22
<b>Pd-c/<math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}</math></b>	72,92	53,31	19,32	0,29
<b>Pd-c/<math>\text{CaCO}_3</math></b>	4,27	0,88	3,39	---
<b>Pd-s/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	106,38	37,71	63,54	5,13
<b>Pd-s/<math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}</math></b>	82,05	65,89	14,40	1,75
<b>Pd-s/<math>\text{CaCO}_3</math></b>	7,02	0,72	6,30	---
<b>Lindlar</b>	5,26	1,17	4,09	---

Feng y col. (Feng et al., 2011; Ma et al., 2011) mostraron un comportamiento similar en sus estudios utilizando la técnica TPD- $\text{NH}_3$  para una serie de catalizadores basados en Pd-Mg: Pd/MgAl-LDH/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PdO/MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificado con MgO y Im-PdO/MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El aumento de la acidez se atribuyó a la presencia de especies de Pd, responsables del aumento de los diferentes tipos de sitios ácidos de Lewis y la pérdida de los sitios de Brönsted de los catalizadores.

Como se muestra en el **Esquema 7.1**, durante la síntesis de los catalizadores, a pH=10,5, los grupos ácidos de Brönsted de los soportes de alúmina y alúmina modificada transferirían el protón de los grupos de superficie  $\text{AlO}_2\text{OH}$  (sitio ácido de Brönsted) al solvente de amoníaco (sitio básico de Brönsted). Al mismo tiempo, el óxido remanente (Sitio básico de Lewis) se uniría al elemento central del complejo, Pd(II), que actuaría como sitio ácido de Lewis, del complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Brunelle (Brunelle, 1978) declaró que a valores de pH inferiores a su PI (punto isoeléctrico) una partícula de óxido adsorbe aniones compensadores como  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,

mientras que a valores de pH superiores a su PI, la superficie adquiere una carga negativa neta y adsorbe cationes, como  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .



**Esquema 7.1.** Transferencia simultánea de  $\text{H}^+$  y de iones en sitios ácidos de Brønsted de los soportes de alúmina o alúmina modificada durante la impregnación de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  usando solución buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  como solvente.

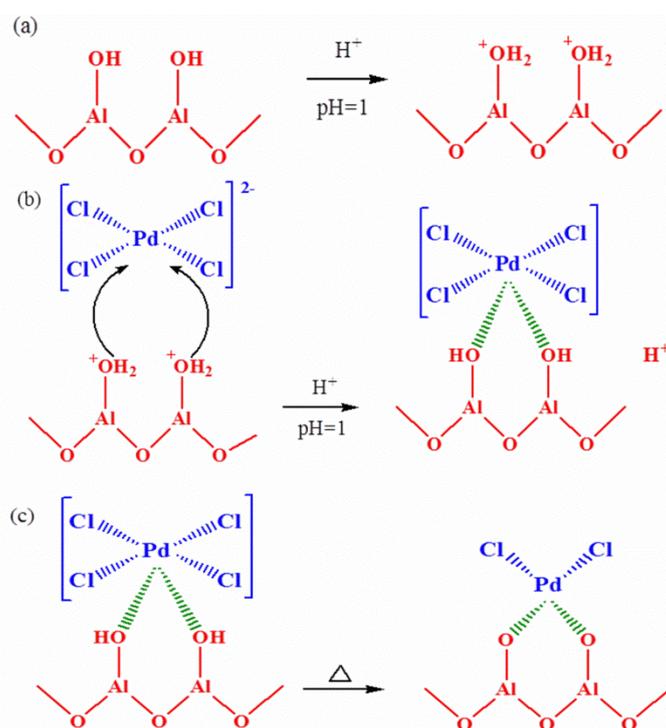
Por otro lado, en la **Tabla 7.2** se observa un marcado aumento en la acidez total luego de la adición de Pd al usar el precursor de sal metálica  $\text{PdCl}_2$  en los catalizadores Pd-s/S. El orden observado de la fuerza de acidez total y media fue: Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  >> Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg >>> Pd-s/ $\text{CaCO}_3$  > Lindlar. Mientras que el orden de la fuerza de acidez débil fue Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg >> Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  >>> Lindlar > Pd-s/ $\text{CaCO}_3$ . La acidez total, media y débil de Lindlar y Pd-s/ $\text{CaCO}_3$  fue la más baja. Esto se debió principalmente al carácter básico del soporte. El perfil TPD-Piridina del catalizador Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró que al emplear la sal metálica de  $\text{PdCl}_2$  se genera un aumento de la acidez comparada con los demás catalizadores sintetizados, esto debido a que las especies  $\text{Cl}^-$  residuales, durante las etapas de calcinación generarían la formación de especies oxiclорuros de paladio ( $\text{PdO}_x\text{Cl}_y$ ) responsables de acidez de Lewis, del tipo débil y moderada. Mientras que en el catalizador de Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg sigue predominando la cantidad y calidad de las propiedades ácidas débiles en comparación con los catalizadores sintetizados con el precursor de complejo metálico Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg.

Contrariamente a lo explicado en el **Esquema 7.1**, donde la impregnación del complejo se realiza en presencia de solución amoniacal ( $\text{pH} > 7$ ), para la impregnación de la sal precursora el  $\text{pH} = 1$  con excepción de los catalizadores soportados en  $\text{CaCO}_3$ , la cual se obtuvo mediante la adición de  $\text{HCl}$  a la solución precursora de  $\text{PdCl}_2$  (**Capítulo 3**). El ion  $\text{Pd}^{2+}$  en solución favorece la formación de complejos cuadrado plano  $[\text{PdL}_4]^{2-}$  a  $\text{pH} \leq 1$  (Toebe et al., 2001). El

anión complejo de paladio con carga negativa más comúnmente utilizado es  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , que es estable a  $\text{pH} \leq 7$ , siempre que la relación  $\text{Cl}^-/\text{Pd}^{2+}$  sea lo suficientemente alta como para evitar la hidrólisis (Bel'skaya et al., 2010).

Generalmente, se usa una solución de  $\text{PdCl}_2$  en ácido clorhídrico diluido, con el objetivo de obtener  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , en donde se encuentran en solución especies de los complejos aniónicos de  $[\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  o  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  importantes para la adsorción en los soportes catalíticos. Como se mencionó anteriormente, Brunelle (Brunelle, 1978) declaró que a valores de pH inferiores a su PI (punto isoeléctrico) una partícula de óxido adsorbe aniones compensadores como  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . En este caso, como se puede ver en el **Esquema 7.2**, durante la síntesis de los catalizadores a  $\text{pH}=1$ , los grupos ácidos de Brønsted de los soportes alúmina o alúmina modificada se encuentran protonados (a), estos grupos adsorben al anión de  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  realizando una transferencia simultánea de protones y de Iones distintos de protones entre el sitio ácido de Lewis del elemento central del complejo, Pd(II), y los sitios básicos de Lewis de los grupos superficiales protonados  $\text{OH}_2^+$  (b). Luego de las etapas de calcinación y reducción sobre la superficie quedarán formados las especies oxicluros de paladio  $\text{PdO}_x\text{Cl}_y$  como puede verse en **Esquema 7.2 (c)** que serían los responsables de la acidez moderada. Estas interacciones nos dan una idea de los nuevos sitios ácidos que pueden generarse durante la síntesis de los catalizadores con el precursor  $\text{PdCl}_2$ . Como se observa en la **Tabla 7.2** nuevos sitios ácidos superficiales principalmente de acidez moderada se observan para el catalizador con mayor acidez total Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Meng y col. (Meng et al., 2017) mostraron los efectos en la acidez total y explicaron la atracción electrostática entre los complejos catiónicos y aniónicos de Pd (II) con el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este estudio se observa un aumento significativo en la acidez total en el catalizador de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado con el precursor de  $\text{PdCl}_2$  a  $\text{pH}= 1$ , en total concordancia con lo observado para nuestros catalizadores.



**Esquema 7.2.** Intercambio de iones en sitios ácidos de Brønsted de los soportes de alúmina o alúmina modificada durante la impregnación de  $\text{PdCl}_2$  en presencia de ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  a  $\text{pH}=1$ .

### 7.2.1.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR- $\text{H}_2$ )

Se realizaron experiencias de Reducción a Temperatura Programada (TPR- $\text{H}_2$ ) con la finalidad de determinar la temperatura de activación de los catalizadores (obtención de la fase metálica a partir de la reducción de las especies oxidadas), el grado de reducción de los mismos y poder estudiar su interacción con los diferentes tipos de soportes empleados (Interacción Metal-Soporte). El procedimiento y las condiciones utilizadas para la obtención de resultados a partir de esta técnica se encuentran detallados en el **Capítulo 4, Sección 4.3**. Durante este procedimiento, cuando se retira el baño termostático se pueden observar señales por debajo de 200 K en los perfiles de TPR, este comportamiento es debido al inicio de calentamiento y no al consumo de hidrógeno por reducción de alguna especie presente, este comportamiento también fue reportado por Homeyer y Sachtler (Homeyer & Sachtler, 1989).

En la **Figura 7.3** se observan los perfiles de Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno para los catalizadores de Pd-c/S (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) con carga metálica teórica de 0,4 %  $\text{m/m}$ , preparados a partir de la solución del complejo de Pd. La reducción de

especies a temperaturas inferiores a 250 K no se observó debido a las limitaciones del equipo. Los catalizadores de Pd-c/CaCO<sub>3</sub>, Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mostraron un pico de reducción inicial a 260, 285 y 299 K, respectivamente. Este pico a bajas temperaturas se atribuye, según varios autores (Ferrer et al., 2005; Sales et al., 2000; Tonetto & Damiani, 2003), a la reducción de las especies Pd<sup>2+</sup> (PdO) a paladio metálico en los catalizadores; lo que indica que el paladio está al menos en estado metálico Pd<sup>0</sup> después del tratamiento de reducción previo a las pruebas catalíticas. Para estos picos de reducción de Pd<sup>2+</sup> (PdO) a Pd<sup>0</sup>, se observa en el siguiente orden: Pd-c/CaCO<sub>3</sub> < Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; esto nos indica mayores fuerzas de interacción entre las especies metálicas con los soportes de alúmina y alúmina modificada. Por lo que, se puede determinar que hay una interacción directa con los sitios de acidez débil (sitios ácidos de Lewis).

La **Figura 7.3** también muestra, durante el análisis de TPR-H<sub>2</sub>, para los catalizadores Pd-c/CaCO<sub>3</sub>, Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg un pico negativo a 266, 325 y 340 K, respectivamente; este pico puede ser atribuido a la liberación de hidrógeno de la descomposición de la fase de β-hidruros de Pd (β-PdH) (Ferrer et al., 2005), formado durante la reducción de PdO a bajas temperaturas. Estas especies interactúan débilmente con el soporte y, por lo tanto, las especies de β-PdH se pueden reducir fácilmente. Existe amplia información sobre la posibilidad de que el paladio a temperatura ambiente y presiones de H<sub>2</sub> mayores a 2 kPa forme la fase β-PdH debido a la adsorción de hidrógeno por fenómenos superficiales (Lederhos et al., 2011; Maccarrone et al., 2012). La formación de la fase β-PdH también puede estar favorecida por la presencia de partículas pequeñas de Pd (Badano et al., 2010a). Es importante notar que los valores de temperatura de reducción de las especies β-PdH obtenidos para los catalizadores, pueden relacionarse a diferencias en las interacciones de las especies activas de paladio con los soportes, las que estarán relacionadas con las propiedades catalíticas de cada catalizador (Velasco-Vélez et al., 2018).

En la **Figura 7.3** se observan también picos de mediana intensidad a 385 y 451 K, y un pico muy débil también se observa alrededor de 543 K para los catalizadores Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Algunos autores sugieren que el consumo de hidrógeno a estas temperaturas se debe a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> formadas durante el proceso de calcinación debido a la presencia de iones cloruros provenientes de la solución del complejo precursor, o a la reducción de iones Pd<sup>2+</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> remanentes después del proceso de calcinación (Badano et al., 2010b). Por otro lado, a altas temperaturas, sobre la muestra Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se observan dos picos muy amplios, atribuidos a la reducción de especies del

precursor de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ) y  $\text{MgO}$ , en las cuales durante el tratamiento reductivo puede generar  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_3$  residuales (Scheidema & Taskinen, 2011). Además en la muestra  $\text{Pd-c}/\text{CaCO}_3$  se observa un pico ancho entre 633 y 823 K correspondientes a la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  (L'Vov, 1997; Padeste et al., 1990), estos picos se pueden comparar con los resultados TPD- $\text{H}_2$  obtenidos para los soportes libres (Capítulo 6) en donde se observan, las contribuciones características a las especies presentes en los soportes.

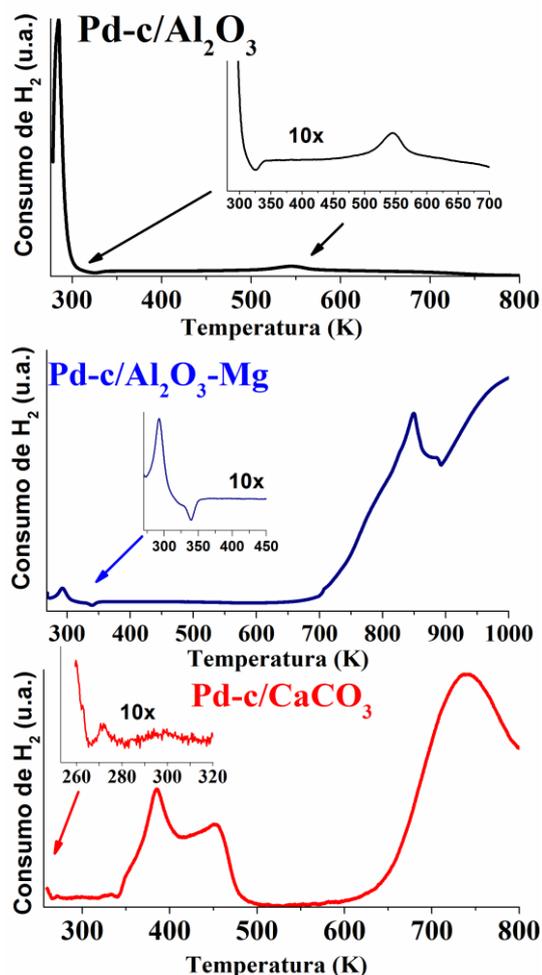
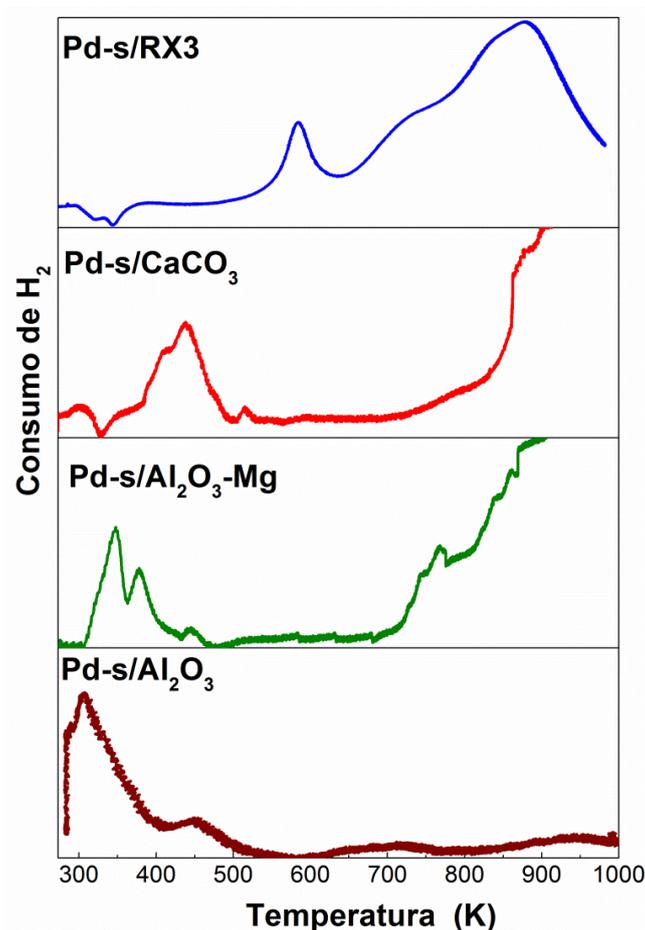


Figura 7.3. Perfiles de TPR- $\text{H}_2$  de Catalizadores  $\text{Pd-c}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ).

La Figura 7.4 presenta los perfiles de Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno para los catalizadores de  $\text{Pd-s}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) preparados con el precursor de sal metálica con carga metálica teórica de 1 %. Para ninguna de las muestras preparadas con el precursor  $\text{PdCl}_2$  se observó la reducción de especies a temperaturas inferiores a 250 K debido a limitaciones del equipo. Los catalizadores de  $\text{Pd-s}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd-s}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  mostraron un pico de reducción inicial a 308 y 345 K, respectivamente. Este pico a bajas temperaturas se atribuye a la

reducción de las especies  $\text{Pd}^{2+}$  ( $\text{PdO}$ ) a paladio metálico en los catalizadores (Ferrer et al., 2005; Sales et al., 2000); lo que indicaría que el paladio está al menos en parte, en estado metálico  $\text{Pd}^0$  después del tratamiento de reducción antes de las pruebas catalíticas.



**Figura 7.4.** Perfiles de TPR- $\text{H}_2$  de Catalizadores **Pd-s/S** (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{RX3}$ ).

Para estos picos, se observa un desplazamiento a temperaturas más altas en el siguiente orden:  $\text{Pd-s/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg} > \text{Pd-s/Al}_2\text{O}_3$  esto nos indica mayores fuerzas de interacción entre las especies metálicas con el soporte alúmina modificada en comparación con el de alúmina, lo que sería consistente con la cantidad de acidez débil relacionada a sitios ácidos de Lewis, según lo observado en **Tabla 7.2**. Por otro lado, para los catalizadores de  $\text{Pd-s/CaCO}_3$  y  $\text{Pd-s/RX3}$  en la **Figura 7.4** por limitaciones del equipo no se observaron picos característicos a temperaturas por debajo de 300 K. Sí se observan picos negativos entre 323 y 344 K para ambas muestras lo que estaría asociada a la liberación de hidrógeno debido a la descomposición de la fase de  $\beta$ -hidruros de Pd ( $\beta\text{-PdH}$ ) (Ferrer et al., 2005; Tonetto & Damiani, 2003), formada durante la

reducción de PdO a muy bajas temperaturas. Estas especies interactúan débilmente con el soporte y, por lo tanto, las especies de Pd se pueden reducir fácilmente.

Además, en la **Figura 7.4** se observan otros picos de mediana intensidad para todos los catalizadores. Dos picos a 375 y 447 K para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, un pico a 448 K para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mientras que un pico de mayor intensidad se observa a 445 y 580 K para los catalizadores Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/RX3, respectivamente. Como se mencionó anteriormente algunos autores sugieren que el consumo de hidrógeno a estas temperaturas se debe a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> formadas durante el proceso de calcinación por iones cloruros provenientes de la solución del precursor cloruro de Paladio PdCl<sub>2</sub>, o a la reducción de iones Pd<sup>2+</sup> estabilizados por Cl remanentes después del proceso de calcinación (Badano et al., 2010b).

En la **Figura 7.4** sobre la muestra Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg a altas temperaturas (> 700 K) se observan dos picos muy amplios, atribuidos a la reducción de especies del precursor de magnesio (MgSO<sub>4</sub>) y MgO, en las cuales por el tratamiento reductivo puede generarse H<sub>2</sub>S, SO<sub>3</sub> residuales (Scheidema & Taskinen, 2011). En la muestra Pd-s /CaCO<sub>3</sub> se observa un pico ancho a temperaturas mayores a 900 K correspondientes a la descomposición del CaCO<sub>3</sub> (L'Vov, 1997; Padeste et al., 1990). Además, en la muestra de Pd-s/RX3 se observa un pico a altas temperaturas alrededor de 900 K generado por la hidrogenación de grupos funcionales del soporte de carbón activado RX3 (Cordoba et al., 2017; Cordoba et al., 2018). Estos resultados son similares a los análisis TPR-H<sub>2</sub> realizados a los soportes frescos como se observó en el **Capítulo 6**.

Utilizando el cálculo del área bajo la curva para estimar el consumo de hidrógeno y suponiendo una estequiometría de reducción de los óxidos metálicos, se puede tener una idea de la cantidad de metal que se encuentra en su estado de reducción total, es decir M<sup>0</sup> (M: Pd). Para poder obtener la estimación del consumo de H<sub>2</sub> mediante el cálculo del área bajo la curva del perfil de reducción de los catalizadores es necesario previamente realizar una curva de calibrado con un compuesto para el que se conozca el consumo de hidrógeno por unidad de masa del mismo. En nuestro caso para la confección de la curva de calibrado se utilizó CuO.

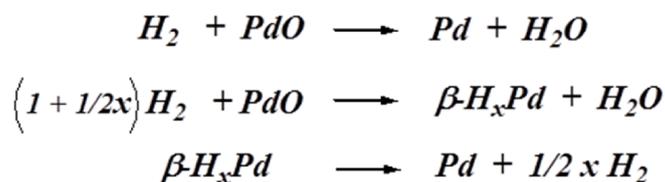
La **Ecuación 7.1** representa la expresión matemática obtenida para la curva de calibrado:

$$H [mMol] = \text{Área obtenida} \times \text{Factor TPR-H}_2$$

**Ecuación 7.1**

Donde el Área es la obtenida al integrar bajo la curva del perfil de reducción función del tiempo y el Factor de TPR-H<sub>2</sub> se obtuvo a partir de las curvas de calibrado con CuO, habiéndose obtenido 0,01916 mMol<sub>H<sub>2</sub></sub>/Área, para los catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>) y 5,1886 x 10<sup>-5</sup> mMol<sub>H<sub>2</sub></sub>/Área, para los catalizadores Pd-s/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3).

En la **Tabla 7.3** se presenta el porcentaje de reducción de los catalizadores monometálicos de Pd soportados ( $M_{Red}/M_{Tot}$ ). En estas tablas el Área 1 representa el consumo de H<sub>2</sub> obtenido de la integral del primer pico Pd<sup>+2</sup> a Pd<sup>0</sup> y el Área 3 es la sumatoria de área de los demás picos positivos observados en los perfiles de reducción. El Área 2 únicamente corresponde al pico negativo dado por la descomposición de la fase β-PdH. Para el cálculo del porcentaje de reducción, hay que tener presente que el consumo de H<sub>2</sub> durante el proceso de reducción de PdO ocurre en simultáneo con la formación de la fase β-PdH por lo que el hidrógeno contabilizado para la reducción puede ser mayor debido al hidrógeno consumido por la formación de la fase β-PdH (**Ecuación 7.2**). Este inconveniente es resuelto debido a que, con el aumento de la temperatura, la fase β-PdH se descompone dando un pico negativo ocasionado por la liberación de H<sub>2</sub>, con lo que el problema se soluciona restando el Área 2 a la suma del Área 1 con el Área 3.



**Ecuación 7.2.**

Para el cálculo del porcentaje de reducción se utilizó la estequiometría de reducción del óxido el cual es: H<sub>2</sub>/Pd<sup>2+</sup> = 1.

Como se discutió y se observó en las **Figuras 7.3 y 7.4** en todos los catalizadores monometálicos de Pd se presentan dos o más picos en el perfil de reducción; el primero fue asignado con seguridad a la reducción de PdO. Para el cálculo de los demás picos positivos a temperaturas intermedias, los cuales fueron asignados a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, es imposible establecer una correlación entre el consumo de hidrógeno y la presencia de estas especies debido a su estequiometría desconocida, por este motivo y a los fines de poder efectuar el cálculo del porcentaje de reducción se adoptó la misma que la utilizada para el PdO.

**Tabla 7.3.** Grado de reducción de los catalizadores.

<i>Catalizador</i>	<i>A. 1</i>	<i>A. 2 β-PdH</i>	<i>A. 3</i>	<i>A. Total (1+3-2)</i>	<i>mMol H<sub>2</sub></i>	<i>mMol H<sub>2</sub>/g<sub>Cat</sub></i>	<i>M<sub>Red</sub>/M<sub>Tot</sub> (%)</i>
<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,34	0,014	0,66	2,986	0,057	0,190	61,6
<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	0,968	0,056	--	0,912	0,017	0,056	23,0
<b>Pd-c/CaCO<sub>3</sub></b>		0,006	6,30	6,306	0,121	0,240	74,4
<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2175,7		569,3	2745	0,142	0,460	56,4
<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	936,4		883,0	1819	0,094	0,300	36,6
<b>Pd-s/CaCO<sub>3</sub></b>		188	1661,0	1473	0,076	0,275	33,7
<b>Pd-s/RX3</b>		1523	4443,0	2920	0,151	0,490	59,9

De los resultados de grado de reducción de los catalizadores sintetizados a partir del precursor complejo metálico Pd-c/S, se puede observar que los catalizadores Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan los mayores porcentajes de reducción en comparación con Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, estas diferencias pueden ser atribuidas a la presencia de especies electrodeficientes Pd<sup>m+</sup>/Pd<sup>δ+</sup> cuya estequiometría se desconoce. Además como se observa en los perfiles TPR-H<sub>2</sub> (**Figura 7.3**) en el catalizador Pd-c/CaCO<sub>3</sub> por limitaciones del equipo no se observa el pico inicial de la reducción de la especies de Pd<sup>+2</sup> a Pd<sup>0</sup> por lo tanto se está asumiendo que la única contribución estaría dada por los valores asumidos por reducción de las especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, de ahí que dé tan baja la cantidad de metal reducido. Si comparamos los catalizadores de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se puede observar que las especies de Pd aparentemente tienen un grado de reducción mayor cuando están soportadas en Alúmina; factores como tamaño de partícula y la acidez superficial podrían favorecer este comportamiento, aunque hay que destacar que en este catalizador (Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) también hay contribución en los valores por las especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> cuya estequiometria se desconoce. En el caso de las especies de Pd depositadas en el soporte de alúmina modificada se presenta un grado de reducción menor, aunque es importante resaltar que este catalizador mostró la mayor interacción entre las especies de Pd y el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, no hay que descartar la presencia de especies fácilmente reducibles a muy bajas temperaturas, con muy baja interacción con el soporte, que por limitaciones del equipo no pudieron registrarse.

Para los catalizadores sintetizados a partir de la sal precursora Pd-s/S, en la **Figura 7.4** se observa que los catalizadores de Pd-s/RX3 y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan el mayor grado de reducibilidad. En el caso de catalizador Pd-s/RX3 no se observa un pico inicial de la reducción de las especies Pd<sup>+2</sup> a Pd<sup>0</sup>, lo que puede deberse al poder reductor de los grupos superficiales de los soportes de carbón activado, según lo que fue reportado con anterioridad (Lederhos et al., 2013b), dado que aparece una gran desorción de especies de β-PdH (de picos negativos), éstas deben haberse formado durante la reducción de PdO a muy bajas temperaturas. Para esta muestra se observa que la mayor contribución está dada por las especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>. Por otro lado, como se observa en la **Tabla 7.3**, los valores más bajos de grado de reducción fueron determinados para los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub>. El catalizador de Pd-s/CaCO<sub>3</sub> presenta una contribución considerable de la descomposición de especies β-PdH formadas a muy baja temperatura durante la reducción de PdO aunque no se pudo observar por limitaciones del equipo la reducción de estos óxidos, presentando además una elevada contribución de especies oxiclорuros de paladio que se reducen entre 400 y 550 K. El catalizador Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg tiene la mayor interacción entre las especies de Pd y el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, por la formación de distintas especies de oxiclорuro de paladio de distinta estequiometría responsables del menor carácter reductor de este catalizador.

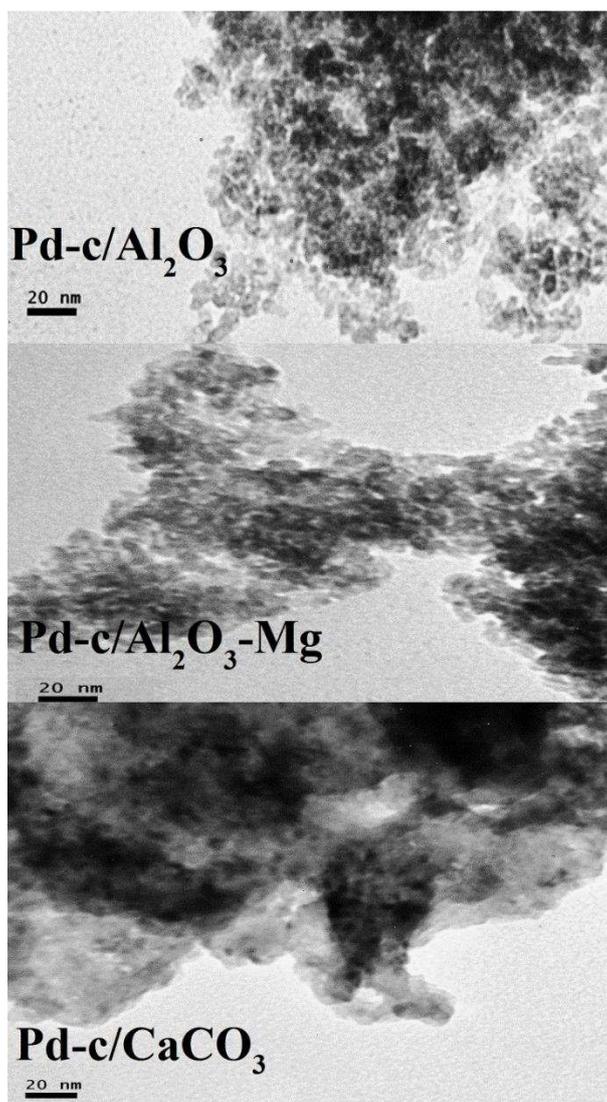
#### 7.2.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Se realizó el análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM), dado que esta técnica permitió estudiar la morfología de los catalizadores sintetizados, dado que permite determinar el tamaño promedio de partícula y su dispersión. En las **Figuras 7.5** y **7.6** se observan las imágenes TEM y la distribución de tamaños de partículas para los catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>), respectivamente.

Mientras que en la **Tabla 7.4** se reportan los tamaños de nanopartículas promedio ( $d_{TEM}$ ) determinados por TEM (Paryjczak & Szymura, 1979) según la **Ecuación 4.8, Capítulo 4**, de las especies de Pd soportadas en los catalizadores en estudio. Partiendo de estos resultados, y considerando el modelo de partícula esférica (Mayti et al., 1987; Scholten et al., 1985) descrita anteriormente se calculó la dispersión metálica ( $D$ , %), usando la **Ecuación 4.9, Capítulo 4**.

Los valores muestran que el tamaño de partícula para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son muy similares de 3,0 y 2,9 nm, respectivamente. Esto nos indica que la incorporación de magnesio en el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg no afecta significativamente el tamaño de la partícula. Para el catalizador

Pd-c/CaCO<sub>3</sub> el tamaño de partícula medio es ligeramente mayor: 4,4 nm. Estos valores indican la presencia de nanopartículas de Pd soportadas en los catalizadores sintetizados a partir del complejo [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. En la **Figura 7.6** se observa que la distribución del tamaño de partícula tiene una forma gaussiana para todos los catalizadores, lo que indica una distribución de nanopartículas uniforme en los catalizadores.



**Figura 7.5.** Imágenes TEM de Catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>).

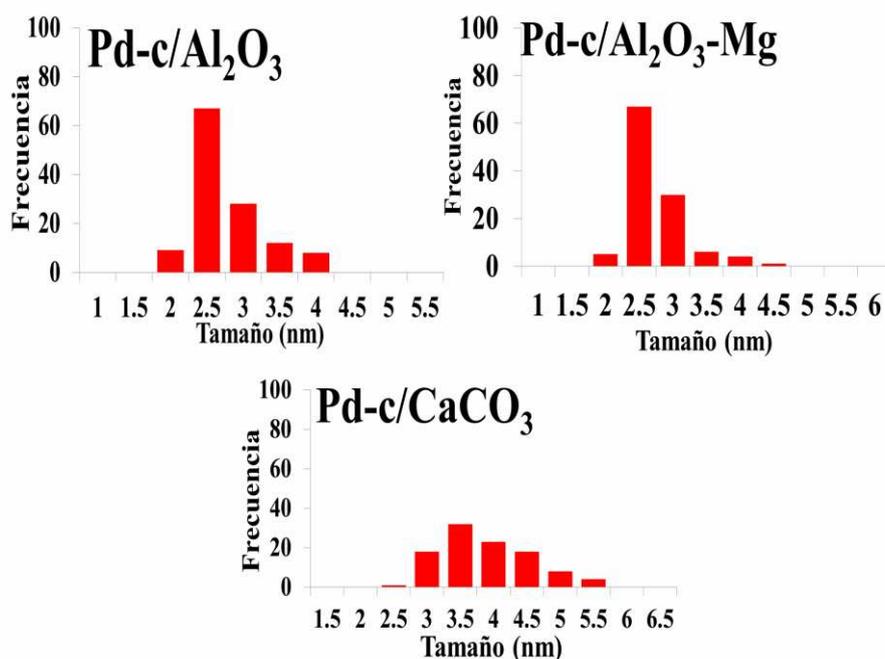


Figura 7.6. Distribución de tamaño de partículas de catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>).

Tabla 7.4. Tamaño de partícula promedio ( $d_{TEM}$ ) y dispersión ( $D$ ) determinados por TEM.

Catalizador	$d_{TEM}$ (nm)	$D$ (%)
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	39
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	3,0	37
Pd-c/CaCO <sub>3</sub>	4,4	25
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	30
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	6,2	19
Pd-s/CaCO <sub>3</sub>	10,0	11
Pd-s/RX3	7,1	16
Lindlar	46,0	2,5

Partiendo de estos resultados y considerando el modelo de partícula esférica descrita anteriormente (Matyi et al., 1987; Paryjczak & Szymura, 1979), se calcularon las dispersiones metálicas que se presentan en **Tabla 7.4**. En Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa una dispersión de sitios activos metálicos muy similar sobre ambos soportes (~40%), mientras que para el catalizador Pd-c/CaCO<sub>3</sub> se obtiene una menor dispersión (26 %). En primera instancia se observa que la dispersión y el tamaño de partícula tienen una íntima relación con la naturaleza

fisicoquímica de los soportes, como se observa en los resultados TEM. Estos resultados podrían indicar elevadas interacciones del precursor complejo con los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  durante la impregnación húmeda debido a las características ácidas encontradas por TPD-Pir (Tabla 7.2), dadas las similares superficies específicas según lo explicado previamente. Además, en el caso del catalizador Pd-c/ $\text{CaCO}_3$  la interacción con el soporte puede ser menor debido a sus características básicas, como se determinó el soporte de  $\text{CaCO}_3$  tiene menor superficie específica y bajo volumen de poro lo que podría originar una menor dispersión final y mayor tamaño de partícula debido a una deposición en la boca de los poros, bloqueando de esta manera la estructura del sólido. Adicionalmente, no se puede descartar el efecto ocasionado por la formación de especies superficiales complejas como  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ , formadas durante el tratamiento de calcinación. La presencia de estas especies puede mejorar o disminuir la dispersión metálica de los catalizadores debido a su interacción con la superficie del soporte.

En las Figuras 7.7 y 7.8 se observan, respectivamente, las imágenes TEM y la distribución de tamaños de partículas para los catalizadores Pd-s/S, respectivamente. De la misma forma, en la Tabla 7.4 se observan los valores del tamaño promedio de partícula ( $d_{TEM}$ ) determinados por TEM para estos catalizadores.

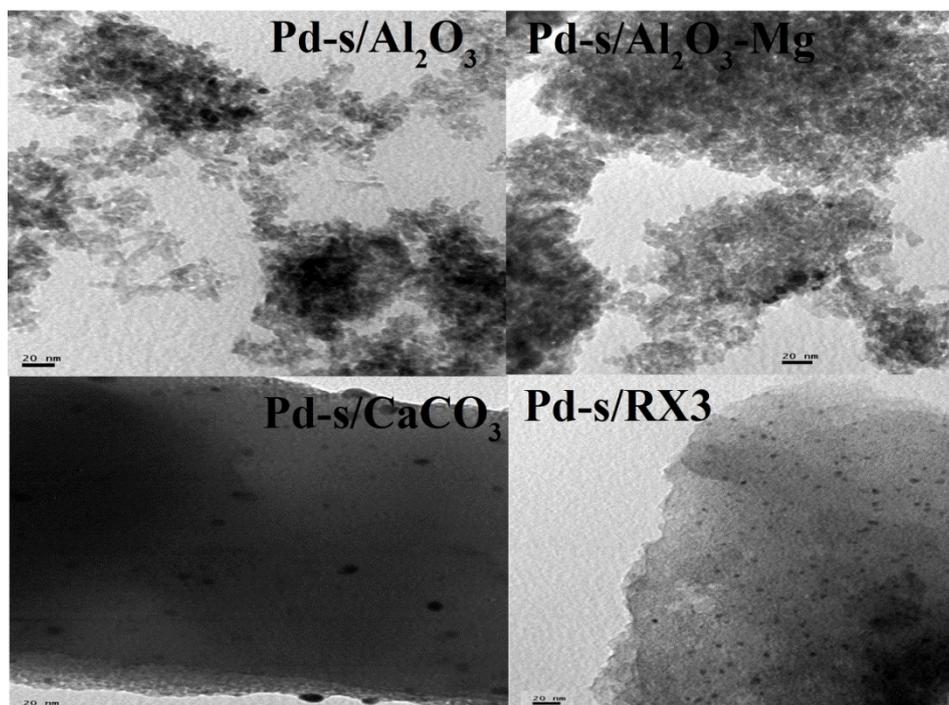
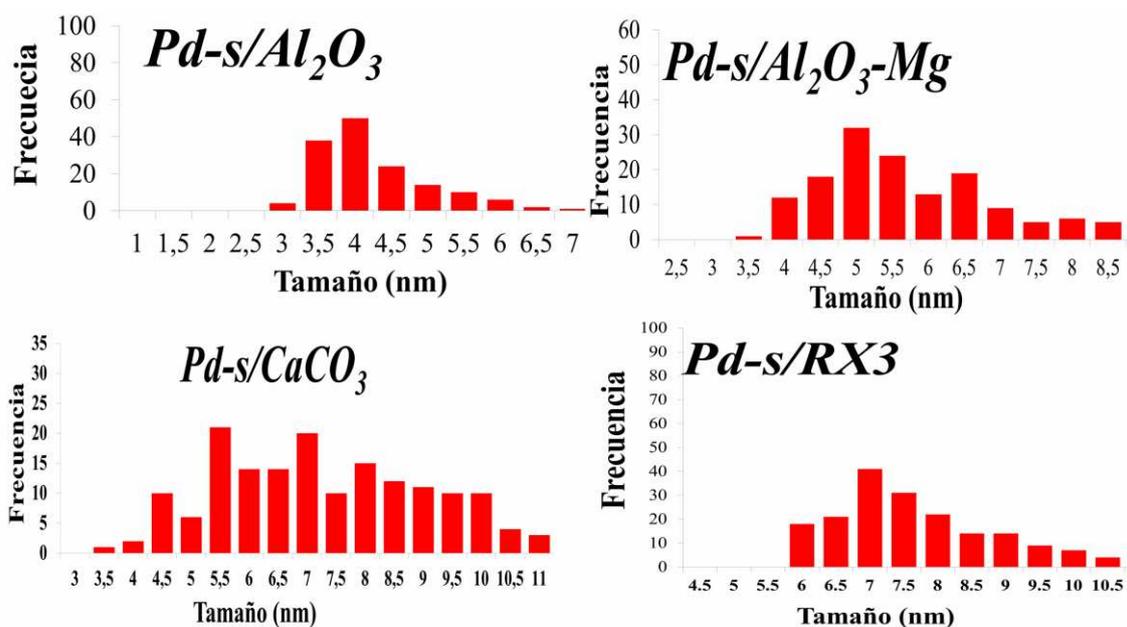


Figura 7.7. Imágenes TEM de Catalizadores Pd-s/S (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , RX3).

Los valores de tamaño de partícula variaron entre 4 y 10 nm para todos los catalizadores sintetizados a partir del precursor de sal metálica ( $\text{PdCl}_2$ ). El catalizador de Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró el menor tamaño de partícula (3,8 nm) en comparación con todos los catalizadores sintetizados a partir de la sal de paladio (II). Además, Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg presentó un tamaño medio de partícula de 6,2 nm, mientras que los catalizadores de Pd-s/RX3 y Pd-s/ $\text{CaCO}_3$  tienen un tamaño de 7,1 y 10 nm, respectivamente. Estos valores nos confirman la presencia de nanopartículas de Pd soportadas en todos los catalizadores Pd-s/S. En este caso varios factores pueden afectar el tamaño de la partícula final obtenido para los catalizadores. Inicialmente se puede determinar que la incorporación de especies de Pd con el precursor de cloruro de paladio y el empleo de la técnica de ultrasonido durante el proceso de impregnación puede ocasionar mayores tamaños de partículas. La mayor carga de Pd (1 %) empleada en comparación con los catalizadores sintetizados a partir de precursor de complejo metálico (0,4 %) puede generar una mayor interacción o aglomeración entre partículas lo que favorecería la producción de partículas más grandes. De la misma manera, se ha evidenciado que durante los procesos de cavitación generados por los procesos ultrasónicos se puede generar un aumento en el tamaño de partícula. En trabajos previos realizados (Cordoba et al., 2018), se observó que durante la síntesis de catalizadores a base de Co soportados en Carbones activados (Co/RX3, Co/G60) los catalizadores sintetizados con la presencia de ultrasonido presentan mayor tamaño de partícula en comparación con los catalizadores sintetizados en ausencia de ultrasonido. Adicionalmente, la influencia de las diferencias fisicoquímicas de los soportes y las especies de oxiclорuro de paladio ( $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ ) generadas durante la síntesis de los catalizadores pueden causar cambios en el tamaño de partícula, se observa que en general los soportes con mayor acidez (TPD-piridina, **Tabla 7.2**) y mayor interacción con el Pd (TPR- $\text{H}_2$ , **Figura 7.4**) poseen los valores más bajos de tamaño de partícula.



**Figura 7.8.** Distribución de tamaño de partículas de catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>, RX3).

En la **Figura 7.8** se observa que en la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/RX3 presentan una distribución de forma gaussiana lo que indica una distribución de nanopartículas uniforme en estos catalizadores. Mientras que para el catalizador Pd-s/CaCO<sub>3</sub> no presenta una tendencia gaussiana indicando una distribución menos uniforme de sus partículas en el catalizador.

En cuanto a los valores de dispersión metálica en Pd-s/S (**Tabla 7.4**). En el catalizador Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa la mayor dispersión (~30%) mientras que para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd-s/CaCO<sub>3</sub>, Pd-s/RX3 se presentaron menores dispersiones con valores muy similares entre 11~19 %; correspondiendo el mayor valor para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mientras que el menor fue para Pd-s/CaCO<sub>3</sub> del 11 %. Como se evidenció, los resultados pueden ser un indicativo de mayor interacción con la sal metálica PdCl<sub>2</sub> a pH = 1 con los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg durante la impregnación húmeda debido a sus características más ácidas (**Tabla 7.2**). De manera similar, los valores texturales de menor superficie específica y menor volumen de poro del soporte de CaCO<sub>3</sub> pueden ocasionar que al impregnar partículas de Pd se genere baja dispersión. En el caso del carbón activado tipo RX3, la presencia de grupos funcionales superficiales puede influir en la interacción con el complejo precursor disminuyendo su dispersión metálica en comparación con los demás catalizadores.

En el caso del catalizador comercial de Lindlar este posee un tamaño de partícula promedio bastante alto (46 nm) y la dispersión más baja (2,5 %) en comparación con los catalizadores preparados (**Tabla 7.4**). Esto se puede atribuir a la elevada carga de Pd que se ha depositado en un soporte de baja área y acidez, promoviendo así una mayor aglomeración de las partículas en las bocas de los poros.

#### 7.2.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las más empleadas para la caracterización de catalizadores. Ésta permite obtener valiosa información sobre la naturaleza de las especies metálicas presentes en el catalizador como también la incidencia del soporte, tratamientos térmicos, naturaleza de las sales precursoras, el estado electrónico de los metales, relaciones atómicas superficiales (Metal/Soporte), etc. Con el objetivo de mejorar los resultados durante el análisis XPS cada catalizador fue corregido con la señal principal (BE) de cada soporte. Para los catalizadores sintetizados con los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  se tomó como BE de referencia la señal correspondiente Al 2p, para los catalizadores a base de  $\text{CaCO}_3$  se tomó como BE de referencia la señal correspondiente Ca 2p y cuando el soporte empleado fue Carbón RX3 se tomó como referencia la BE del C 1s.

La **Figura 7.9** muestra los espectros XPS de la región Pd 3d de los catalizadores sintetizados a partir de complejo precursor ( $\text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Pd-c/CaCO}_3$ ) pre-tratados en hidrógeno a 573 K. Estos espectros muestran dos picos atribuidos a las señales características del Pd  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . Los puntos presentes en los espectros son los correspondientes datos experimentales, mientras que las líneas corresponden a los picos deconvolucionados, estos picos concuerdan con las regiones características del Pd según los datos reportados y bases de datos (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). En la **Figuras 7.10** y **7.11** también se muestran los espectros XPS de la región Mg 2p de  $\text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y el espectro XPS de la región Pb 4f del catalizador clásico de Lindlar (Maccarrone et al., 2012) que se usó en la Tesis como catalizador industrial de referencia.

En la **Tabla 7.5** se reportan los valores de variación de energía de enlace,  $\Delta\text{BE}$ , para los picos correspondientes a la región de Pd 3d, las cuales se encuentran separadas por aproximadamente  $\approx 5$  eV, estos resultados concuerdan con los valores reportados en la literatura (Wagner & Muilenberg, 1979).

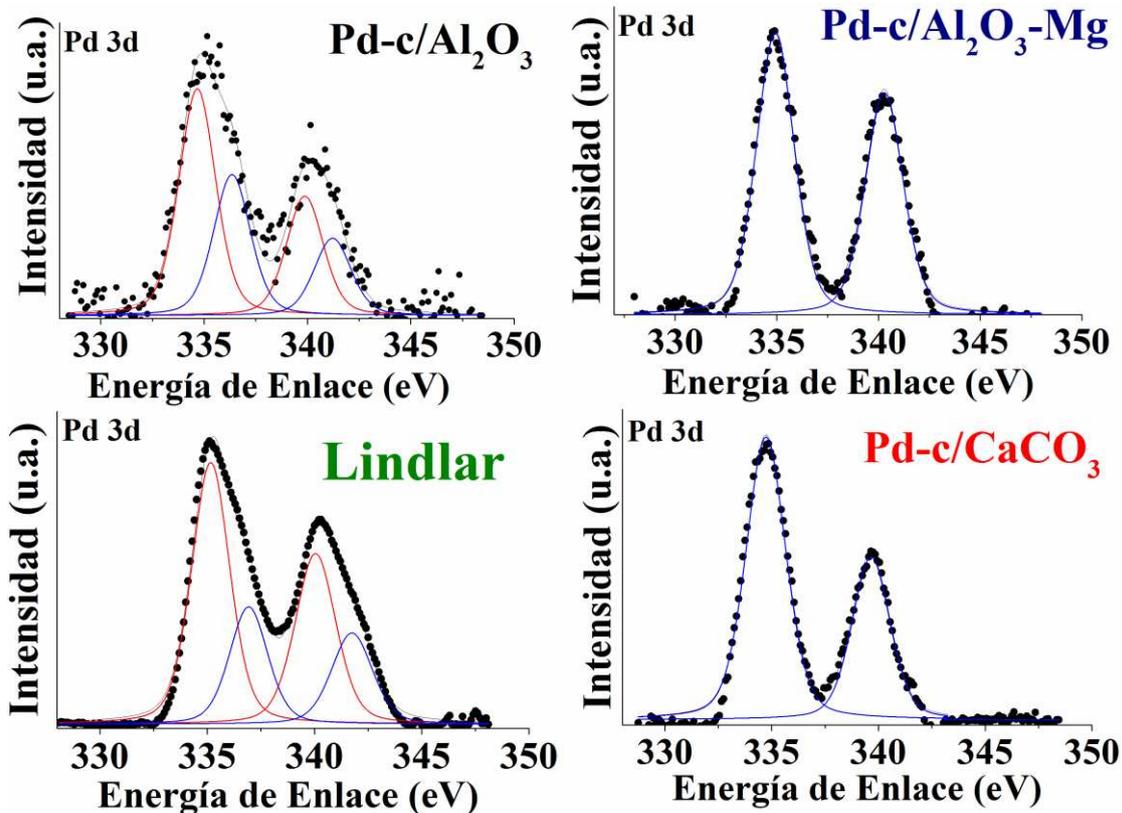


Figura 7.9. Espectros XPS de la región Pd 3d de catalizadores Pd-c/S y catalizador comercial de Lindlar.

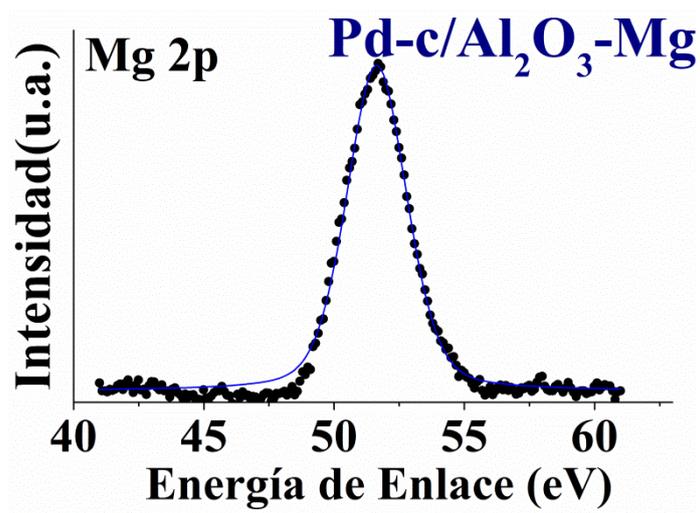


Figura 7.10. Espectro XPS de la región Mg 2p de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg.

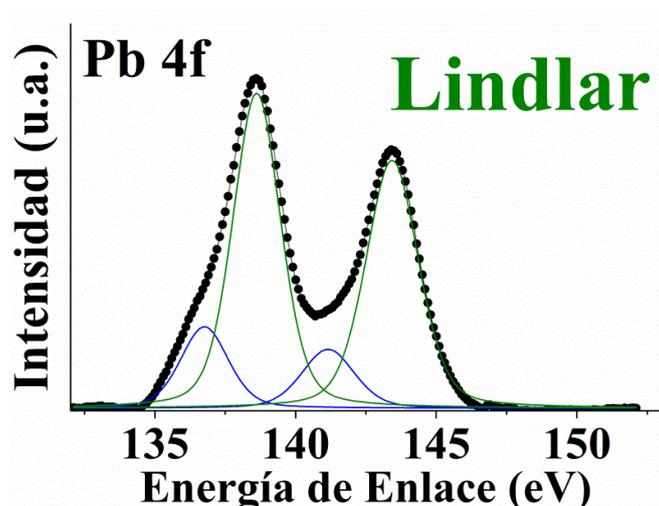


Figura 7.11. Espectro XPS de la región Pb 4f para el catalizador comercial de Lindlar (Maccarrone et al., 2012).

Tabla 7.5. Resultados XPS de catalizadores monometálicos de Pd.

Catalizador	XPS						Mg BE (eV) 1s / 2p
	Pd 3d $\Delta$ BE (eV)	Pd 3d <sub>5/2</sub> BE (eV)			Pd/X* (% <sup>at</sup> /at)	Cl/Pd (% <sup>at</sup> /at)	
		Pd <sup>0</sup>	Pd <sup><math>\delta</math>+</sup>	Pd <sup>n+</sup>			
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	334,7 (62%)	336,3 (38%)	--	0,0016	2,09	
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	5,4	334,9 (100%)	--	--	0,0063	0,95	51,6
Pd-c/CaCO <sub>3</sub>	4,8	335,0 (100%)	--	--	0,0220	5,14	
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	335,2 (60%)	--	337,5 (40%)	0,0040	4,15	
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	5,2	334,9 (72%)	336,1 (28%)	--	0,0065	2,32	1304,95
Pd-s/CaCO <sub>3</sub>	5,2	334,8 (45%)	336,1 (33%)	337,5 (23%)	0,0539	3,95	
Pd-s/RX3	5,3	335,3 (74%)	--	337,0 (26%)	0,0348	0,78	
Lindlar	4,9	335,2 (69%)	--	336,9 (31%)	0,2430	--	

\* Pd/X: Relación atómica Pd/Al para Pd soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; Pd/Ca para Pd soportado en CaCO<sub>3</sub> y el catalizador de Lindlar; Pd/C Pd soportado en RX3.

Como se observa en la Figura 7.9 el ajuste de los espectros de Pd 3d<sub>5/2</sub> da como resultado dos picos para los catalizadores Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Lindlar, lo que indica la presencia de dos especies

diferentes de Pd en estos catalizadores. Mientras que el ajuste de los espectros de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub> tienen un pico en la región Pd 3d<sub>5/2</sub>, lo que confirma la presencia de especies de Pd individuales. Estos resultados se detallan en la **Tabla 7.5**. El catalizador de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta dos picos de BE para Pd 3d<sub>5/2</sub> a 334,7 (62 %<sup>at</sup>/<sub>at</sub>) y 336,3 eV (38%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>), que se asignan a Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>δ+</sup> (con 0 < δ < 2) especies oxiclорadas Pd<sup>δ+</sup> estabilizadas por la presencia de Cl<sup>-</sup> libre formadas durante el tratamiento previo de calcinación (Badano et al., 2010b; Gaspar & Dieguez, 2000). La deconvolución de la señal de Pd 3d<sub>5/2</sub> para el catalizador de Lindlar indica dos picos a 335,2 eV (69 %<sup>at</sup>/<sub>at</sub>) y 336,9 eV (31%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>), asignadas a especies Pd<sup>0</sup> y electrodeficientes Pd<sup>n+</sup> (con n cercano a 2), respectivamente (Maccarrone et al., 2012; NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). En el caso de los catalizadores de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub> se presenta un pico de BE para Pd 3d<sub>5/2</sub> a 334,9 y 335,0 eV (100 %<sup>at</sup>/<sub>at</sub>), respectivamente que se asigna a especies de Pd<sup>0</sup> totalmente reducidas (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). La deconvolución de los espectros XPS de los catalizadores preparados con Pd también mostró un pico aproximadamente a 198.5 eV que corresponde a Cl 2p<sub>3/2</sub>. Esto se asoció a especies de cloruro superficiales que no se eliminaron por completo después de la reducción (Gaspar & Dieguez, 2000). Como se evidencia en la **Figura 7.10**, la presencia de especies de MgO superficiales fueron comprobadas superficialmente en el catalizador de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, el BE de la señal de Mg 2p se ubicó a 51,6 eV atribuidas a las especies superficiales de MgO (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Adicionalmente, la presencia de Mg fue confirmada para este catalizador en el análisis de la ICP (**Tabla 7.1**). Por otro lado, como se puede ver en **Figura 7.11** el ajuste del espectro de Pb 4f<sub>7/2</sub> para el catalizador de Lindlar muestra dos picos a 136,8 eV (20%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>) y 138,6 (80%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>), atribuidos a Pb<sup>0</sup> y Pb(OAc)<sub>2</sub>, respectivamente (Maccarrone et al., 2012; NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

En la **Tabla 7.5** se muestran las relaciones atómicas superficiales de Pd/X (Pd/Al para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; Pd/Ca para Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y Lindlar) y Cl/Pd. Con respecto a las relaciones atómicas de Pd/S determinadas por XPS, es evidente que la relación de Pd/Al es de aproximadamente 4 veces mayor para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg en comparación con Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,0063 y 0,0016, respectivamente). Para el catalizador de Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y Lindlar, la relación atómica de Pd/Ca fue la más alta (0,022 y 0,243). Esto podría estar relacionado con las diferencias en el área BET y el muy bajo volumen de poros (Vp) que favorecen un alto contenido de paladio superficial. Los reportes de He y col. (He et al., 2015) indican que la acidez generada por los sitios ácidos del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorecen un re-dispersión de átomos de Pd en el proceso de reducción. Lo que también podría explicar diferencia entre los catalizadores soportados con alúmina y carbonato de calcio. Las relaciones atómicas Cl/Pd disminuyen en el siguiente orden:

Pd-c/CaCO<sub>3</sub> >> Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. El contenido de cloro residual en los catalizadores después de la reducción podría explicarse por las diferentes capacidades de adsorción superficial de cada soporte. La presencia de Cl<sup>-</sup> también puede influir en la dispersión metálica, así como en el rendimiento de los catalizadores (Gaspar & Dieguez, 2000).

Acorde a los resultados de XPS y TPR-H<sub>2</sub>, el tratamiento previo de reducción (en hidrógeno por 1 h a 573K) produce diferentes especies superficiales en cada catalizador. Pd<sup>0</sup> en Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>δ+</sup> en Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en el catalizador comercial de Lindlar.

La **Figura 7.12** muestra los espectros XPS de la región Pd 3*d* para los catalizadores sintetizados a partir del precursor de sal metálica (Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/RX3) pre-tratados en hidrógeno a 573 K. Estos espectros muestran dos picos atribuidos a las señales características del Pd 3*d*<sub>5/2</sub> y 3*d*<sub>3/2</sub>. Los puntos presentes en los espectros son los correspondientes datos experimentales, mientras que las curvas son los picos deconvolucionados, estos picos concuerdan con las regiones características del Pd según los datos reportados y bases de datos (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). En la **Figura 7.13** se observa el espectros XPS de la región Mg 1*s* de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg.

En la **Tabla 7.5** se detallan los valores de variación de energía de enlace ( $\Delta$ BE) para los picos correspondientes a la región de Pd 3*d*, para los catalizadores Pd-s/S; observándose que éstos también se encuentran separadas por aproximadamente  $\approx 5$  eV, lo que concuerda con los valores reportados en la literatura (Wagner & Muilenberg, 1979). De la misma manera, en la **Tabla 7.5** se muestran tabulados los resultados de la energía de enlace de Pd 3*d*<sub>5/2</sub> de los espectros de los catalizadores Pd-s/S que se observan en la **Figura 7.13**. En los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/RX3 se pueden observar dos regiones en el espectro 3*d*<sub>5/2</sub>, lo que indica la presencia de dos especies de Pd superficial en diferente relación atómica. Mientras que en el catalizador de Pd-s/CaCO<sub>3</sub> se observan tres regiones en el espectro 3*d*<sub>5/2</sub>, lo que indica la presencia de 3 especies superficiales de Pd. El catalizador Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presenta dos picos de BE para Pd 3*d*<sub>5/2</sub> a 334,9 (72 % <sup>at</sup>/<sub>at</sub>), 336,1 eV (28% <sup>at</sup>/<sub>at</sub>) que se asignan a Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>δ+</sup> (con *n* cerca de 2) estas especies pueden atribuirse a la presencia PdO, iones Pd<sup>2+</sup> altamente dispersos y polarizados por la presencia de Cl<sup>-</sup> libre o de especies oxiclорadas electrodeficientes Pd<sup>n+</sup>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> formadas durante las etapas de pretratamientos previos de calcinación y reducción (Badano et al., 2010b; Gaspar & Dieguez, 2000). Los catalizadores de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 presentan dos picos de BE para Pd 3*d*<sub>5/2</sub> a 335,2 (60 % <sup>at</sup>/<sub>at</sub>), 337,5 eV (40% <sup>at</sup>/<sub>at</sub>) ó 335,3 (74 % <sup>at</sup>/<sub>at</sub>) y 337,0 eV (26 % <sup>at</sup>/<sub>at</sub>), respectivamente que se asignan a Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>n+</sup> (*n* cercano a 2), especies prácticamente

reducidas de manera total y especies oxiclорadas electrodeficientes  $\text{Pd}^{n+}\text{Cl}_y\text{O}_z$  (Badano et al., 2010b). Mientras que en el catalizador de  $\text{Pd-s}/\text{CaCO}_3$  se evidencian tres picos de BE para  $\text{Pd } 3d_{5/2}$  a 334,8 (45 %  $\text{at}/\text{at}$ ), 336,1 eV (33 %  $\text{at}/\text{at}$ ) y 337,5 (23 %  $\text{at}/\text{at}$ ), donde el primer pico se podría asignar a la presencia de  $\text{Pd}^0$ , el segundo pico se atribuye a especies de  $\text{Pd}^{\text{ot}}$  ( $0 < n < 2$ ) especies oxiclорadas  $\text{Pd}^{2+}$  estabilizadas por la presencia de  $\text{Cl}^-$  libre. Mientras que el último pico es atribuido a  $\text{Pd}^{n+}$  ( $n$  cercano a 2) generado por la presencia del Precursor  $\text{PdCl}_2$  o formando especies de la forma  $\text{Pd}^{n+}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Pd}^{n+} \cdots \text{H}^{(1-n)+} \cdots \text{Cl}^-$  (Gaspar & Dieguez, 2000; Pawelec et al., 2005; Seone et al., 1992).

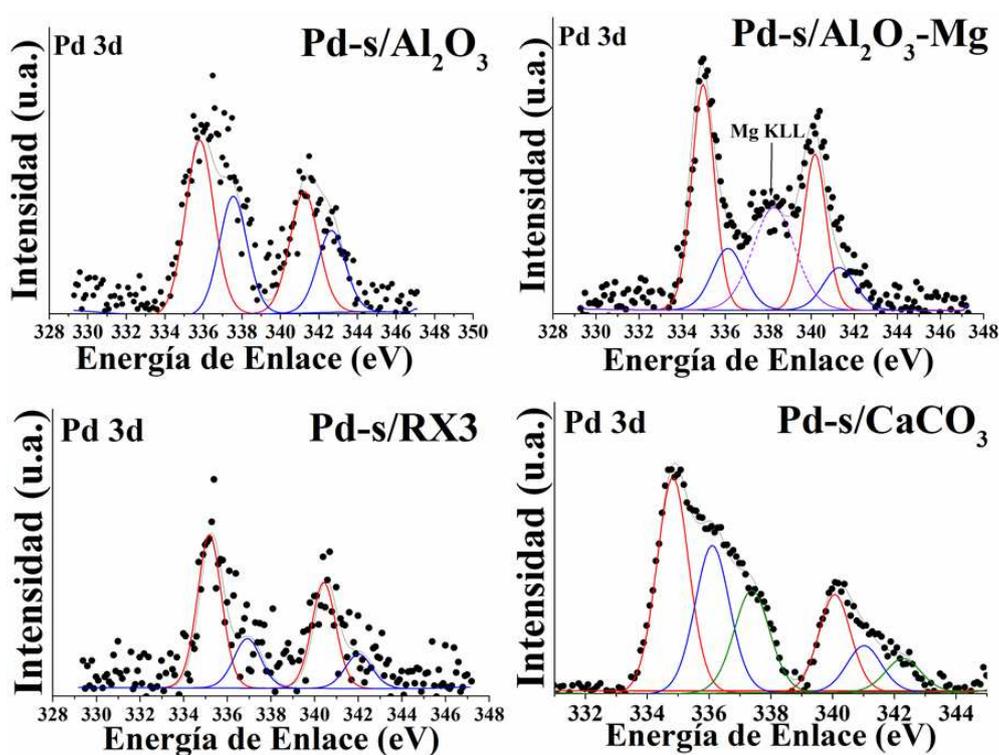


Figura 7.12. Espectros XPS de la región Pd 3d de catalizadores Pd-s/S.

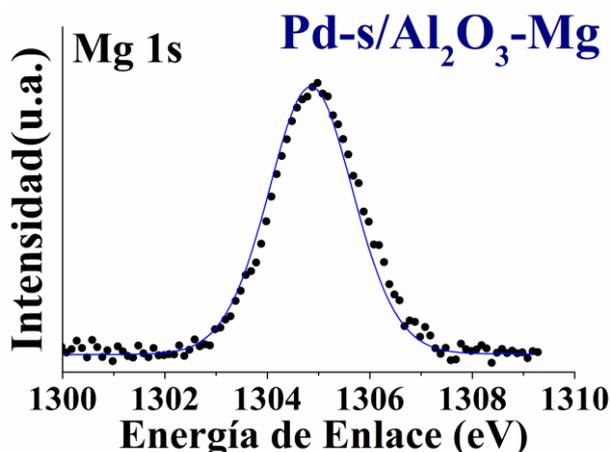


Figura 7.13. Espectro XPS de la región Mg 2p de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg.

En el catalizador de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, el BE de la señal de Mg 1s se ubicó a 1304,95 eV y se atribuyó a las especies de superficie MgO (Figura 7.13) (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy), como se evidenció también en la Figura 7.4 de TPR para esta muestra, así como en la Tabla 7.1 donde el contenido de Mg fue confirmado por el análisis de ICP. Por los espectros de XPS, se corroboró la presencia de Cl<sup>-</sup> en todos los catalizadores con un pico aproximadamente a 198.5 eV que corresponde a Cl 2p<sub>3/2</sub>.

En la Tabla 7.5 se muestran las relaciones atómicas superficiales de Pd/S (Pd/Al para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; Pd/Ca para Pd-s/CaCO<sub>3</sub>; y Pd/C para Pd-s/RX3) como así también la relación atómica superficial Cl/Pd (%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>). Con respecto a las relaciones atómicas de Pd/S determinadas por XPS, es evidente que la relación de Pd/Al es muy similar para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg en comparación con Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,006 y 0,004, respectivamente). Para el catalizador de Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Lindlar, la relación atómica de Pd/Ca fue la más alta (0,054 y 0,243, respectivamente), lo cual es originado por la elevada carga de paladio en el catalizador de Lindlar (5%). Mientras que la relación atómica Pd/C para Pd-s/RX3 tiene un valor intermedio (0,0348) comparado con los demás catalizadores. Estos resultados para los catalizadores de Pd-s/S podrían estar relacionados con las diferencias en las propiedades texturales de los soportes (área superficial BET y volumen de poros, V<sub>p</sub>) que favorecen un alto contenido de paladio superficial para Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Lindlar. Mientras que, para los catalizadores a base de soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y RX3 con mayor área y volumen de poro se observa una menor relación metal/soporte, debido a su mejor distribución de especies de Pd en la superficie.

Adicionalmente, los reportes de He y col. (He et al., 2015) indican que la acidez generada por los sitios ácidos del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorecen un re-dispersión de átomos de Pd en el proceso de

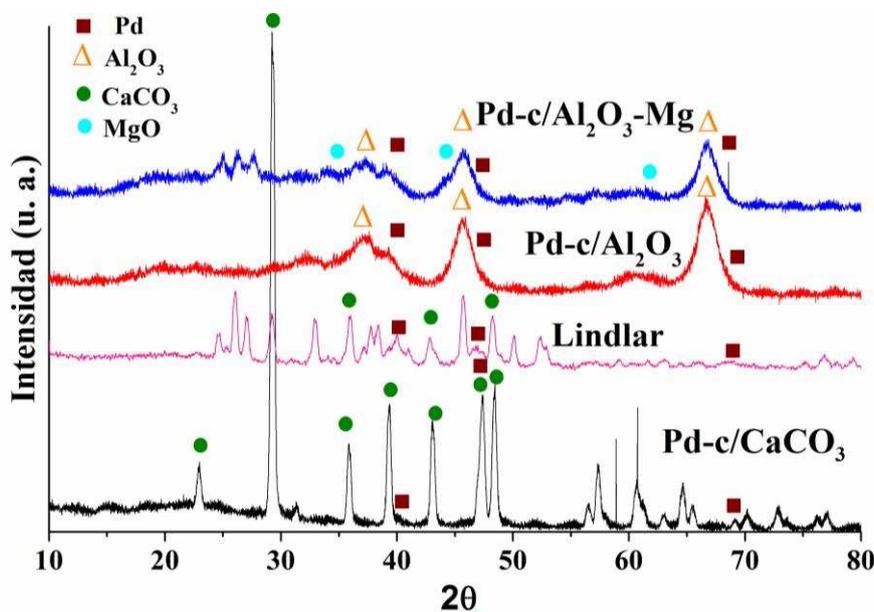
reducción. Lo que también podría explicar diferencia entre los catalizadores soportados con alúmina y carbonato de calcio. Las relaciones atómicas Cl/Pd disminuyen en el siguiente orden: Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ Pd-s/CaCO<sub>3</sub> > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg >> Pd-s/RX3. Se evidencian valores superiores en el contenido de cloro residual en los catalizadores después de la reducción, esto debido inicialmente a las sustancias empleadas en la síntesis de los catalizadores como el PdCl<sub>2</sub> y el HCl en solución empleado para la solución de impregnación para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/RX3. En el caso de los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/CaCO<sub>3</sub> que contienen la mayor relación Cl/Pd este comportamiento se puede explicar a partir de la capacidad de adsorción superficial del soporte de CaCO<sub>3</sub> por sus características básicas. Mientras que el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sus características ácidas puede generar la formación de diferentes especies de Cl residual. Como se observó en la **Figura 7.12** hay un marcado efecto por estas especies en el catalizador de Pd-s/CaCO<sub>3</sub>. Si lo relacionamos con los valores encontrados en el análisis elemental ICP (**Tabla 7.1**), estos valores confirman el alto contenido porcentual de Cl encontrado en los catalizadores, que nos confirma la presencia de especies de oxiclورو de paladio Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, en los catalizadores. La presencia de Cl<sup>-</sup> puede influir en la dispersión metálica, así como en el rendimiento de los catalizadores al evaluarlos en la reacción de hidrogenación selectiva.

Acorde a los resultados de XPS y TPR-H<sub>2</sub>, el tratamiento previo de reducción (1 h, 573K, en hidrógeno) produce diferentes especies superficiales en cada catalizador. Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>δ+</sup> en Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; especies Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup> y Pd<sup>n+</sup> en Pd-s/CaCO<sub>3</sub>. Mientras que sobre Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/RX3 se obtuvieron especies superficiales Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>n+</sup>. Se detecta la presencia de cloro residual, indicando que los tratamientos térmicos de calcinación no logran eliminarlo completamente.

#### 7.2.1.6. Difracción de Rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores preparados. Este análisis permitió determinar e identificar fases y cristalinidad de los soportes y los catalizadores sintetizados. Como el objetivo es obtener datos de las especies metálicas involucradas en la reacción de hidrogenación selectiva, los catalizadores fueron previamente reducidos en flujo de hidrógeno a una temperatura de 573 K, terminado el proceso de reducción se colocó la muestra en la celda del equipo y se inició la adquisición de datos.

La **Figura 7.14** muestra los difractogramas DRX de los catalizadores Pd-c/S, el catalizador comercial de Lindlar y sus correspondientes referencias de base de datos (Pd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> y MgO). Para las muestras de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa la presencia de picos característicos de  $\gamma$ -alúmina con una intensidad máxima de  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $45,9^\circ$  y  $66,9^\circ$ . Pd-c/CaCO<sub>3</sub> presenta los picos característicos del carbonato de calcio, el principal se ubica en  $2\theta = 29,4^\circ$ . Debido a la baja concentración de Pd en todas las muestras (menor al 0.4% másico), muy por debajo del límite de detección del Equipo DRX empleado ( $> 5\%$  másico), los picos característicos de Pd (111) a  $2\theta = 40,1^\circ$ ,  $46,7^\circ$  y  $68,2^\circ$  se superponen con los picos de los soportes y la presencia de picos característicos de la fase cristalina de Pd no es detecta. En la muestra de Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, no se detectó la presencia de residuos del precursor de MgSO<sub>4</sub> al no aparecer los picos característicos a  $2\theta = 24^\circ$  y  $27^\circ$ , pero se observaron picos de muy baja intensidad de MgO, a  $2\theta = 36,9^\circ$ ,  $42,8^\circ$  y  $62,2^\circ$ . Para el catalizador de Lindlar, el pico característico de Pd (111) se observa a  $2\theta = 40,1^\circ$ , aunque, a pesar de la muy alta carga de Pd (5% másico), el patrón está dominado por picos intensos del soporte de CaCO<sub>3</sub>. Esto es consistente con los datos reportados previamente por Tripathi y colaboradores (Tripathi et al., 2015).



**Figura 7.14.** Difractogramas de rayos X de Catalizadores Pd-c/S.

De la misma manera en la **Figura 7.15** se observan los difractogramas DRX de los catalizadores de Pd-s/S y sus correspondientes referencias de base de datos (Pd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Carbon y MgO). Para las muestras de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa la presencia de picos característicos de  $\gamma$ -alúmina con una intensidad máxima de  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $45,9^\circ$  y  $66,9^\circ$ . Pd-

s/CaCO<sub>3</sub> presenta los picos característicos del carbonato de calcio, el principal se ubica en  $2\theta = 29,4^\circ$ . Pd-s/RX3 presenta algunos picos representativos de carbono grafítico  $2\theta = 27^\circ$  y  $45^\circ$ . En este caso se observa un comportamiento similar al observado para los catalizadores Pd-c/S (Figura 7.14) debido a la baja concentración de Pd: 1 % en todas las muestras, muy por debajo del límite de detección de la técnica DRX (> 5% másico), los picos característicos de Pd (111) a  $2\theta = 40,1^\circ$ ,  $46,7^\circ$  y  $68,2^\circ$  se superponen con los picos de los soportes y la presencia de picos característicos de las fases cristalinas de Pd son indetectables. En la muestra de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, no se detectó la presencia de residuos del precursor de MgSO<sub>4</sub> y se observaron picos pocos significativos de MgO, debido a su baja concentración (2,7 %) a  $2\theta = 36,9^\circ$ ,  $42,8^\circ$  y  $62,2^\circ$ .

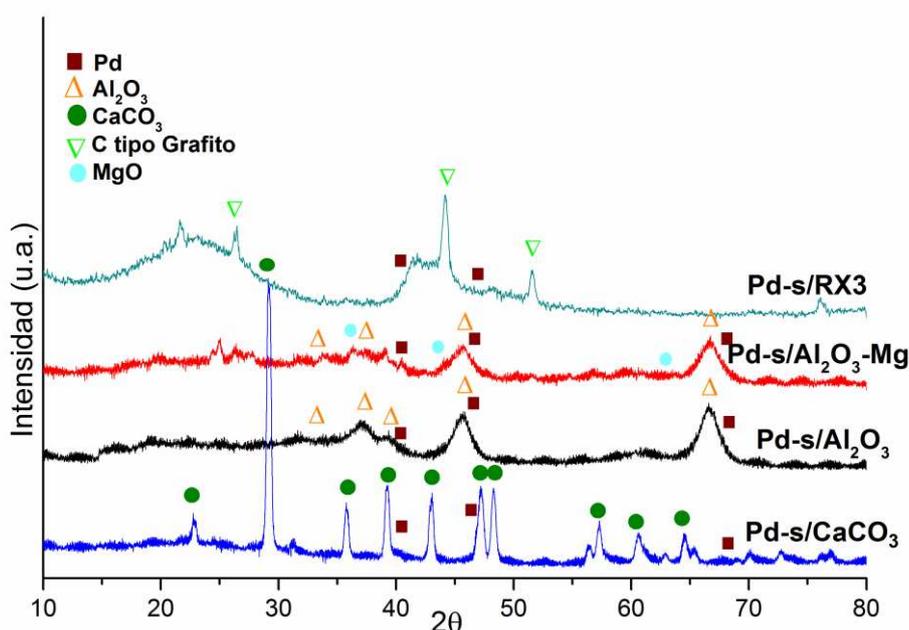


Figura 7.15. Difractogramas de rayos X de Catalizadores Pd-s/S.

### 7.3. Conclusiones Generales Caracterización de Catalizadores Monometálicos de Pd

Como se observó en las secciones anteriores de este **Capítulo 7**, se presentaron y discutieron los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización para los catalizadores monometálicos de paladio, los cuales se sintetizaron a partir de los precursores metálicos: [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> y PdCl<sub>2</sub> impregnados en diferentes soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3). Esta sección tiene por finalidad integrar los resultados de las distintas técnicas de caracterización discutidas y comparar de manera general los resultados obtenidos entre los catalizadores monometálicos de Pd y facilitar la comprensión de los mismos. Es conveniente conocer estas propiedades

fisicoquímicas de los catalizadores y compararlas con las del catalizador comercial de Lindlar, debido a que nos ayudara a comprender el estado geométrico y electrónico del metal soportado para luego poder correlacionarlas con las propiedades catalíticas de actividad y selectividad durante la reacción de hidrogenación selectiva.

De los resultados obtenidos de contenido metálico (**Tabla 7.1**) se observa que los catalizadores sintetizados Pd-c/S y Pd-s/S tienen un contenido similar al valor teórico esperado 0,4 y 1 %  $m/m$ , respectivamente. Estos valores pueden variar de acuerdo a la interacción y las propiedades fisicoquímicas determinadas para cada soporte con las sales precursoras propuestas. Para el catalizador comercial de Lindlar estudios previos del contenido metálico mostraron un contenido de  $\approx 5$  %  $m/m$ , lo cual concuerda con los valores reportados en la casa comercial y los evaluados en la bibliografía.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión TEM nos permitió observar las propiedades morfológicas de los monometálicos de Pd como la distribución, dispersión y tamaño de partícula. Los valores de dispersión y tamaño de partícula muestran que de manera general se sintetizaron nanopartículas de Pd soportadas, siendo los valores más bajos (2,9 - 4,4 nm) para los catalizadores sintetizados a partir del complejo  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ , mientras que para los catalizadores sintetizados a partir de  $PdCl_2$  usando ultrasonido en la impregnación se observaron tamaños de partículas mayores entre 3,8 – 10,0 nm (**Tabla 7.4**). De manera similar en dicha Tabla se observó un mismo comportamiento para los valores de dispersión, obteniéndose valores mayores para los catalizadores de Pd-c/S ( $Pd-c/Al_2O_3$  (39%)  $\geq$   $Pd-c/Al_2O_3-Mg$  (37%)  $>$   $Pd-c/CaCO_3$  (25%)) que los respectivos valores de los catalizadores de Pd-s/S ( $Pd-s/Al_2O_3$  (30%)  $>$   $Pd-s/Al_2O_3-Mg$  (19%)  $>$   $Pd-s/RX3$  (16%)  $>$   $Pd-s/CaCO_3$  (11%)). Estos resultados nos muestran que el precursor de complejo metálico sintetizado favorece los mejores resultados de dispersión y menores tamaños de partícula, obteniéndose una impregnación más localizada de nanopartículas de Pd, además se observa que en forma general la mejor interacción se da entre el precursor con los soportes de  $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3-Mg$  en comparación con  $CaCO_3$ , posiblemente esto no sólo se deba a la diferencia de acidez, sino también a la mayor superficie y mayor tamaño de poros de cada soporte como se observó en el **Capítulo 6**, aunque no se puedan descartar el efecto de las especies  $Cl^-$  residuales observadas por análisis ICP que pueden ser responsables de algunas interacciones con los soportes y la fase activa. Otro aspecto importante es que el bajo contenido metálico impregnado (0,4 %  $m/m$ ) de los catalizadores de Pd-c/S favorece los mejores resultados de dispersión y tamaño de partícula. Como se determinó por los análisis TPR- $H_2$  y XPS especies superficiales denotadas en la bibliografía como

$Pd_xCl_yO_z$  u oxiclорuros de paladio pueden ser responsables de la obtención de menores valores de dispersión y mayores tamaños de partícula en los catalizadores sintetizados a partir de  $PdCl_2$ . Cabe destacar que en estos catalizadores se utilizó el uso del ultrasonido durante la impregnación, lo cual puede ocasionar mayor tamaño de partícula como se observó en los resultados. Esto concuerda con los estudios previos realizados con catalizadores de Co soportados sobre carbón activado en el cual se empleó ultrasonido (Cordoba et al., 2018). Si comparamos las propiedades morfológicas encontradas para los monometalicos de Pd sintetizados con el catalizador comercial de Lindlar observamos que este último posee un tamaño de partícula mucho mayor (46 nm) que la de los catalizadores sintetizados y la dispersión más baja de 2,5 %. Esto se atribuye a una alta concentración de Pd que se ha depositado en un soporte de baja área y básico, promoviendo así una mayor aglomeración y sinterización.

Los resultados de acidez total y superficial obtenidos a partir de TPD de piridina (**Figuras 7.1 y 7.2 y Tabla 7.2**) mostraron las propiedades ácidas conferidas después de impregnar sobre los soportes las especies de Pd con los diferentes precursores evaluados. Los resultados observados muestran que las propiedades ácidas de los catalizadores sintetizados varían con respecto a los resultados obtenidos para los soportes (**Capítulo 6**), indicando la influencia de cada precursor en el proceso de síntesis. En este caso observamos diferentes interacciones con los precursores metálicos; al emplear el precursor de complejo metálico a  $pH = 10,5$  las especies catiónicas del complejo:  $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$  interactúan de manera más marcada con los soportes  $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3-Mg$  que tienen mayor acidez total, esta interacción se da principalmente con los grupos de ácidos de Brönsted de los soportes, como se pudo observar en el **Esquema 7.1**. Al determinar las características ácidas de los catalizadores Pd-c/S se evidencia una marcada pérdida de los sitios de acidez fuerte (sitio ácido de Brönsted) y un aumento significativo en los sitios de acidez débil y moderada (sitios ácidos de Lewis). Por lo tanto se observó un mayor valor de acidez total para el catalizador de Pd-c/ $Al_2O_3-Mg$  en donde la mayor contribución está atribuida a su alto contenido de sitios de acidez de Lewis (débil). Mientras que sobre el catalizador de Pd-c/ $Al_2O_3$  se obtuvo un menor valor de acidez total debido al aumento de la acidez débil y moderada la cual es ocasionada por la impregnación de especies de Pd y la disminución de sitios de acidez fuerte del tipo Brönsted. En el caso de los catalizadores impregnados con  $PdCl_2$  a  $pH = 1$  la interacción de las especies generadas en solución  $[PdCl_4]^{-2}$  con los soportes (**Esquema 7.2**), genera un aumento principalmente en la acidez moderada la cual es una combinación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted, y no se observa una pérdida marcada de la acidez fuerte (sitios de acidez Brönsted). Esta interacción genera que el catalizador con mayor acidez total sea el

catalizador de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con los demás catalizadores, siendo la mayor contribución de sitios ácidos la relacionada con los sitios de acidez moderada y con la presencia de sitios de acidez fuerte. Mientras que el catalizador Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presenta principalmente sitios de acidez débil y moderada. En el caso de los catalizadores sintetizados a base de soportes de CaCO<sub>3</sub> (Pd-c/CaCO<sub>3</sub>, Pd-s/CaCO<sub>3</sub>) por sus características básicas presentan los valores más bajos de acidez total. En este caso el proceso de impregnación genera un aumento marcado en los sitios de acidez moderada, el cual es atribuido a las especies de Pd superficial. Estos resultados son comparables con los resultados observados para el catalizador comercial de Lindlar, el cual tiene como soporte CaCO<sub>3</sub>.

Los resultados de reducción a temperatura programada TPR-H<sub>2</sub> (**Figuras 7.3 y 7.4**) nos permitieron comprobar el sinergismo y la interacción de las especies de Pd con los soportes empleados, observándose que para las síntesis con los dos precursores una mayor interacción de soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, siendo para los catalizadores de este último soporte (Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg) la mayor interacción debido a que se observó el pico de reducción inicial (Pd<sup>2+</sup> a Pd<sup>0</sup>) a una temperatura más alta en comparación con los demás catalizadores. De manera similar, el análisis de TPR-H<sub>2</sub> también nos muestra la presencia de picos negativos en la mayoría de los monometálicos de Pd (Pd-c/S, Pd-s/S) generado por la liberación de hidrógeno de la descomposición de la fase β-hidruros de Pd (β-PdH). Adicionalmente se observó picos a mayor temperatura que son asignados a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, formados durante las etapas de pretratamiento, con mayor dificultad para la reducción. Según los valores del grado de reducción (**Tabla 7.3**) se evidencia que los catalizadores preparados a partir del precursor PdCl<sub>2</sub> a pH=1 (con HCl) presentan mayor contenido de especies de oxiclورو de paladio y cloro residual en comparación con los catalizadores sintetizados con el precursor de complejo metálico a pH=10. Este comportamiento también fue reportado en trabajos científicos (Ito et al., 2002; Sepúlveda & Fígoli, 1994) donde se menciona la mayor dificultad de reducción de los catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> debido a la presencia de especies Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> sobre la superficie de los catalizadores.

Los resultados obtenidos a través de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), nos brindó una información valiosa sobre el estado electrónico en que se encuentran los metales sobre la superficie de los catalizadores originados por su diversa interacción con los soportes. En función de los resultados de XPS (**Figura 7.9 y Tabla 7.5**) obtenidos de los catalizadores sintetizados a partir del complejo precursor Pd-c/S, se destaca que en los catalizadores Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub> se encuentra únicamente especies superficiales de Pd<sup>0</sup> señales a

334,9 y 335,0 eV (100 %  $^{at}/_{at}$ ), respectivamente. Esto indica una buena reducción de estas especies en el tratamiento térmico y la presencia de estas especies durante el test catalítico. En el caso del catalizador de Pd-c/ $Al_2O_3$  se observa la presencia de especies superficiales de  $Pd^0$  334,7 (62 %  $^{at}/_{at}$ ) y  $Pd^{\delta+}$  336,3 eV (38%  $^{at}/_{at}$ ), en este caso y acorde a los resultados TPR- $H_2$  las especies de  $Pd^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ) corresponden a especies de la forma  $Pd^{\delta+}Cl_yO_z$ . Se evidencia de igual manera que el catalizador de Pd-c/ $CaCO_3$  a pesar de tener a nivel superficial la mayor relación Cl/Pd: 5,14 y presentar según análisis TPR- $H_2$  a nivel bulk picos atribuidos a especies de  $Pd_xCl_yO_z$ , después de los tratamientos reductivos se obtienen superficialmente especies reducidas de Pd en el catalizador final, esto nos indica que superficialmente en este catalizador se encuentran solo especies de  $Pd^0$  y  $Cl^-$  residual. De manera contraria, se observaron especies de  $Pd^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ) en el catalizador Pd-c/ $Al_2O_3$ , lo que indica que se pueden formar especies de  $Pd^{\delta+}Cl_yO_z$  que son más difíciles de reducir y se conservan en el catalizador final obtenido; este comportamiento puede atribuirse a una mayor interacción de estas especies con el soporte de  $Al_2O_3$ . Si comparamos los resultados XPS de los catalizadores sintetizados a partir de la sal metálica  $PdCl_2$  con los catalizadores sintetizados a partir del complejo metálico discutidos anteriormente, los catalizadores Pd-s/S no se encuentran especies individuales de  $Pd^0$ , habiéndose identificado 2 o más especies, indicando una mayor influencia de las especies de  $Cl^-$  presentes en el precursor o del ácido clorhídrico usado durante la síntesis de estos catalizadores. Los resultados de XPS (**Tabla 7.5**) mostraron especies superficiales de  $Pd^0$  y  $Pd^{\delta+}$  en los catalizadores Pd-s/ $Al_2O_3$ -Mg y Pd-s/ $CaCO_3$ . Mientras que especies  $Pd^0$  y  $Pd^{n+}$  (con  $n \rightarrow 2$ ) se encuentran a nivel superficial para los catalizadores Pd-s/ $Al_2O_3$  y Pd-s/RX3. Como se mencionó anteriormente las especies de  $Pd^{\delta+}$  y  $Pd^{n+}$  pueden atribuirse a la presencia de dos especies oxiclорadas de la forma  $Pd^{\delta+}Cl_yO_z$  o  $Pd^{n+}Cl_yO_z$ . Es importante destacar que todos los catalizadores Pd-s/S presentan  $Pd^0$  en su superficie, pero en todos los soportes los contenidos son menores al compararlos con los preparados a partir de los complejos de Pd a pH = 10, lo que indicaría una mayor interacción de las especies residuales de  $Cl^-$  impidiendo la reducción en la especies de  $Pd^{\delta+}Cl_yO_z$  o  $Pd^{n+}Cl_yO_z$  presentes. En el caso del catalizador comercial de Lindlar se encontraron especies superficiales de  $Pd^0$  y  $Pd^{n+}$  las cuales son generadas por sus diferentes interacciones con los precursores utilizados en su síntesis. La técnica de difracción de rayos X nos brinda información de la estructura cristalina del Pd sobre la superficie de los catalizadores sintetizados (**Figuras 7.14 y 7.15**). Sin embargo en los resultados obtenidos para los catalizadores sintetizados de Pd-c/S y Pd-s/S los picos de Pd (111) se superpone a los de los soportes, por lo que no fue posible detectar la fase cristalina de Pd. Esto puede deberse al bajo

contenido metálico de paladio en el catalizador (0,4 o 1% másico) y el tamaño pequeño de partículas de Pd lo que ocasiona trabajar por debajo del límite de detección de la técnica.

#### 7.4. Caracterización de Catalizadores Monometálicos de Ag y Ni

##### 7.4.1. Contenido Metálico de los Catalizadores

En esta sección de la Tesis y en función de los objetivos, se ajustaron las condiciones de preparación de los catalizadores monometálicos de Ag y Ni para obtener las cargas metálicas importantes para estas fases metálicas y evaluar el efecto de estas en las propiedades catalíticas. Los catalizadores monometálicos de Ag se prepararon para obtener 1 % en masa y los catalizadores monometálicos de Ni se prepararon para obtener 4 % en masa. En la **Tabla 7.6** se presenta la nomenclatura de los catalizadores monometálicos de Ag y Ni empleados, el precursor utilizado para la preparación de los catalizadores, la carga teórica ( $C^{\text{Teórica}}$ ) y real ( $C^{\text{Real}}$ ). Adicionalmente, se presenta el contenido real ( $C^{\text{Real}}$ ) de Magnesio (Mg). Todos los análisis fueron determinados mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP) siguiendo el procedimiento descrito en el **Capítulo 4**.

Los resultados del contenido metálico determinado por ICP muestran que los catalizadores monometálicos de Ag presentan un contenido más bajo que el valor teórico (1 %  $m/m$ ). Para los catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtienen los contenidos metálicos más alto 0,58 y 0,54 %  $m/m$ , respectivamente. Mientras que se encontraron contenidos más bajos para los catalizadores de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 0,42 y 0,40 %  $m/m$ , respectivamente. En el caso de los catalizadores monometálicos de Ni también se observa una menor contenido de Ni depositado en los soportes en comparación con el contenido teórico esperado. Los catalizadores de Ni/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) obtuvieron en general un porcentaje parecido a pesar de las diferencias fisicoquímicas de los soportes entre 2,8 y 2,5 %  $m/m$ . El contenido de Mg también se confirmó para todos los catalizadores (**Tabla 7.6**) y se determinó un 2,5 % másico de Mg para el catalizador de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mientras que se midió 2,0 % para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Es importante destacar que en los catalizadores de Ag las diferencias en el contenido metálico podrían atribuirse a diferencias fisicoquímicas de los soportes. Mientras que para los catalizadores de Ni, las diferencias fisicoquímicas de los soportes no tendrían influencia marcada en el contenido metálico depositado.

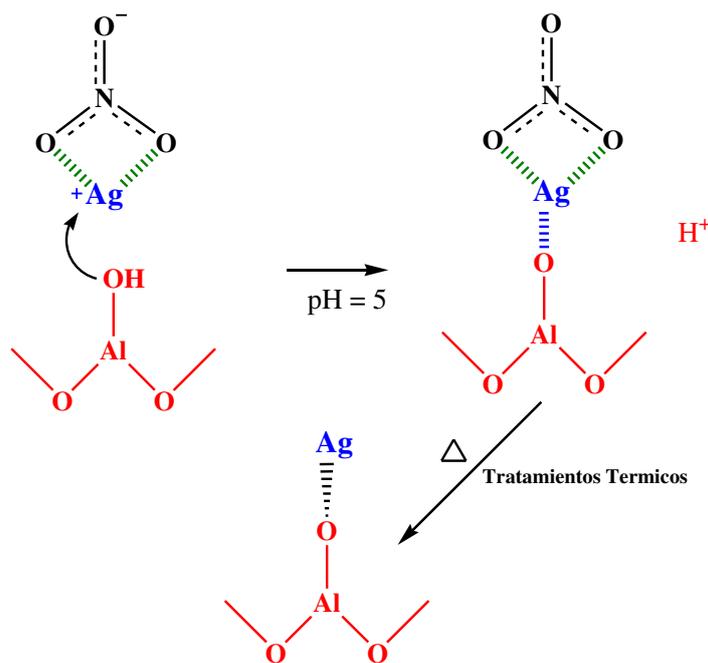
**Tabla 7.6.** Resultados ICP del contenido de Ag y Ni de catalizadores.

Catalizador	Precursor	C Teórica Ag, Ni	C Real Ag, Ni	C Real Mg
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	1	0,54	--
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	AgNO <sub>3</sub>	1	0,58	<b>2,5</b>
Ag/CaCO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	1	0,42	--
Ag/RX3	AgNO <sub>3</sub>	1	0,40	--
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>	4	2,5	--
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	NiCl <sub>2</sub>	4	2,5	<b>2,0</b>
Ni/CaCO <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>	4	2,5	--
Ni/RX3	NiCl <sub>2</sub>	4	2,8	--

Concentración:  $C^{Teórica}$ ,  $C^{real} = (g \text{ elemento (Ag, Ni, Mg)}/100g \text{ Catalizador})$

Para los catalizadores de Ag sintetizados en principio se podría decir que los parámetros texturales de cada soporte como el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y el volumen de poro ( $V_p$ ) (**Capítulo 6**) no tienen relación directa con el contenido metálico obtenido. Mientras que se puede determinar que las características de acidez presentadas en los soportes pueden tener relación con el contenido metálico, dada la interacción con el precursor de AgNO<sub>3</sub>. Como se observa en los resultados los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentan los valores más altos de contenido metálico, lo que indica que el precursor de AgNO<sub>3</sub> interacciona de una manera más eficiente con los soportes de mayor acidez total. En este caso los cationes de Ag<sup>+</sup> pueden interaccionar con los grupos de acidez Brønsted de los soportes de alúmina y alúmina modificada con magnesio, permitiendo una mayor adsorción y por consiguiente mayor contenido metálico. Deng y col. (Deng et al., 2014) estudiaron la naturaleza de las especies de plata en catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes cargas metálicas, por diferentes técnicas como: XPS, XANES y EXAFS. Ellos observaron átomos de Ag unida a los átomos de oxígeno (Ag – O) en la superficie del catalizador, siendo la Ag más reactiva cuando está anclada a un sitio de Al tricoordinado (Ag - O – Al III). En el **Esquema 7.3** se propone un mecanismo en el que los cationes plata, sitios ácidos de Lewis, van siendo atraídos hacia los átomos de oxígeno de los sitios ácidos de Brønsted, y al acercarse se produce una ruptura heterolítica del enlace O-H, liberándose el protón. De esta manera la plata queda anclada a un sitio de aluminio tricoordinado, en total concordancia con resultados publicados (Deng et al., 2014). Por otro lado, en el catalizador Ag/RX3 las especies remanentes de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pueden modificar las características de los grupos superficiales del soporte (Lederhos et al., 2013a), lo que podría impedir una buena adsorción del catión plata.

Para los catalizadores de Ni se evidencia que ni los parámetros texturales ni las propiedades de acidez superficial del soporte influyen de manera directa en el contenido, dado que se observaron valores muy cercanos (2,5 y 2,8 %  $m/m$ ) entre los catalizadores sintetizados. Este comportamiento puede ser atribuido al mayor porcentaje metálico que se pretendía impregnar 4 %  $m/m$ , lo que genera una normalización en la interacción entre los soportes y el precursor de  $NiCl_2$  a  $pH = 1$  con excepción del soporte de  $CaCO_3$  el cual fue impregnado a diferente  $pH$ .



**Esquema 7.3.** Intercambio de iones de Ag en sitios ácidos de Brønsted de los soportes de alúmina o alúmina modificada durante la impregnación de  $AgNO_3$ .

#### 7.4.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) nos permitió obtener valiosa información sobre la naturaleza de las especies metálicas de Ag y Ni presentes en los catalizadores. Con el objetivo de mejorar los resultados durante el análisis XPS cada catalizador fue corregido con la señal principal de cada soporte. Para los catalizadores sintetizados con los soportes de  $Al_2O_3$  o  $Al_2O_3-Mg$  se tomó como BE de referencia la señal correspondiente Al  $2p$ , para los catalizadores a base de  $CaCO_3$  se tomó como BE de referencia la señal correspondiente Ca  $2p$  y cuando el soporte empleado fue Carbón RX3 se tomó como referencia la BE del C  $1s$ .

La **Figura 7.16** muestra los espectros de XPS de la región Ag  $3d$  de para los catalizadores monometálicos de Ag sintetizados y pre-tratados en hidrógeno a 573 K. Estos espectros

muestran dos picos atribuidos a las señales características del Ag  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . En la **Tabla 7.7** se detallan los valores de  $\Delta BE$  (eV) para los picos correspondientes a la región de Ag  $3d$ , para los catalizadores sintetizados. Se observa que los espectros se encuentran separados por aproximadamente  $\approx 6$  eV, lo que concuerda con los valores reportados en la literatura (Wagner & Muilenberg, 1979). Los puntos presentes en los espectros son los correspondientes datos experimentales, mientras que las curvas son los picos deconvolucionados, estos picos concuerdan con las regiones características del elemento plata según los datos reportados y bases de datos disponibles (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

De la misma manera, en la **Tabla 7.7** se muestran los resultados del ajuste realizado a los espectros de Ag  $3d_{5/2}$  de los catalizadores Ag/S. En los catalizadores se observan dos regiones en el espectro  $3d_{5/2}$  de los catalizadores soportados en alúmina sin modificar y modificada, lo que indica la presencia de dos especies de Ag superficial con diferente relación atómica. Mientras que para los catalizadores de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 se observa una región en el espectro  $3d_{5/2}$ , lo que indica la presencia de una especie superficial de Ag. Los catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentan dos picos de BE para Ag  $3d_{5/2}$  a  $368,2 \pm 0,3$  eV y  $369,55 \pm 0,25$  eV, respectivamente que se asignan a Ag<sup>0</sup> o Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>+</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ferreira et al., Feng et al., 2017; 2012). En los catalizadores de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 presentan un pico de BE para Ag  $3d_{5/2}$  a 368,1 y 368,3 (100 %<sup>at/at</sup>), respectivamente que se asignan a especies de Ag<sup>0</sup> o Ag<sup>+</sup> (Cárdenas-Lizana et al., 2015; Deng et al., 2014; Feng et al., 2017). En el caso de las especies más reducidas Ag<sup>0</sup> y Ag<sup>+</sup> encontradas en los catalizadores sintetizados no se asigna una especie específica debido a la facilidad de las especies de Ag metálica a oxidarse incluso en condiciones de vacío. Como se observa en la **Tabla 7.7** se asignaron las especies como Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>1+</sup>. Como lo reportan Ferreira y col. (Ferraria et al., 2012) la asignación del estado de oxidación de la plata por XPS es un tema de gran controversia. De hecho, existe una gran discrepancia sobre la asignación de los valores de energía de enlace para el pico más intenso, Ag  $3d_{5/2}$ , en la literatura. En este caso el parámetro Auger es útil para distinguir Ag(0) de otros estados de oxidación. Además en el catalizador de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, el BE de la señal de Mg  $1s$  se ubicó a 1304,88 eV y se atribuyó a las especies de superficie MgO (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy), como se evidenció en la **Tabla 7.6** el contenido de Mg fue confirmada por el análisis de la ICP.

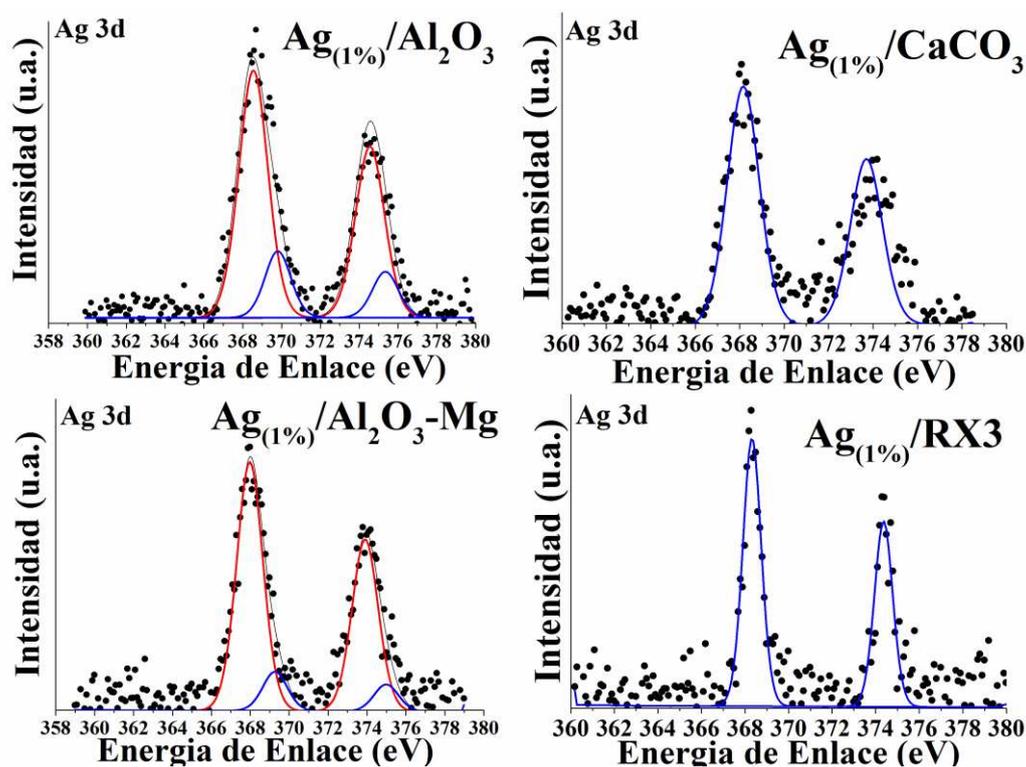


Figura 7.16. Espectros XPS de la región Ag 3d de catalizadores Ag/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3).

Tabla 7.7. Resultados de XPS de catalizadores monometálicos de Ag.

Catalizador	XPS				Mg 1s
	Ag 3d		Ag 3d <sub>5/2</sub> BE (eV)	Ag/X* (% <sup>at</sup> / <sub>at</sub> )	
	ΔBE (eV)	Ag <sup>0</sup> /Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,1	368,5 (86 %)	369,8 (14 %)	0,0059	
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	5,9	367,9 (87 %)	369,3 (13 %)	0,0099	1304,88
Ag/CaCO <sub>3</sub>	5,5	368,1 (100%)		0,0138	
Ag/RX3	6,1	368,3 (100%)		0,0017	

\* Ag/X: Relación atómica Ag/Al para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Ag/Ca para Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/C para Ag/RX3.

En la **Tabla 7.7** se muestran las relaciones atómicas superficiales de Ag/X: Ag/Al para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; Ag/Ca para Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/C para Ag/RX3. Con respecto a las relaciones atómicas de Ag/X determinadas por XPS, es evidente que la relación de Ag/Al es de aproximadamente 2 veces mayor para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg en comparación con Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; esta

diferencia podría estar relacionada con el menor volumen de poro ( $V_p$ ) observado en el **Capítulo 6** sobre el soporte modificado con magnesio lo que originaría que quede más metal depositado superficialmente. Mientras que para el catalizador de Ag/CaCO<sub>3</sub> se observa la relación atómica de Ag/Ca más alta (0,0138) este resultado puede estar relacionado con la baja área superficial BET y el muy bajo volumen de poros ( $V_p$ ) del CaCO<sub>3</sub> que favorecen un alto contenido de Ag superficial, según lo observado en el **Capítulo 6** sobre este soporte. En el caso del catalizador Ag/RX3 se obtiene la más baja relación atómica Ag/C (0,0017) originada por la mayor superficie de este soporte carbonoso y al mayor volumen de poro que originaría que quede menor cantidad de Ag superficial.

La **Figura 7.17** muestra los espectros XPS de la región Ni 2*p* para los catalizadores monometálicos de Ni sintetizados y pre-tratados en hidrógeno a 673 K. Estos espectros muestran dos picos atribuidos a las señales características del Ni 2*p*<sub>3/2</sub> y 2*p*<sub>1/2</sub>. Los puntos presente en los espectros son los correspondientes datos experimentales, mientras que las curvas son los picos deconvolucionados, estos picos concuerdan con las regiones características del Ni según los datos reportados y bases de datos (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

En la **Tabla 7.8** se detallan los valores de  $\Delta BE$  (eV) para los picos correspondientes a la región de Ni 2*p*, para los catalizadores sintetizados los espectros se encuentran separados por aproximadamente  $\approx 17,4$  eV, para las especies de Ni metálicos y  $\approx 18,4$  eV para las especies de Óxido de Niquel (NiO), lo que concuerda con los valores reportados en la literatura (Wagner & Muilenberg, 1979). De la misma manera, en la **Tabla 7.8** se muestran los resultados del ajuste realizado a los espectros de Ni 2*p*<sub>3/2</sub> de los catalizadores sintetizados Ni/S. En general, en todos los catalizadores se observan varias regiones del ajuste, en las que se encuentran las diferentes especies de Ni y adicionalmente picos generados por la fotoemisión de las estructuras secundaria de los sólidos, específicamente picos satélites. En los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ni/RX3 se observan dos regiones en el espectro 2*p*<sub>3/2</sub>, lo que indica la presencia de dos especies de Ni superficial en diferente relación atómica. Mientras que los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/CaCO<sub>3</sub> se observa una región en el espectro 2*p*<sub>3/2</sub>, lo que indica la presencia de 1 especie superficial de Ni. El catalizador de Ni/RX3 presenta dos picos de BE para Ni 2*p*<sub>3/2</sub> a 852,8 (32,6%) y 855,2 eV (67,4 %), respectivamente que se pueden asignar a Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>n+</sup> (con n cerca de 2) (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy); la presencia de Ni<sup>0</sup> puede ser atribuido a las características reductoras del soporte carbonoso quien a través de la presencia alta de grupos funcionales superficiales del soporte RX3 ayudaría a conservar la presencia de especies reducidas que pueden oxidarse (Betti et al., 2012; Betti et al., 2018). En el catalizador de

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg también se encontraron dos especies de Ni en este caso se presentan dos picos de BE para Ni 2p<sub>3/2</sub> a 853,2 (26%) y 856,5 eV (74%) respectivamente, que se asignan a Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>n+</sup> (con n cerca de 2); las especies de Ni<sup>0</sup> pueden generarse por la presencia de especies de MgO presentes en la superficie del catalizador. Estos resultados concuerdan con varios reportes en donde se encuentra la presencia de estas especies en catalizadores de Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MCM-41 (Dissanayake et al., 1991; Song et al., 2016; Wang et al., 2018).

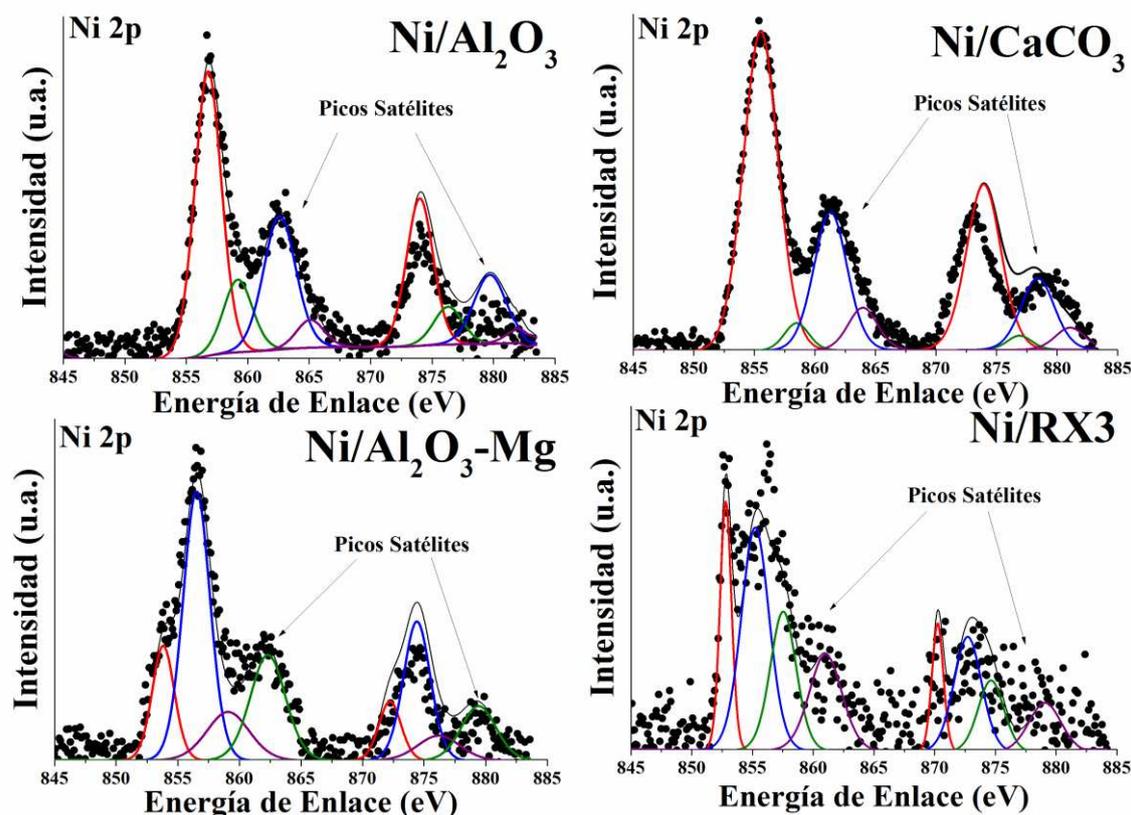


Figura 7.17. Espectros XPS de la región Ni 2p de catalizadores sintetizados Ni/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3).

En los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/CaCO<sub>3</sub> se observa un sola especie con BE 856,1 ± 0,7 eV, que puede ser atribuida a especies de Ni<sup>n+</sup> (con n cerca de 2) (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Las especies de Ni<sup>n+</sup> (con n cerca de 2) pueden atribuirse a presencia de NiO o especies de Ni<sup>2+</sup>. Estas pueden interaccionar con el soporte como la alúmina (NiO·x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 ≤ x ≤ 1) (Betti et al., 2012). Mientras que en el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, la energía de enlace de la señal de Mg 1s se ubicó a 1304,99 eV el cual concuerda con las respectivas especies de MgO en la superficie (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy), como se evidenció en la **Tabla 7.6** el contenido de Mg fue confirmada por el análisis de la ICP.

**Tabla 7.8.** Resultados XPS de catalizadores monometálicos de Ni.

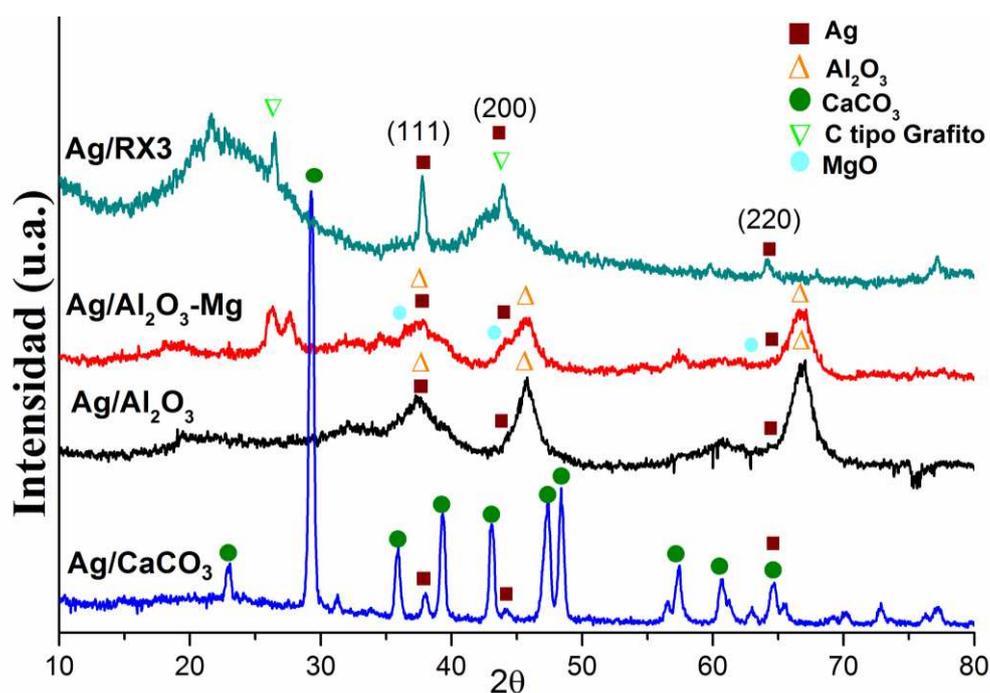
Catalizador	XPS					Mg BE (eV)	
	Ni 2p		Ni 2p <sub>3/2</sub>		Ni/X* (% <sup>at</sup> / <sub>at</sub> )		Cl/Ni (% <sup>at</sup> / <sub>at</sub> )
	ΔBE (eV)	Ni <sup>0</sup>	BE (eV)				
			Ni <sup>n+</sup>				1s
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,4		856,8 (100%)		0,027	1,65	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	18,4	853,2 (26%)	856,5 (74%)		0,039	1304,99	
Ni/CaCO <sub>3</sub>	18,5		855,5 (100%)		0,234	2,46	
Ni/RX3	17,4	852,8 (32,6%)	855,2 (67,4%)		0,007	0,17	

\* Ni/X: Relación atómica Ni/Al para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Ni/Ca para Ni/CaCO<sub>3</sub> y Ni/C para Ni/RX3.

En la **Tabla 7.8** se muestran los valores atómicos superficiales de Ni/X (%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>) (Ni/Al para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; Ni/Ca para Ni/CaCO<sub>3</sub> y Ni/C para Ni/RX3). Con respecto a las relaciones atómicas de Ni/X determinadas por XPS, se observa una misma tendencia a lo largo de la síntesis de catalizadores monometálicos. En el caso de la relación de Ni/Al es de aproximadamente 1,4 veces mayor para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg en comparación con Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mientras que para el catalizador de Ni/CaCO<sub>3</sub> se observa la relación atómica de Ni/Ca más alta. Mientras que el catalizador Ni/RX3 posee la relación atómica Ni/C más baja (0,0007). Estos resultados pueden estar relacionados con las diferencias en el área superficial BET dado que la baja S<sub>BET</sub> y muy bajo volumen de poros (V<sub>p</sub>) favorecerían un alto contenido de Ni superficial al usar el soporte CaCO<sub>3</sub>, mientras que la elevada S<sub>BET</sub> y gran V<sub>p</sub> favorecerían la migración de níquel al interior de los poros originando muy bajas relaciones superficiales Ni/C sobre el soporte RX3. En cuanto a las relaciones atómicas Cl/Ni disminuyen en el siguiente orden: Ni/CaCO<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ni/RX3. Se evidencian elevados valores del contenido de cloro residual en los catalizadores después de la reducción, esto debido inicialmente a las sustancias empleadas en la síntesis de los catalizadores como el NiCl<sub>2</sub> y el HCl en solución empleado para la solución de impregnación. En el caso del catalizador Ni/CaCO<sub>3</sub> que contiene la mayor relación Cl/Pd se puede explicar a partir de la capacidad de adsorción superficial del soporte de CaCO<sub>3</sub> por la densidad de carga del catión Ca<sup>2+</sup> (Sitio Ácido de Lewis). Mientras que para el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que posee el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sus características ácidas pueden quedar retenidas a nivel superficial especies Cl<sup>-</sup>.

#### 7.4.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Este análisis permitió determinar e identificar fases y cristalinidad de los soportes y las especies impregnadas. La **Figura 7.18** muestra los difractogramas DRX de los catalizadores Ag/S y sus correspondientes referencias de base de datos para: Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, C grafito y MgO (Jyoti et al., 2016; Zhao et al., 2019). Para las muestras de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa la presencia de picos característicos de  $\gamma$ -alúmina con una intensidad máxima de  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $45,9^\circ$  y  $66,9^\circ$ . Ag/CaCO<sub>3</sub> presenta los picos característicos del carbonato de calcio, el principal se ubica en  $2\theta = 29,4^\circ$ . Mientras que Ag/RX3 presenta algunos picos representativos de carbono grafitico  $2\theta = 27^\circ$  y  $45^\circ$ . En todos los catalizadores se observan en diferentes proporciones los picos característicos de Ag metálica a  $2\theta = 38,1$ ,  $44,3$  y  $64,5$  correspondientes a los planos (111), (200) y (220), respectivamente. Al comparar los patrones encontrados con los reportados en la bibliografía podría estimarse que el patrón típico de Ag sintetizado posee una estructura FCC (Anandalakshmi et al., 2016). En la muestra de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, se detectaron picos de muy baja intensidad a  $2\theta = 36,9^\circ$ ,  $42,8^\circ$  y  $62,2^\circ$  que corresponden a MgO.



**Figura 7.18.** Difractogramas de Rayos X de Catalizadores Ag/S.

La **Figura 7.19** muestra los difractogramas DRX de los catalizadores Ni/S y sus correspondientes referencias de base de datos para Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, C grafito y MgO. Para las muestras de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa la presencia de picos característicos de  $\gamma$ -alúmina con una intensidad máxima de  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $45,9^\circ$  y  $66,9^\circ$ . Ni/CaCO<sub>3</sub> presenta los picos característicos del carbonato de calcio, el principal se ubica en  $2\theta = 29,4^\circ$ , mientras que Ni/RX3

presenta algunos picos representativos de carbono grafítico  $2\theta = 27^\circ$  y  $45^\circ$ . En todos los catalizadores se observan en diferentes proporciones los picos característicos de Ni metálico estos catalizadores fueron a  $2\theta = 44,5^\circ$ ,  $51,8^\circ$  y  $76,3^\circ$ . Estos picos corresponden a la difracción de los planos de Ni (111), Ni (002), Ni (220) basado en el espectro cristalográfico estándar de Ni y reportes bibliográficos (do Amaral Junior et al., 2019; Shilov et al., 2018). Además, en la muestra de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se detectaron picos de muy baja intensidad a  $2\theta = 36,9^\circ$ ,  $42,8^\circ$  y  $62,2^\circ$  que corresponden a MgO.

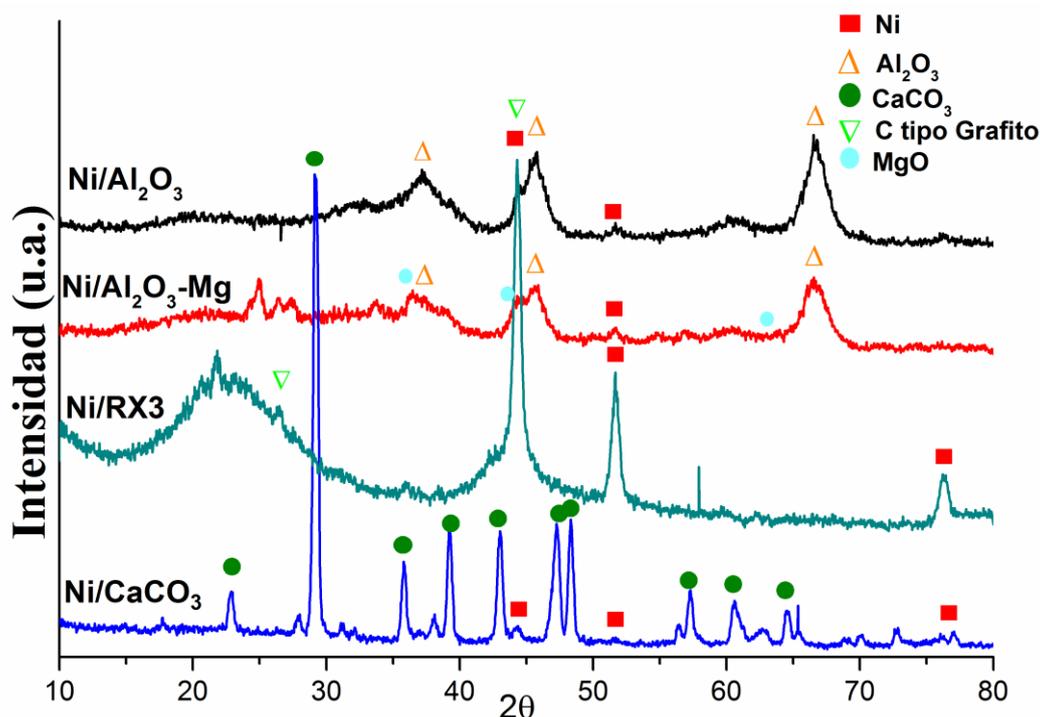


Figura 7.19. Difractogramas de rayos X de Catalizadores Ni/S.

A partir de los datos obtenidos por DRX, se realizó la estimación del tamaño de partícula de cada especie metálica presente. Para el cálculo del tamaño de partícula se utilizó la correlación de Debye-Scherrer (Ecuación 4.6, Capítulo 4), estos se presentan en la Tabla 7.9. Los valores de tamaño de partícula fueron variados para todos los catalizadores sintetizados de Ag y Ni. Los catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mostraron el menor tamaño de partícula en comparación con los demás catalizadores. Para los catalizadores de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 se observó un valor mayor de tamaño de partículas de  $\approx 17$  nm. Estos valores nos confirman la presencia de nanopartículas de Ag soportada en todos los catalizadores Ag/S. Se observa que al impregnar partículas de Ag en los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se presenta un buen sinergismo obteniéndose los valores más bajos. Los factores que pueden afectar el tamaño de la partícula final obtenido pueden estar relacionados con las características ácidas presentes en estos soportes. También es importante resaltar que el uso de la técnica de ultrasonido durante el

proceso de impregnación puede ocasionar mayores tamaños de partículas, siendo más marcado este proceso en los catalizadores de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3. La carga de Ag (1 % m/m) empleada podría favorecer de igual manera menos aglomeración y una distribución uniforme. En el caso de los catalizadores monometálicos de níquel, se observó que el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg posee el menor tamaño de partícula ( $\cong$  8 nm) en comparación con los demás catalizadores, estos cuyo tamaño de partícula es aproximadamente 13 nm. El mayor tamaño de partícula obtenido en los catalizadores de Ni puede atribuirse al mayor contenido metálico depositado, de manera similar se observó que el contenido metálico determinado (**Tabla 7.6**) no tiene una relación directa con las propiedades fisicoquímicas de los soportes, de manera similar se observan valores de tamaño de partículas similares.

**Tabla 7.9.** Tamaño de partícula (d) estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

Catalizador	Especie	2 $\theta$ <sup>o</sup>	$\theta$ <sup>o</sup>	$\Theta$ (radianes)	$\Delta(2\theta)$ (fwhm) (radianes)	Cos $\theta$	d (nm)
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag <sup>0</sup>	37,7	18,8	0,329	0,0603	0,946	2,43
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	Ag <sup>0</sup>	37,9	18,9	0,331	0,0402	0,946	3,65
Ag/CaCO <sub>3</sub>	Ag <sup>0</sup>	38,0	19,0	0,332	0,0083	0,945	17,62
Ag/RX3	Ag <sup>0</sup>	37,8	18,9	0,330	0,0083	0,946	17,75
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni <sup>0</sup>	44,2	22,1	0,386	0,0106	0,927	14,14
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	Ni <sup>0</sup>	44,2	22,1	0,386	0,0193	0,927	7,74
Ni/CaCO <sub>3</sub>	Ni <sup>0</sup>	44,2	22,1	0,386	0,0121	0,927	12,34
Ni/RX3	Ni <sup>0</sup>	44,3	22,1	0,387	0,0112	0,926	13,35

### 7.5. Conclusiones Generales Catalizadores de Ag y Ni.

En las secciones anteriores se presentaron y discutieron los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización para los catalizadores monometálicos de Ag y Ni. Se observó un contenido metálico de 0,5 y 2,5 % m/m para los catalizadores sintetizados de Ag/S y Ni/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) (**Tabla 7.6**). Se observó que los valores de los catalizadores de Ag/S pueden variar de acuerdo a la interacción y las propiedades fisicoquímicas determinadas para cada soporte con la sal precursoras AgNO<sub>3</sub>. El mayor porcentaje de Ni impregnado puede influir en las interacciones presentadas en la síntesis de los catalizadores, dado que a pH =1 el

precursor es un compuesto de coordinación cuadrado plano  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , mientras que el de la plata es lineal  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{NO})_2]$ .

Los resultados obtenidos a través de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), nos brindaron una información valiosa sobre el estado electrónico en que se encuentran los metales sobre la superficie de los catalizadores de Ag, Ni y su diversa interacción con los soportes. En función de los resultados de XPS (**Figuras 7.16, Tabla 7.7**), los catalizadores Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg presentan dos especies que se asignan a  $\text{Ag}^0$  o  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Ag}^+-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mientras que en los catalizadores de Ag/ $\text{CaCO}_3$  y Ag/RX3 se observa la presencia de especies de  $\text{Ag}^0$  o  $\text{Ag}^+$ . Estos resultados nos indican una mayor dificultad en la reducción de las partículas de Ag en los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg. Mientras que en los soportes  $\text{CaCO}_3$  y RX3 muestran una buena reducción de estas especies de Ag en el tratamiento térmico lo cual va a ser importante por la presencia de estas especies durante el test catalítico. En el catalizador de Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, la señal de Mg  $1s$  se ubicó a 1304,88 eV el cual confirma la presencia de MgO en la superficie. Las relaciones atómicas superficiales de Ag/X (% at / at) Ag/Al para Ag / $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg; Ag/Ca para Ag/ $\text{CaCO}_3$  y Ag/C para Ag/RX3 indicarían una relación indirecta con el área BET y el volumen de poros ( $V_p$ ), dado que a menor área o  $V_p$ , mayor es la relación atómica Ag/X. Siendo la relación atómica de Ag/Ca la más alta (0,0138) y la del catalizador Ag/RX3 la relación atómica Ag/C más baja (0,0017). En el caso de los resultados XPS de Ni/S (**Figuras 7.17, Tabla 7.8**), los catalizadores de Ni/RX3 y Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg poseen dos especies que se asignan a  $\text{Ni}^0$  y  $\text{Ni}^{n+}$  (con n cerca de 2), en el caso del catalizador Ni/RX3 la presencia de  $\text{Ni}^0$  puede ser atribuida a la presencia de grupos funcionales superficiales del soporte RX3. Mientras que en el catalizador de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg, las especies de  $\text{Ni}^0$  pueden generarse por la presencia de especies de MgO presentes en la superficie del catalizador. En los catalizadores de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ni/ $\text{CaCO}_3$  se observa una sola especie la cual es atribuida a  $\text{Ni}^{n+}$  (con n cerca de 2). Las especies de  $\text{Ni}^{n+}$  (con n cerca de 2) pueden atribuirse a la presencia de NiO o especies de  $\text{Ni}^{2+}$ . Mientras que en Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  las especies de  $\text{Ni}^{n+}$  pueden atribuirse a especies de NiO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  las cuales tienen mayor interacción con el soporte alúmina.

La técnica de difracción de rayos X nos brinda información de la estructura cristalina de los catalizadores de Ag y Ni (**Figuras 7.18 y 7.19**). De los resultados obtenidos para los catalizadores sintetizados de Ag/S se observan los picos característicos de Ag metálica a  $2\theta = 38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$  y  $64,5^\circ$  correspondientes a los planos (111), (200) y (220) respectivamente. Mientras que en los catalizadores monometálicos sintetizados de Ni se observan los picos característicos de Ni metálico a  $2\theta = 44,5^\circ$ ,  $51,8^\circ$  y  $76,3^\circ$ , estos picos corresponden a la

difracción de los planos de (111), (002) y (220), respectivamente. Adicionalmente, los datos obtenidos por DRX, permitieron estimar el tamaño de partícula (**Tabla 7.9**), los cuales confirmaron la presencia de nanopartículas de Ag y Ni soportadas en todos los catalizadores sintetizados. Se obtienen los valores más bajos de tamaño de partícula para los catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. En el caso de los catalizadores monometálicos de Ni, el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg posee el menor tamaño de partícula mientras que los demás catalizadores poseen tamaños similares. Diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los soportes podrían originar estos resultados en los catalizadores de Ag.

## 7.6. Referencias Bibliográficas

- Anandalakshmi, K., Venugobal, J., & Ramasamy, V. 2016. Characterization of silver nanoparticles by green synthesis method using *Petalium murex* leaf extract and their antibacterial activity. *Applied Nanoscience*, 6(3): 399-408.
- Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R. K., & Saha, B. 2016. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis*, 334: 89-101.
- Auroux, A., Monaci, R., Rombi, E., Solinas, V., Sorrentino, A., & Santacesaria, E. 2001. Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques. *Thermochimica Acta*, 379(1): 227-231.
- Badano, J., Lederhos, C., Quiroga, M., L'Argentière, P., & Coloma-Pascual, F. 2010a. Low metal loading catalysts used for the selective hydrogenation of styrene. *Química Nova*, 33: 48-51.
- Badano, J. M., Quiroga, M., Betti, C., Vera, C., Canavese, S., & Coloma-Pascual, F. 2010b. Resistance to Sulfur and Oxygenated Compounds of Supported Pd, Pt, Rh, Ru Catalysts. *Catalysis Letters*, 137(1): 35-44.
- Bel'skaya, O. B., Gulyaeva, T. I., Arbuzov, A. B., Duplyakin, V. K., & Likholobov, V. A. 2010. Interaction between Pt(IV) and Pd(II) chloro complexes in solution and on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. *Kinetics and Catalysis*, 51(1): 105-112.
- Betti, C., Badano, J., Maccarrone, M. J., Mazzieri, V., Vera, C., & Quiroga, M. 2012. Effect of the sequence of impregnation on the activity and sulfur resistance of Pt-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts for the selective hydrogenation of styrene. *Applied Catalysis A: General*, 435-436: 181-186.
- Betti, C., Carrara, N., Badano, J., Lederhos, C., Vera, C., & Quiroga, M. 2018. MORE ACTIVE AND SULFUR RESISTANT BIMETALLIC Pd-Ni CATALYSTS. *Química Nova*, 41: 151-156.
- Brunelle, J. P. 1978. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 50: 1211.

- Calcio Gaudino, E., Manzoli, M., Carnaroglio, D., Wu, Z., Grillo, G., Rotolo, L., Medlock, J., Bonrath, W., & Cravotto, G. 2018. Sonochemical preparation of alumina-spheres loaded with Pd nanoparticles for 2-butyne-1,4-diol semi-hydrogenation in a continuous flow microwave reactor. *RSC Advances*, 8(13): 7029-7039.
- Cárdenas-Lizana, F., Pedro, Z. M. D., Gómez-Quero, S., Kiwi-Minsker, L., & Keane, M. A. 2015. Carbon supported gold and silver: Application in the gas phase hydrogenation of m-dinitrobenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408: 138-146.
- Cordoba, M., Miranda, Cristian, Lederhos, C., Coloma-Pascual Fernando, Ardila Alba, Fuentes, G. A., Pouilloux, Y., & Ramírez, A. 2017. Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation. *Catalysts*, 7(12): 384.
- Cordoba, M., Ramirez Alfonso, Miranda Cristian, Lederhos Cecilia, Ardila Alba, & Yannick, P. 2018. Catalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Supported on Activated Carbon for Alcohols Oxidation. *Current Catalysis*, 7(3): 185-193.
- Deng, H., Yu, Y., Liu, F., Ma, J., Zhang, Y., & He, H. 2014. Nature of Ag Species on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Combined Experimental and Theoretical Study. *ACS Catalysis*, 4(8): 2776-2784.
- Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Kharas, K. C. C., & Lunsford, J. H. 1991. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 132(1): 117-127.
- do Amaral Junior, M. A., Marcuzzo, J. S., Pinheiro, B. d. S., Lopes, B. H. K., de Oliveira, A. P. S., Matsushima, J. T., & Baldan, M. R. 2019. Study of reflection process for nickel coated activated carbon fiber felt applied with electromagnetic interference shielding. *Journal of Materials Research and Technology*.
- Feng, J.-T., Ma, X.-Y., Evans, D. G., & Li, D.-Q. 2011. Enhancement of Metal Dispersion and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of a Supported Pd Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4): 1947-1954.
- Feng, J., Fan, D., Wang, Q., Ma, L., Wei, W., Xie, J., & Zhu, J. 2017. Facile synthesis silver nanoparticles on different xerogel supports as highly efficient catalysts for the reduction of p-nitrophenol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520: 743-756.
- Ferraria, A. M., Carapeto, A. P., & Botelho do Rego, A. M. 2012. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum*, 86(12): 1988-1991.
- Ferrer, V., Moronta, A., Sánchez, J., Solano, R., Bernal, S., & Finol, D. 2005. Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts. *Catalysis Today*, 107-108: 487-492.
- Gaspar, A. B., & Dieguez, L. C. 2000. Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201(2): 241-251.

- He, Y., Fan, J., Feng, J., Luo, C., Yang, P., & Li, D. 2015. Pd nanoparticles on hydrotalcite as an efficient catalyst for partial hydrogenation of acetylene: Effect of support acidic and basic properties. *Journal of Catalysis*, 331: 118-127.
- Homeyer, S. T., & Sachtler, W. M. H. 1989. Oxidative redispersion of palladium and formation of PdO particles in NaY: An Application of High Precision TPR. *Applied Catalysis*, 54(1): 189-202.
- Ito, K., Ohshima, M.-a., Kurokawa, H., Sugiyama, K., & Miura, H. 2002. Effect of residual Cl<sup>-</sup> derived from metal precursors on catalytic activity in the hydrogenation of naphthalene over supported Pd catalysts. *Catalysis Communications*, 3(11): 527-531.
- Jyoti, K., Baunthiyal, M., & Singh, A. 2016. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(3): 217-227.
- L'Vov, B. V. 1997. Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. *Thermochimica Acta*, 303(2): 161-170.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Carrara, N., Coloma-Pascual, F., Almansa, M. C., Liprandi, D., & Quiroga, M. 2013a. Metal and Precursor Effect during 1-Heptyne Selective Hydrogenation Using an Activated Carbon as Support. *The Scientific World Journal*, 2013: 9.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Carrara, N., Coloma-Pascual, F., Almansa, M. C., Liprandi, D., Quiroga, M., #xf3, & nica. 2013b. Metal and Precursor Effect during 1-Heptyne Selective Hydrogenation Using an Activated Carbon as Support. *The Scientific World Journal*, 2013: 9.
- Lederhos, C. R., Maccarrone, M. J., Badano, J. M., Torres, G., Coloma-Pascual, F., Yori, J. C., & Quiroga, M. E. 2011. Hept-1-yne partial hydrogenation reaction over supported Pd and W catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 396(1): 170-176.
- Liu, S., Guo, Z., Qian, X., Zhang, J., Liu, J., & Lin, J. 2019. Sonochemical deposition of ultrafine metallic Pt nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(4): 1048-1054.
- Ma, X.-Y., Chai, Y.-Y., Evans, D. G., Li, D.-Q., & Feng, J.-T. 2011. Preparation and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of Supported Pd Catalyst by the in Situ Precipitation-Reduction Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17): 8693-8701.
- Maccarrone, M. J., Lederhos, C. R., Torres, G., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Quiroga, M. E., & Yori, J. C. 2012. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 441-442: 90-98.
- Matyi, R. J., Schwartz, L. H., & Butt, J. B. 1987. Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *Catalysis Reviews*, 29(1): 41-99.
- Meng, Q., Qiu, C., Zheng, H., Li, X., Zhu, Y., & Li, Y. 2017. Efficient decarbonylation of 5-hydroxymethylfurfural over an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Preparation via electrostatic attraction between Pd(II) complex and anionic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Molecular Catalysis*, 433: 111-121.

- NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy, D. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database NIST standard reference database 20, Version 3.5 (Web version), National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.
- Padeste, C., Reller, A., & Oswald, H. R. 1990. The influence of transition metals on the thermal decomposition of calcium carbonate in hydrogen. *Materials Research Bulletin*, 25(10): 1299-1305.
- Paryjczak, T., & Szymura, J. A. 1979. Electron microscopic and chemisorption comparison studies on the metal dispersion of Pd, Rh, and Ir supported catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 449(1): 105-114.
- Pawelec, B., Venezia, A. M., La Parola, V., Cano-Serrano, E., Campos-Martin, J. M., & Fierro, J. L. G. 2005. AuPd alloy formation in Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and its role on aromatics hydrogenation. *Applied Surface Science*, 242(3): 380-391.
- Ruan, Q., Zhu, Y., Zeng, Y., Qian, H., Xiao, J., Xu, F., Zhang, L., & Zhao, D. 2009. Ultrasonic-Irradiation-Assisted Oriented Assembly of Ordered Monetite Nanosheets Stacking. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(4): 1100-1106.
- Sadeghpour, P., & Haghighi, M. 2018. High-temperature and short-time hydrothermal fabrication of nanostructured ZSM-5 catalyst with suitable pore geometry and strong intrinsic acidity used in methanol to light olefins conversion. *Advanced Powder Technology*, 29(5): 1175-1188.
- Sales, E. A., Jove, J., de Jesus Mendes, M., & Bozon-Verduraz, F. 2000. Palladium, Palladium-Tin, and Palladium-Silver Catalysts in the Selective Hydrogenation of Hexadienes: TPR, Mössbauer, and Infrared Studies of Adsorbed CO. *Journal of Catalysis*, 195(1): 88-95.
- Scheidema, M. N., & Taskinen, P. 2011. Decomposition Thermodynamics of Magnesium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(16): 9550-9556.
- Scholten, J. J. F., Pijpers, A. P., & Hustings, A. M. L. 1985. Surface Characterization of Supported and Nonsupported Hydrogenation Catalysts. *Catalysis Reviews*, 27(1): 151-206.
- Seoane, X. L., L'Argentiere, P. C., Fígoli, N. S., & Arcoya, A. 1992. On the deactivation of supported palladium hydrogenation catalysts by thiophene poisoning. *Catalysis Letters*, 16(1): 137-148.
- Sepúlveda, J., & Fígoli, N. 1994. Effect of residual chlorine on the activity of Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts during the selective hydrogenation of styrene. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 53(1): 155-160.
- Shilov, I. N., Smirnov, A. A., Bulavchenko, O. A., & Yakovlev, V. A. 2018. Effect of Ni-Mo Carbide Catalyst Formation on Furfural Hydrogenation. *Catalysts*, 8(11): 560.
- Song, H., Gong, J., Jiang, N., Li, F., Dai, M., Zhang, J.-j., & Yu, D.-z. 2016. Effect of P/Ni molar ratio on the structure and hydrodesulfurization performance of nickel phosphide catalyst prepared by the solvothermal method. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(5): 557-563.
- Toebes, M. L., van Dillen, J. A., & de Jong, K. P. 2001. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1): 75-98.
- Tonetto, G. M., & Damiani, D. E. 2003. Performance of Pd-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective reduction of NO by methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202(1): 289-303.

- Topsøe, N.-Y., Pedersen, K., & Derouane, E. G. 1981. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 70(1): 41-52.
- Tripathi, B., Paniwnyk, L., Cherkasov, N., Ibadon, A. O., Lana-Villarreal, T., & Gómez, R. 2015. Ultrasound-assisted selective hydrogenation of C-5 acetylene alcohols with Lindlar catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26: 445-451.
- Velasco-Vélez, J. J., Teschner, D., Girgsdies, F., Hävecker, M., Streibel, V., Willinger, M. G., Cao, J., Lamothe, M., Frei, E., Wang, R., Centeno, A., Zurutuza, A., Hofmann, S., Schlögl, R., & Knop-Gericke, A. 2018. The Role of Adsorbed and Subsurface Carbon Species for the Selective Alkyne Hydrogenation Over a Pd-Black Catalyst: An Operando Study of Bulk and Surface. *Topics in Catalysis*, 61(20): 2052-2061.
- Wagner, C. D., & Muilenberg, G. E. 1979. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*: Perkin-Elmer.
- Wang, J., Wang, Y., Chen, G., & He, Z. 2018. Highly Loaded and Dispersed Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with High Selectivity for Hydrogenation of Acetophenone. *Catalysts*, 8(8): 309.
- Zakaria, Z. Y., Linnekoski, J., & Amin, N. A. S. 2012. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal*, 207-208: 803-813.
- Zhao, D., Liu, X., Wang, D., Zhou, X., Liu, Z., & Yuan, W. 2019. Hydrogenation of acetylenic contaminants over Ni-Based catalyst: Enhanced performance by addition of silver. *Journal of Cleaner Production*, 220: 289-297.

# CAPÍTULO 8

---

## CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS

## 8.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización para todos los catalizadores bimetalicos de Pd-Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{RX}_3$  empleados en la presente tesis. Como se describe en el **Capítulo 3**, los catalizadores bimetalicos se prepararon por impregnaciones sucesivas por humedad incipiente, asistida con la técnica de ultrasonido. El orden de impregnación del segundo metal fue considerado como un factor importante en la síntesis de catalizadores bimetalicos para evaluar posteriormente el efecto sobre la actividad y selectividad de dichos catalizadores durante las reacciones de hidrogenación.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores bimetalicos sintetizados es de suma importancia, y ha ganado mucha atención durante las últimas décadas. Los efectos sinérgicos entre los dos metales son deseables porque generalmente ofrecen una mayor actividad, selectividad y/o estabilidad en relación con su contraparte monometálica. En este contexto, estudiar los parámetros como: el efecto del soporte, tamaño de partícula, la dispersión, la acidez, estado electrónico de los dos metales soportados son de gran interés y se podrían correlacionar con los resultados de actividad y selectividad en la reacción de purificación olefínica y la hidrogenación selectiva de alquinos puros.

En la **Tabla 3.2, sección 3.1.3, del Capítulo 3** se describen en detalle los catalizadores bimetalicos preparados indicando el orden de impregnación de cada metal.

## 8.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos de Pd y Ni

### 8.2.1. Contenido Metálico de los Catalizadores

Varios factores son responsables del contenido y estructura metálica de los catalizadores bimetálicos. En la actualidad, existen muchos métodos bien establecidos para preparar catalizadores bimetálicos, ya sea de nanopartículas coloidales no soportadas o nanopartículas bimetálicas soportadas (De et al., 2016). La elección del método a menudo depende de la superficie deseada y la estructura en masa del catalizador. Por ejemplo, el método de impregnación secuencial a menudo se adopta para obtener materiales de tipo Core-Shell, donde primero se prepara un Core de metal menos activo y luego se deposita el metal activo. Los métodos de impregnación por humedad incipiente son ampliamente aplicables para la síntesis de catalizadores bimetálicos con forma, tamaño y composición bien controlados (Zhang et al., 2012).

En la síntesis de los catalizadores bimetálicos, de la presente tesis y en función de los objetivos, se ajustaron las condiciones de preparación de los catalizadores para obtener **1 %** de Pd y **4 %** de Ni en los catalizadores finales. En la **Tabla 8.1** se presentan para los catalizadores bimetálicos empleados, el soporte empleado para la impregnación, la carga real obtenida ( $C^{\text{Real}}$ ) de Paladio y Níquel en los catalizadores finales. Además, se presenta el contenido real ( $C^{\text{Real}}$ ) de Magnesio y Cloro para los catalizadores bimetálicos. Todos los análisis fueron determinados mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES) como se describe en el **Capítulo 4**.

Los resultados del contenido metálico de fase activa, muestran que los catalizadores, Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) presentan valores de Pd ( $C^{\text{Real}}$ ) más bajos que la carga teórica esperada (1 %  $m/m$ ). Para los catalizadores Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, se observó la menor cantidad de contenido de Pd depositada 0,69 y 0,52 %  $m/m$ , respectivamente, después de las impregnaciones sucesivas. Mientras que, los catalizadores de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3 poseen el contenido más alto de Pd. En el caso de la cantidad de Ni impregnada, se observa que para todos los catalizadores de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S es menor a la carga teórica (4 %  $m/m$ ), siendo de aproximadamente 3 %  $m/m$ , similar para todos los catalizadores al final de la síntesis.

**Tabla 8.1.** Resultados ICP del contenido de Pd y Ni presente en los catalizadores.

Catalizador	Soporte	C <sup>Real</sup>			
		(g metal/100g cat)		C <sup>Real</sup> Mg	C <sup>Real</sup> Cl
		Pd	Ni	(g Mg/100g cat)	(g Cl /100g cat)
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	2,8		0,61
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	0,52	2,7	3,7	0,87
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	CaCO <sub>3</sub>	0,76	3,1		0,61
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3</b>	RX3	1,0	3,3		0,58
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	2,5		0,63
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	0,68	2,8	3,7	0,71
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	CaCO <sub>3</sub>	0,86	3,2		0,68
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3</b>	RX3	0,82	2,7		0,68

Al invertir el orden de impregnación, depositando Ni en primer lugar y posteriormente Pd, Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/ S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) la cantidad de Pd y Ni real obtenida por ICP es ligeramente menor a la carga teórica en todos los catalizadores. De acuerdo a los resultados obtenidos, el contenido de Ni es similar para todos los catalizadores sintetizados. Mientras que el contenido de Pd posee valores ligeramente mayores en los catalizadores Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S con excepción del Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3, si los comparamos con los valores de Pd obtenidos en Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S.

Como se observa en los catalizadores de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg hay una pérdida de alrededor del 32 % de metal al impregnar la sal de Ni. El valor de pH y el empleo de ultrasonido durante la etapa de impregnación, podrían ser responsables de esta baja carga en los catalizadores sintetizados. Como se discutió en el **Capítulo 7**, durante la síntesis de los catalizadores monometálicos, estos parámetros ayudan a mejorar la interacción precursor metálico con el soporte. Se observa que los catalizadores con soportes de CaCO<sub>3</sub> y carbón activado (RX3) presentan la mayor interacción en la síntesis de catalizadores bimetálicos. El carácter adsorbente y básico del soporte de CaCO<sub>3</sub> podría favorecer la mayor presencia de Pd, mientras el pH de impregnación y los efectos de cavitación generados por el ultrasonido podrían cambiar las propiedades de adsorción del soporte RX3 mejorando la impregnación de las diferentes especies.

La presencia de Mg también se confirmó mediante análisis ICP, como se muestra en la **Tabla 8.1** encontrando un contenido de 3,7 %  $m/m$  de Mg después de preparación en todos los catalizadores bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S. El contenido de Cl residual en los catalizadores sintetizados a partir de las sales precursoras PdCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub> se muestra en la **Tabla 8.2**. Estos valores resultan ser relativamente bajos comparados con la carga teórica de Cl ( $\approx 7$  %  $m/m$ ) impregnada en la síntesis de los catalizadores bimetalicos. Esto nos indica, que fueron eliminados mayoritariamente luego de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción, siendo los valores similares para todos los catalizadores sintetizados Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S. Este tipo de especies residuales podrían indicar presencia de nuevas especies tanto de Ni y Pd, que se podrán analizar en los demás estudios de caracterización, además la presencia de cloro residual podría tener influencia electrónica y de carácter ácido en los catalizadores preparados. Soszka y col. (Soszka et al., 2018) reportan la síntesis de diferentes catalizadores mono y bimetalicos soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con carga metálica de 4 %  $m/m$  de Ni y 1 %  $m/m$  del segundo metal (Pd, Pt, Ru, Rh). Los catalizadores de Ni-Pd(Cl)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron la mayor actividad para la hidrogenación catalítica de ácido levulínico en comparación con los demás catalizadores sintetizados. Su elevado rendimiento catalítico se atribuye al efecto sinérgico entre dos metales y la interacción con el cloro, el cual fue proporcionado por la adición de HCl y por las sales precursoras. El cloro influye en la distribución de metales en la superficie del catalizador, su interacción con el soporte y facilita la formación de pequeños cristallitos, lo que es beneficioso para alcanzar una alta actividad catalítica.

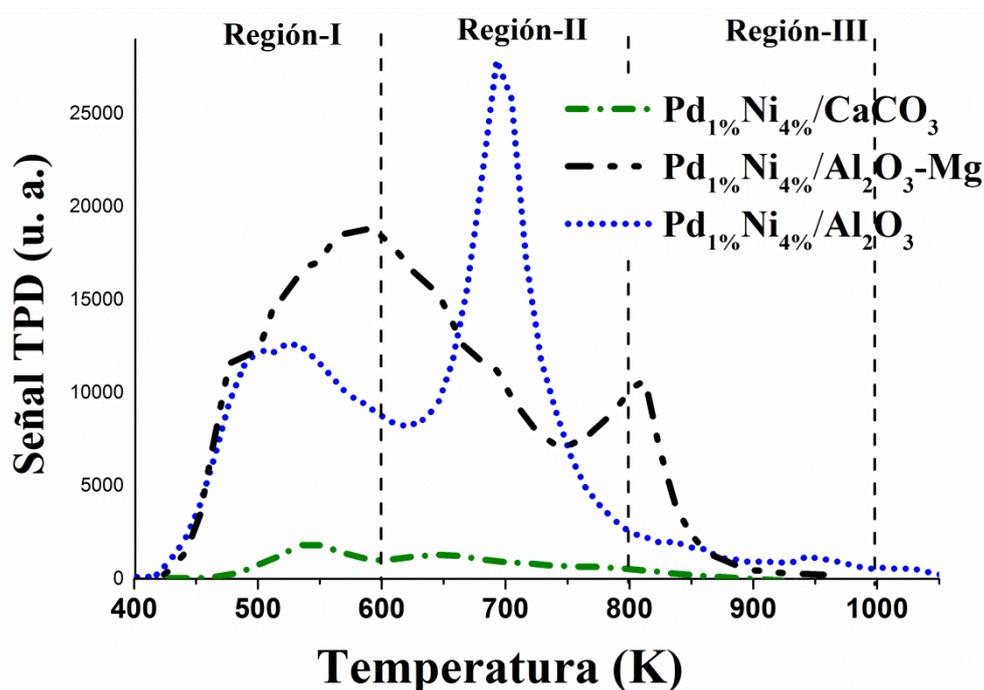
### 8.2.2. Desorción a Temperatura Programada con Molécula Sonda (TPD-Pir)

La técnica de Desorción a Temperatura Programada con molécula sonda piridina permitió determinar la acidez total y discriminar entre la acidez débil, moderada y fuerte que presentan los catalizadores bimetalicos sintetizados en esta Tesis. En las **Figuras 8.1** y **8.2** se presentan los perfiles de TPD-Piridina para Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>), respectivamente; los cuales exhiben tres regiones de desorción para la piridina con picos de diferente intensidad. La **Región I** situada a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 400 a 600 K, la **Región II** situada a temperaturas medias entre 600 y 800 K y la **Región III** situada a temperaturas superiores alrededor de 800 a 1000 K (Asthana et al., 2016; Auroux et al., 2001; Sadeghpour & Haghghi, 2018). Estas regiones corresponden a sitios de acidez débil, moderada y fuerte, respectivamente (Topsøe et al., 1981; Zakaria et al., 2012).

Inicialmente en las **Figuras 8.1** y **8.2** se puede observar un desplazamiento a mayor temperatura de los perfiles de TPD-piridina de los catalizadores bimetalicos, lo cual indica un mayor efecto

o aumento de la acidez superficial en estos catalizadores en comparación con los catalizadores monometálicos de Pd sintetizados (Capítulo 7).

En la **Figura 8.1** se observan los perfiles TPD-Piridina de los catalizadores bimetálicos en los cuales se impregnó primero Pd y, posteriormente, Ni de manera sucesiva, para la obtención de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>). El perfil de TPD- Piridina del catalizador Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> muestra la presencia de picos pocos pronunciados entre las **Regiones I y II**, indicando una tenue contribución de acidez débil y moderada, respectivamente, en este material. Este comportamiento puede atribuirse a la característica básica del soporte de CaCO<sub>3</sub>, lo que indica que la presencia de sitios ácidos de Lewis y Brönsted es generada por las especies de Pd y Ni superficiales. Comparando los perfiles de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> (**Figura 8.1**) y su correspondiente monometálico Pd-s/CaCO<sub>3</sub> (**Figura 7.2**), se observa que el catalizador bimetálico presenta una contribución levemente mayor de sitios de acidez Lewis, que podrían ser aportados por el agregado de las especies de Ni como segundo metal.



**Figura 8.1.** Análisis TPD-Piridina de Catalizadores Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S.

Por otro lado, en el perfil de TPD-Piridina del catalizador bimetálico soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se observan dos señales importantes: un pico ancho en la **Región I** con

máximo entre 425-600 K y un segundo pico pronunciado en la **Región II** a alrededor de 693 K. Al comparar este perfil de TPD con el del catalizador monometálico Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 7.2**), se podría concluir que el marcado incremento en la acidez de Lewis (**Región I**) al depositar el Ni sobre dicho material, correspondería principalmente a acidez del tipo Lewis aportada por este metal. El catalizador bimetalico Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presenta un perfil con picos pronunciados y bien definidos para la regiones de acidez débil y moderada (**Regiones I y II**) y en la región de acidez fuerte (**Región III**). Se observa un pico definido y amplio entre la **Regiones I y II** entre 420 - 720 K correspondiente a un aumento de la acidez Lewis y acidez Brönsted, además se observa un pico a 812 K característico de mayor acidez en este soporte (Sitio acidez Brönsted). Comparando el perfil TPD-pir de este catalizador (**Figure 8.1**) con su catalizador monometálico Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, **Figure 7.2**, se observa que, al depositar Ni sobre las especies de Pd, se produce un desplazamiento de las señales hacia mayores temperaturas, con un incremento de 75 a 100 K aproximadamente lo que estaría indicando una mayor interacción entre las especies superficiales con el soporte. La adición de un segundo metal, como Ni, produce modificaciones al catalizador dependiendo del soporte al que fue impregnado.

La **Figura 8.2** muestra los perfiles de desorción de TPD-Piridina de los catalizadores en donde se impregnó primero Ni y posteriormente Pd sobre los mismos soportes (Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S. Se puede observar que el perfil del catalizador Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> presenta señales muy débiles en comparación con los demás catalizadores; incluso menos pronunciadas en comparación con el perfil de TPD del catalizador Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub>, en el cual se invirtió el orden de impregnación de los metales (ver **Figura 8.1**). Para los catalizadores Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se obtuvieron perfiles de TPD-Piridina similares a sus pares bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S. Para Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se observa contribución en las tres **Regiones** y una menor intensidad en la señal TPD lo que sugiere menor acidez total que su par Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (**Figura 8.1**). Es importante destacar que se conserva de manera más pronunciada la acidez fuerte como se observa en la **Región III**. En el caso de Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa que el pico de la **Región II** de alrededor de 700 K tiene mayor intensidad en la señal TPD comparado con su par bimetalico Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 8.1**), además el perfil TPD también muestra que se presenta un pico marcado en la **Región III** de acidez fuerte similar a Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg.

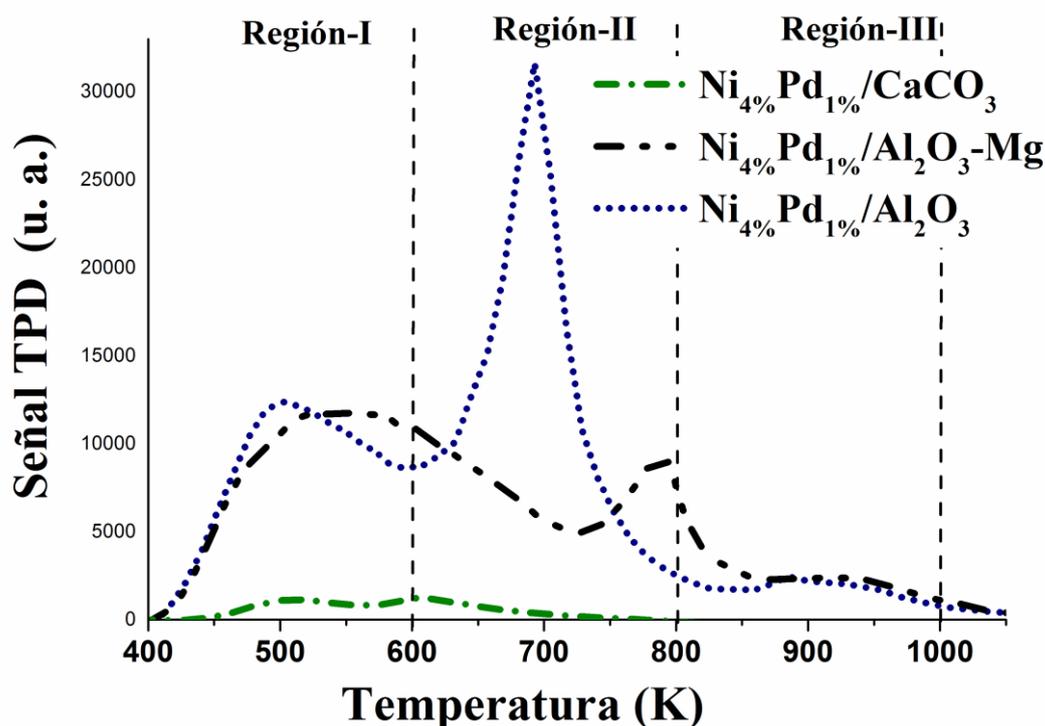


Figura 8.2. Análisis TPD-Piridina de Catalizadores bimetales  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$ .

Se observa que, al depositar Pd sobre las especies de Ni, se produce una menor contribución de la acidez en las **Regiones I** y **II** (acidez débil y moderada), debido a una menor intensidad y amplitud de los picos de dichas regiones, además no se observa un desplazamiento marcado de las señales hacia mayores temperaturas. Por lo otro lado, se observa que la **Región III** de acidez fuerte, presenta una contribución más marcada, lo que estaría indicando que al depositar Pd sobre las especies de Ni, hay un incremento en la acidez fuerte en los catalizadores bimetales NiPd soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ .

Al comparar estos perfiles con los monometálicos de paladio (**Figura 7.2** del **Capítulo 7**) se observa un desplazamiento de los picos a mayores temperaturas sobre los bimetales NiPd/S, lo que estaría indicando una mayor interacción de las especies metálicas entre ellas, o con el soporte. Comparando los resultados obtenidos por TPD-Piridina (**Figuras 8.1** y **8.2**), se puede determinar que el orden de impregnación de los metales en los catalizadores bimetales Pd-Ni y Ni-Pd, influye en las propiedades ácidas de los catalizadores obtenidos.

Los perfiles de TPD-Piridina se integraron para obtener la cantidad total de sitios ácidos débiles (400-600 K), moderados (600-800 K) y fuertes ( $T > 800$  K), lo que nos permitió determinar la acidez total para cada bimetalico. Estos valores de acidez se resumen en la **Tabla 8.2**, donde se

observa un marcado aumento en la acidez total en todos catalizadores bimetalicos en comparación con los soportes libres (**Tabla 6.3**). Esto debido a la acidez que le confieren las partículas metálicas soportadas sobre dichos materiales. Para los bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S, el orden decreciente observado de la fuerza de acidez total fue: Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub>. Mientras que para los bimetalicos Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S el orden observado fue: Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg >> Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub>. Como se discutió anteriormente, la acidez total, media y débil de los catalizadores bimetalicos con soporte de CaCO<sub>3</sub> (Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub>) poseen las propiedades ácidas más bajas es decir predomina la acidez de Lewis, sin tener influencia el orden de impregnación de los metales. Mientras que, para todos los catalizadores bimetalicos soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, sí presentan diferencias en la cantidad de acidez total.

**Tabla 8.2.** Resultados TPD de Piridina de catalizadores bimetalicos de Pd y Ni.

Catalizador	Acidez Total	Acidez Débil	Acidez Moderada	Acidez Fuerte
	( $\mu\text{mol}_{\text{Pir}} \text{g}^{-1}$ )			
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91,7	36,6	53,9	1,1
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	122,7	70,9	48,9	2,8
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /CaCO <sub>3</sub>	7,4	3,3	4,1	---
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120,8	33,8	80,9	5,9
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	106,9	52,2	46,7	8,5
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /CaCO <sub>3</sub>	6,2	1,5	4,7	---

Si comparamos los catalizadores Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se observa que el catalizador soportado sobre alúmina modificada con magnesio, exhibe una mayor cantidad de sitios ácidos, principalmente de naturaleza débil y moderada (acidez de Lewis) mostrando una mayor acidez total en comparación con Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto nos indica, la mayor influencia de las especies de Ni impregnadas sobre la acidez total en Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Para el par Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, se observa perfiles TPD-Pir similares donde se destaca la fuerte contribución de la acidez intermedia de Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la presencia en ambos catalizadores de acidez fuerte (Sitios ácidos de Bronsted) en la región III.

No hay que descartar el efecto ocasionado por las especies de cloro residual y pH de la solución de impregnación. Varios autores reportan (Zhao et al., Sepúlveda & Fígoli, 1994; 2017) un aumento de la acidez total debido a las especies de Cl<sup>-</sup> residuales y la presencia HCl, que no se

eliminan luego de los tratamientos térmicos, y que afectan en gran medida las propiedades ácidas del catalizador durante la impregnación de los soportes. Esto repercute en la calidad de los materiales durante las evaluaciones catalíticas.

Teniendo en cuenta estos resultados y comparando con los valores de TPD-Pirinida obtenidos de los catalizadores monometálicos de Pd (Tabla 7.3 Capítulo 7), se concluye que la acidez total es mayor para todos los catalizadores bimetalicos, observándose un desplazamiento de los perfiles TPD-Piridina a mayores temperaturas cuando un segundo metal como níquel es impregnado sobre los catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>).

### 8.2.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) con la finalidad de determinar la temperatura de activación de los catalizadores bimetalicos, el grado de reducción de los mismos y poder estudiar su interacción con los diferentes tipos de soportes empleados (Interacción Metal-Soporte).

La Figura 8.3 muestra los perfiles de Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno para los catalizadores de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>, RX3). El pico a bajas temperaturas  $\leq 273$  K, atribuido a la reducción de las especies Pd<sup>2+</sup> (PdO) a paladio metálico (Pd<sup>0</sup>) no se observa en los perfiles TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores debido a limitaciones del equipo (Ferrer et al., 2005; Sales et al., 2000; Tonetto & Damiani, 2003). Como reportan Chou y col.(Chou et al., 2001) la reducción con H<sub>2</sub> de los catalizadores de PdO soportados es una reacción favorecida termodinámicamente, y se ha encontrado que ocurre a muy bajas temperaturas. En los perfiles de los catalizadores Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se observa un pico negativo a 344 y 347 K, respectivamente, que puede ser atribuido a la liberación de hidrógeno de la descomposición de la fase de hidruros de Pd ( $\beta$ -PdH) (Chou et al., 2001; Ferrer et al., 2005) formada durante la reducción de especies de PdO a bajas temperaturas. Estas especies interactúan débilmente con el soporte y por lo tanto, son fácilmente reducibles. La formación de la fase  $\beta$ -PdH también puede estar favorecida por la presencia de grandes partículas de Pd (Badano et al., 2010a). Como se observa en la Figura, los picos de  $\beta$ -PdH para los catalizadores bimetalicos de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg son muy similares, por lo que no habría notable diferencia de interacción superficial a nivel bulk de las partículas de Pd con los soportes. Por otro lado los picos de alta intensidad a partir de 585 y 900 K, según

la bibliografía (Chen et al., 2018; Yaakob et al., 2013) pueden ser atribuidos a la reducción de especies de Ni presentes en los catalizadores bimetálicos.

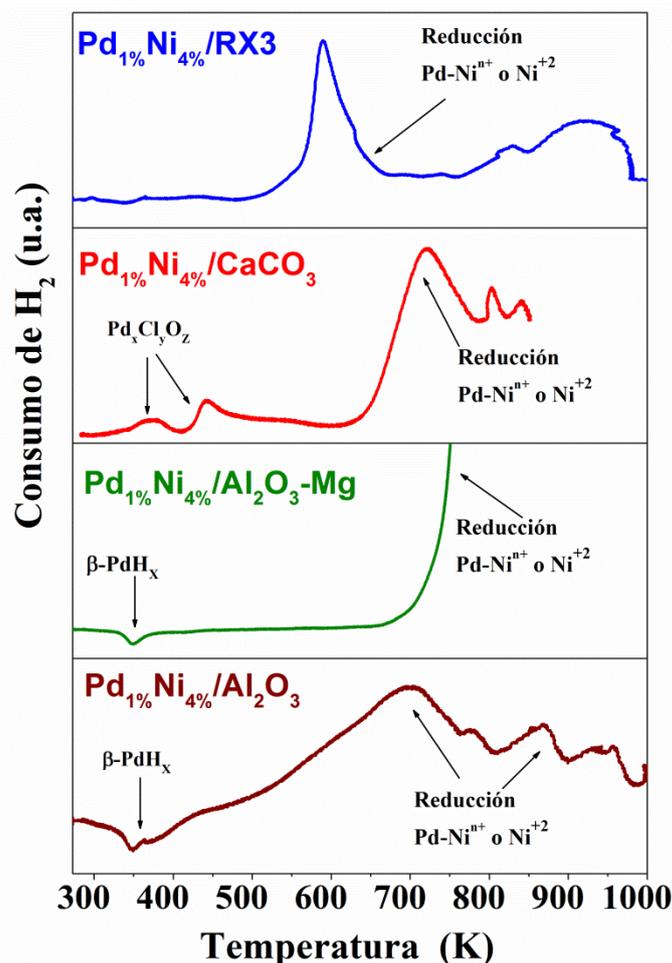


Figura 8.3. Perfiles de TPR- $H_2$  de Catalizadores Bimetálicos  $Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/S$  (S:  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -Mg,  $CaCO_3$ , RX3).

Los catalizadores muestran diferentes posiciones y picos en los perfiles, que pueden representar la reducción de especies de Ni oxidadas (NiO) o  $Ni^{n+}$ -Pd, especies, no hay que descartar el cubrimiento tipo Core-Shell o una aleación metálica entre las especies de Pd y Ni depositadas (Maccarrone et al., 2012b). Se observa una saturación de la señal y del pico presente a partir de 700 K, debido a la reducción de las especies de Ni interaccionando fuertemente con el soporte, por ejemplo aluminato de níquel,  $NiAl_2O_4$ , mostrando interacciones fuertes con metal- soporte (Maccarrone et al., 2012a), este pico de reducción también podría asignarse a otras especies superficiales como el MgO o especies remanentes del precursor de  $MgSO_4$  en las cuales por el tratamiento reductivo pueden generarse  $H_2S$  y  $SO_3$  residuales (Scheidema & Taskinen, 2011).

Un comportamiento similar se observó en el análisis TPR-H<sub>2</sub> del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (**Figura 6.5 - Capítulo 6**) y los catalizadores monometálicos de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (**Figura 7.4 - Capítulo 7**).

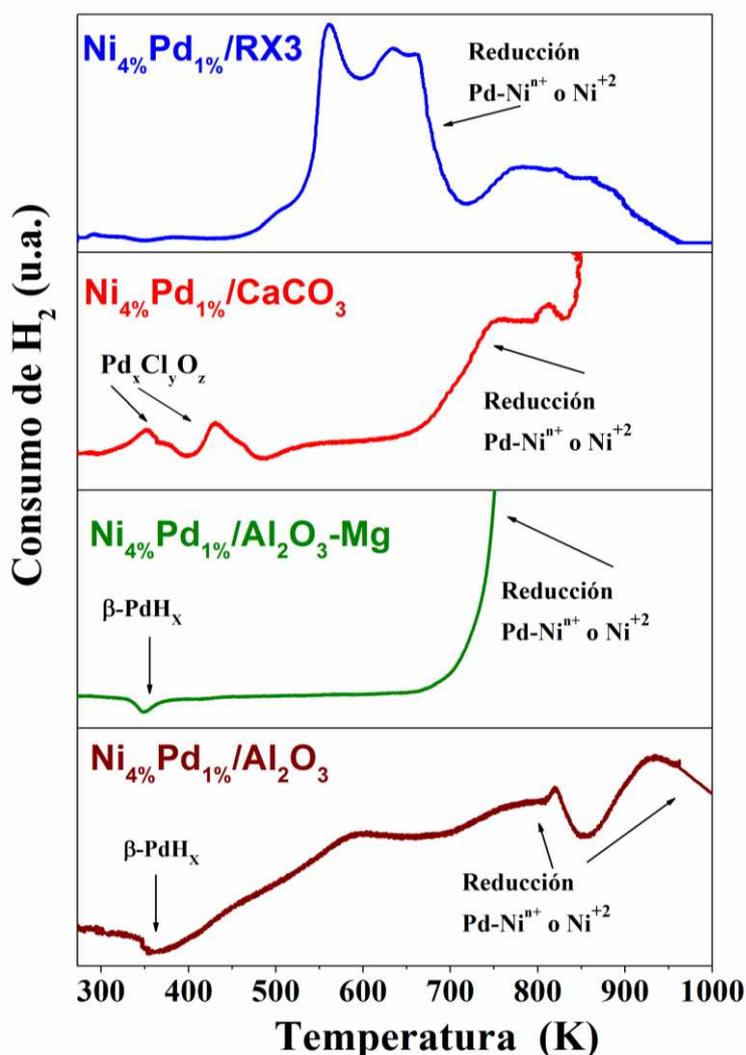
En el catalizador de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa que la señal comienza a incrementarse a partir de los 370 K y hasta temperaturas superiores a los 1000 K, presentando picos muy anchos de diferente intensidad, atribuidos a la reducción de varias especies presentes en el catalizador. Dicho consumo de hidrógeno a estas temperaturas podría deberse a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> formadas durante el proceso de calcinación por iones cloruros provenientes de la solución del precursor PdCl<sub>2</sub>, o a la reducción de iones Pd<sup>2+</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> remanentes después del proceso de calcinación (Badano et al., 2010b); también al proceso de reducción de especies de Ni con fuerte interacción con el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, no hay que descartar la reducción de iones Pd<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> remanentes después del proceso de calcinación (Badano et al., 2010b). Los resultados de TPR-H<sub>2</sub> obtenidos para los catalizadores de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, concuerdan con los encontrados por otros autores (Chen et al., 1991; Méndez et al., 2016) (que definieron tres regiones para la reducción de los catalizadores de NiO soportados por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (1) interacción débil de las especies de NiO con el soporte a una temperatura de reducción (T<sub>r</sub>) < 700 K, (2) interacción fuerte con el soporte entre 700 K ≤ T<sub>r</sub> < 900 K; y (3) presencia de espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a T<sub>r</sub> ≥ 900 K).

En el catalizador bimetálico de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> se observan dos picos a 370 y 440 K, los cuales son atribuidos a la reducción de especies de Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> o la reducción de iones Pd<sup>2+</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> adyacente, remanentes después del proceso de calcinación (Cordoba et al., 2019). Estos picos sufrieron un pequeño corrimiento a menores temperaturas según lo observado para el monometálico Pd-s/CaCO<sub>3</sub> (**Figura 7.3, Capítulo 7**) de -15 K, lo que sugeriría que las especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> son más fácilmente reducibles sobre el catalizador bimetálico. Esto confirmaría que los cloruros, observados por ICP-OES, no fueron completamente eliminados luego de los tratamientos térmicos (calcinación y reducción). Además, en este catalizador se observan picos anchos y de diferente intensidad, a partir de los 650 K aproximadamente, los cuales son asignados a la reducción de especies de Ni que pueden estar interaccionando fuertemente con el soporte y especies Ni<sup>++</sup>-Pd. Aunque no hay que descartar a dichas temperaturas, la descomposición del soporte de CaCO<sub>3</sub> (L'Vov, 1997; Padeste et al., 1990).

El perfil de TPR-H<sub>2</sub> del catalizador de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3 muestra un pico definido a una temperatura de 586 K, atribuido a reducción de especies Ni interactuando débilmente con los

grupos funcionales del soporte de carbón activado o especies de Pd- Ni<sup>n+</sup> presentes con interacción débil. Este pico también puede tener contribución de la reducción de iones Pd<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> remanentes después del proceso de calcinación (Badano et al., 2010b). En este catalizador se observa además un pico a altas temperaturas, por encima de 900 K, generado por la hidrogenación de grupos funcionales del soporte de carbón activado RX3 (Cordoba et al., 2017; Cordoba et al., 2018). Estos resultados son similares a los análisis TPR-H<sub>2</sub> realizados a los soportes libres (**Figura 6.5, Capítulo 6**) y al catalizador monometálicos de Pd-s/RX3 (**Figura 7.4, Capítulo 7**).

La **Figura 8.4** presenta los perfiles de Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno para los catalizadores bimetálicos de Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3). En todos los catalizadores bimetálicos en estudio no se observa el pico de la reducción Pd<sup>2+</sup> (PdO) a Pd<sup>0</sup>, como se indicó anteriormente esto es debido a limitaciones del equipo y a que es una reducción que ocurre a muy bajas temperaturas (Ferrer et al., 2005; Tonetto & Damiani, 2003). Se puede observar que el catalizador de Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> presenta un perfil de TPR-H<sub>2</sub> muy similar al de Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub>. Este catalizador (**Figura 8.4**) presenta dos picos de reducción a 350 y 431 K, atribuidos a la reducción de especies de Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> formadas durante el proceso de calcinación por iones cloruros provenientes de la solución del precursor. Los picos están desplazados a menores temperaturas ( $\cong$  -20 K y -9 K, respectivamente) sugiriendo que serían más fácilmente reducibles por haber quedado el paladio más expuesto a nivel superficial. Para este catalizador bimetálico Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> se observa claramente un pico ancho que comienza a los 675 K aproximadamente, debido a la reducción de las especies de NiO interactuando fuertemente con el soporte, puede además tener contribución de la reducción de iones Pd<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> estabilizados por Cl<sup>-</sup> remanentes después del proceso de calcinación (Badano et al., 2010b). Este pico aparece desplazado hacia mayores temperaturas ( $\cong$  25 K) respecto del perfil observado para el bimetálico preparado con el orden inverso de impregnación: Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> posiblemente por estar el níquel menos expuesto. Además, se observa la saturación del pico después de 850 K debido a la descomposición térmica del CaCO<sub>3</sub> (Padeste et al., 1990).



**Figura 8.4.** Perfiles de TPR- $H_2$  de Catalizadores Bimetálicos  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/S$  (S:  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -Mg,  $CaCO_3$ , RX3).

Los catalizadores  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$  y  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$ -Mg presentan perfiles de TPR- $H_2$  muy similares a cuando se impregnó primero el Pd y luego Ni, sobre estos soportes (**Figura 8.3**). La presencia de un pico negativo a 360 y 345 K, en los catalizadores  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$  y  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$ -Mg, respectivamente, fue observada y atribuida a la liberación de hidrógeno de la descomposición de la fase de hidruro de Pd ( $\beta$ -PdH) (Chou et al., 2001; Ferrer et al., 2005). Estos perfiles también muestran picos de alta intensidad entre a 550 y 950 K, atribuidos a la reducción de las especies de Ni presentes en los catalizadores bimetalicos. Se observa también en  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$  un aumento progresivo de la línea base después de 450 K lo que indica la presencia de otras especies superficiales que podrían ser atribuidas a la reducción de iones  $Pd^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  estabilizados por Cl<sup>-</sup> remanentes después del proceso de calcinación (Badano

et al., 2010a). En  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  también se evidencia un pico a muy altas temperaturas indicando que se pudo formar la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  durante el análisis TPR- $\text{H}_2$  (Chen et al., 1991). En el catalizador de  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , se observó de la misma manera que en  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , la saturación de la señal alrededor de 700 K. Como se discutió anteriormente, este efecto es provocado por la reducción de especies de Ni interaccionando fuertemente con el soporte, especies de Ni interaccionando con Pd presente y otras especies del soporte como el MgO o remanentes del precursor de  $\text{MgSO}_4$ , que por el tratamiento reductivo pueden transformarse en  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_3$  residuales (Scheidema & Taskinen, 2011).

En el catalizador de  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/RX3}$  se observan a 556 y 630 K dos picos de reducción que pueden atribuirse respectivamente a la reducción de especies de NiO con una interacción débil con el soporte carbonoso y las especies de oxicluros de Pd ( $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ ) formadas durante el proceso de calcinación por iones cloruros provenientes de la solución del complejo precursor (Cordoba et al., 2019). Un pico a altas temperaturas, alrededor de 850 K, es observado para este catalizador, generado por la hidrogenación de grupos funcionales del soporte de carbón activado RX3 (Cordoba et al., 2017; Cordoba et al., 2018).

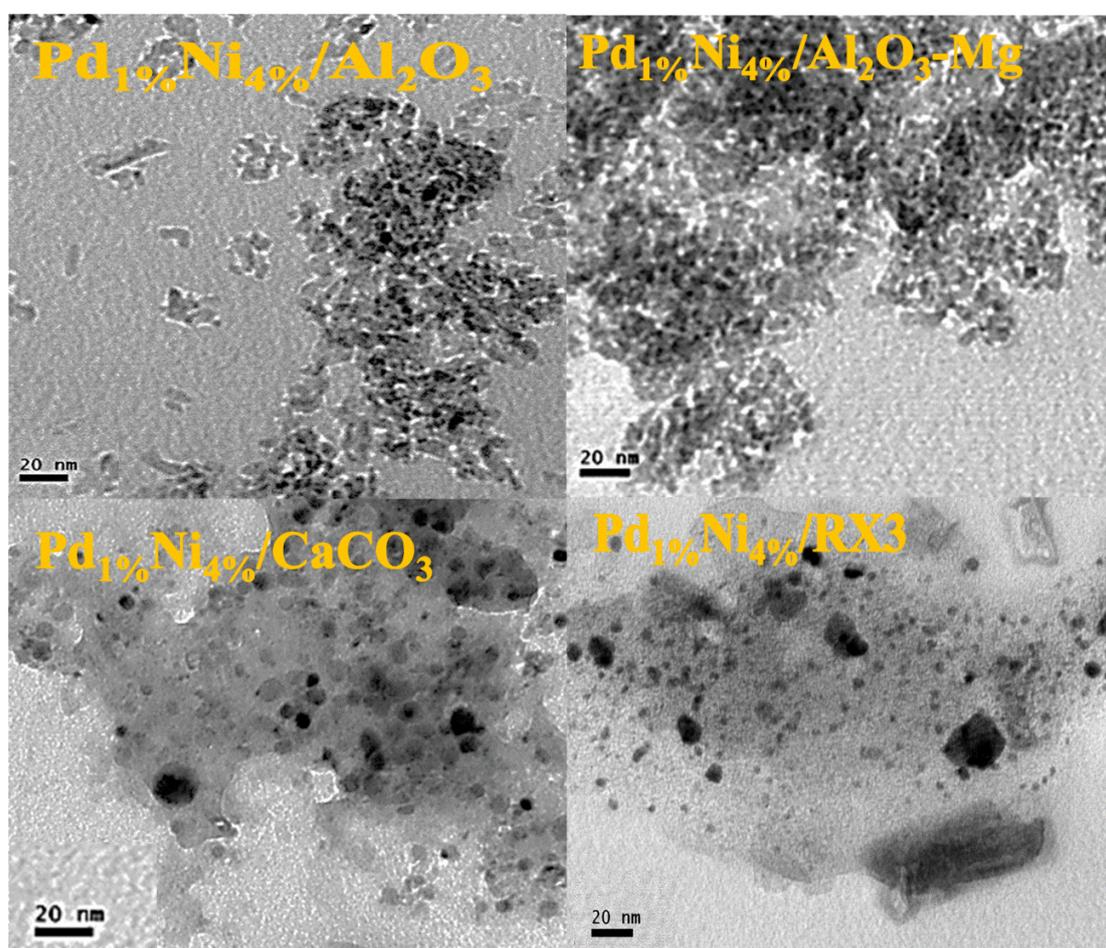
Si comparamos los perfiles TPR- $\text{H}_2$  de los catalizadores  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$  con los respectivos de  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$ , se observa que el orden de impregnación de las fases activas (Pd y Ni) en algunos de los catalizadores bimetalicos estudiados, resultan en perfiles similares. Para los catalizadores bimetalicos soportados sobre  $\text{CaCO}_3$  se observó el pico de reducción de las especies de Pd a mayores temperaturas indicando una buena interacción entre las especies de Pd metálicas y este soporte. Además, no se puede descartar la presencia de especies  $\text{Pd}^{+\delta}$  o  $\text{Ni}^{+\delta}$  que pueden generar aleaciones o estructuras tipo core-shell en todos los catalizadores bimetalicos.

#### 8.2.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), permitió estudiar la morfología de los catalizadores bimetalicos sintetizados reducidos previamente a 673 K en corriente de  $\text{H}_2$ . Esta técnica no permitió distinguir o identificar las diferentes partículas de Ni o Pd individuales. Dado que no es posible determinar su composición química con el equipamiento utilizado en este estudio, no se puede asegurar que estas formaciones sean de Ni o Pd. Las mismas no se tuvieron en cuenta en la distribución de tamaños. En este análisis se determinó el tamaño promedio de partícula y su dispersión; para tal fin, se asumió forma circular o ligeramente

alargada. Esta técnica permitió determinar la distribución de tamaño de partículas de la fase activa en todos los catalizadores evaluados.

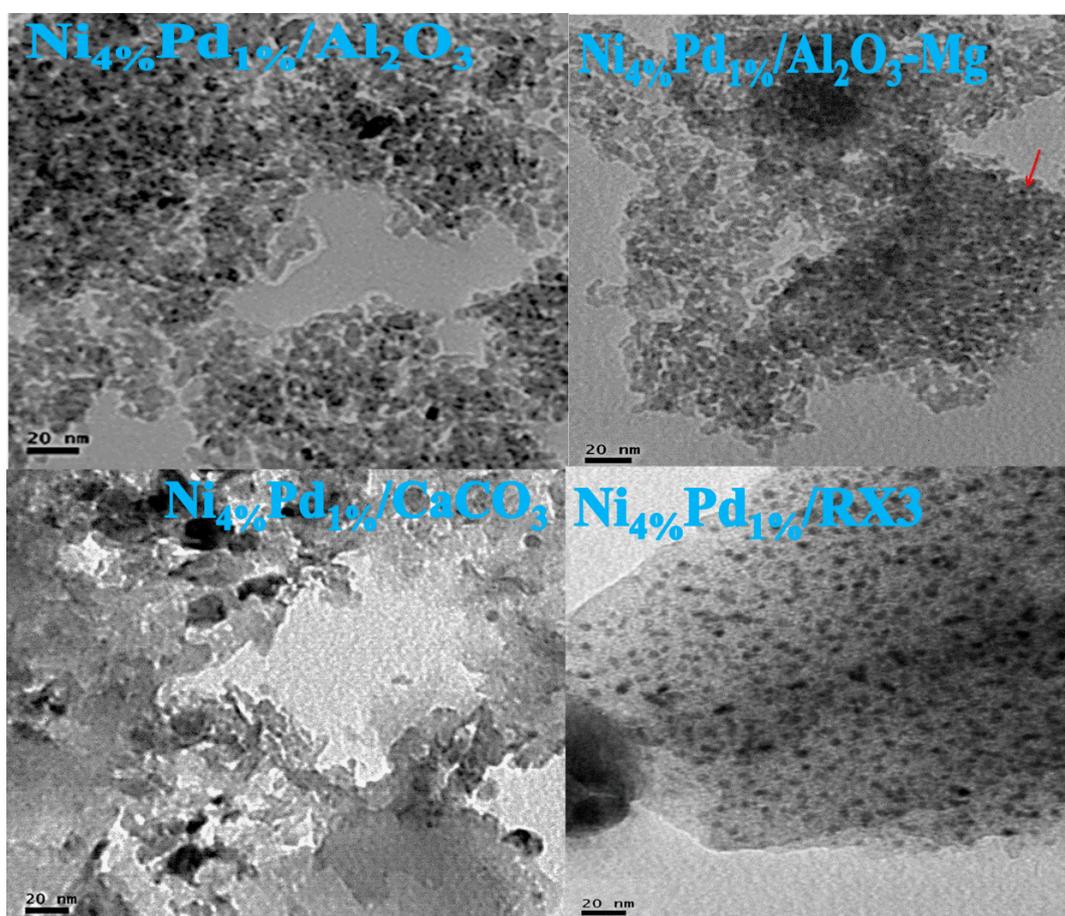
En las **Figuras 8.5** y **8.6** se muestran las imágenes de TEM de los catalizadores bimetálicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>, RX3), respectivamente. Las imágenes TEM muestran diferentes contrastes y tamaños de partículas bien distribuidos en los catalizadores bimetálicos.



**Figura 8.5.** Imágenes de TEM de Catalizadores Bimetálicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>, RX3).

Las distribuciones de tamaño de partículas se muestran en las **Figuras 8.7** y **8.8**, las mismas son representadas por histogramas para los catalizadores bimetálicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>, RX3), respectivamente. A partir de las mismas puede observarse claramente la obtención de nanopartículas de fase activa en todos los catalizadores evaluados, usando el método de síntesis descrito para dichos materiales y los posteriores tratamientos

térmicos detallados. La distribución de tamaños de partículas metálicas para los catalizadores bimetalicos  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}$  soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  (**Figuras 8.7 y 8.8**), es uniforme y más estrecha que para los demás catalizadores, presentando forma gaussiana. Los valores de tamaño de partículas se encuentran con valores entre 3 a 4 nm para  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y un poco más amplio, entre 3 y 5,5 nm para  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ . La incorporación de Magnesio en el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no afecta significativamente el tamaño de la partícula (**Figura 8.7**). Cuando se varía el orden de impregnación de las especies metálicas se observa el mismo comportamiento, encontrando un rango un poco menor para el tamaño promedio de estas partículas (**Figura 8.8**), entre 2,5 y 3,5 nm.



**Figura 8.6.** Imágenes de TEM de Catalizadores Bimetalicos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , RX3).

Como ya se mencionó, es de destacar que el equipo de TEM disponible para este trabajo, no puede identificar las distintas especies metálicas en los catalizadores bimetalicos, aunque sí medirlas como una sola especie. Mientras que, para los catalizadores bimetalicos soportados sobre  $\text{CaCO}_3$  y carbón activado RX3 no se observa una distribución uniforme, no presenta una

tendencia gaussiana en la gráfica de distribución del tamaño de partícula, sino más amplia. En el caso de los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)/\text{CaCO}_3}$  y  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)/\text{RX3}}$  se obtuvieron tamaños de partículas más grandes con valores de hasta 12 y 9,9 nm.

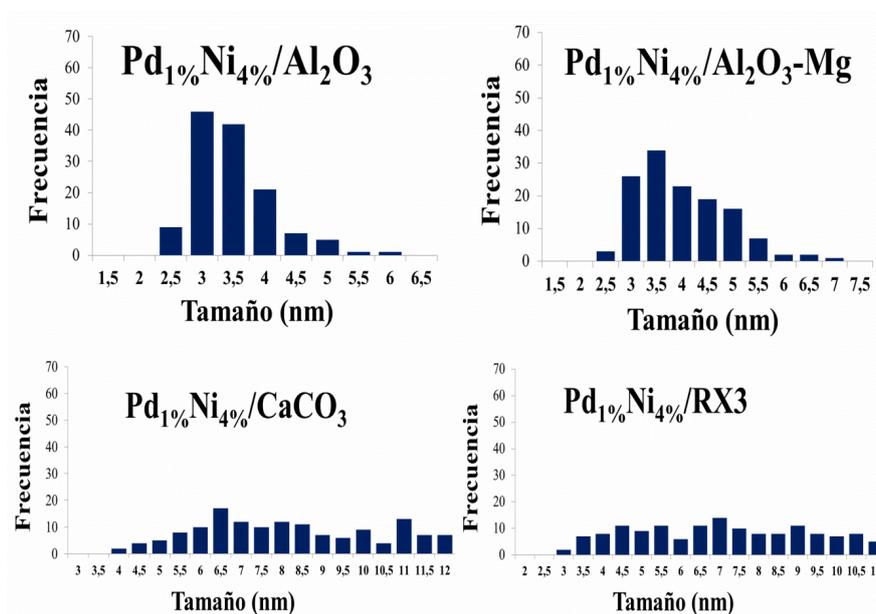


Figura 8.7. Distribución de tamaño de partículas de catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)/\text{S}}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , RX3).

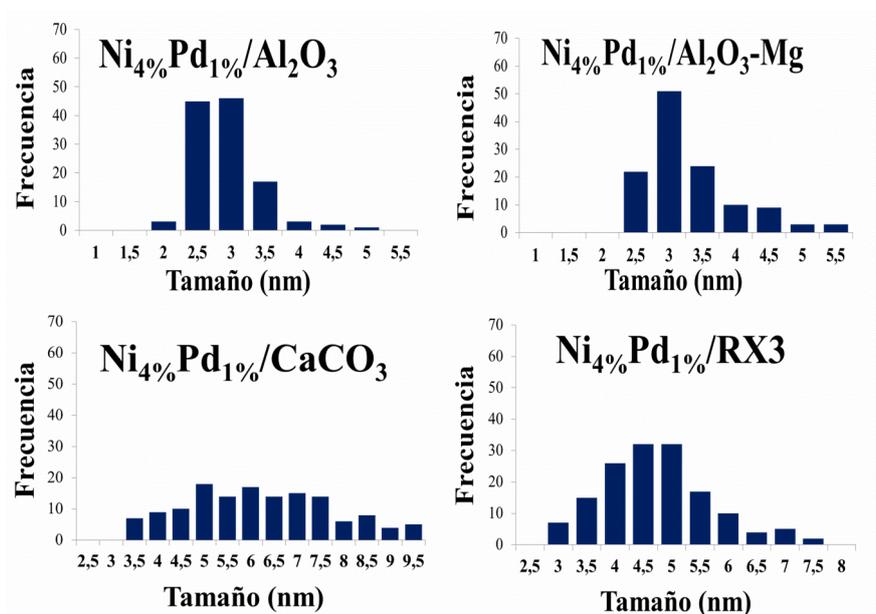


Figura 8.8. Distribución de tamaño de partículas de catalizadores  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)/\text{S}}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , RX3).

En la **Tabla 8.3** se reportan los tamaños de nanopartículas promedio ( $d_{TEM}$ ) determinados por TEM según la **Ecuación 4.8, Capítulo 4**, de las especies soportadas en los catalizadores bimetalicos en estudio. Partiendo de estos resultados, y considerando el modelo de partícula esférica descrita anteriormente (Matyi et al., 1987; Paryjczak & Szymura, 1979), se calculó la dispersión metálica ( $D$ , %), usando la **Ecuación 4.9, Capítulo 4**. Todos los catalizadores bimetalicos, muestran la obtención de nanopartículas metálicas con un tamaño promedio entre 3 y 10 nm aproximadamente, presentando menor tamaño los preparados sobre  $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3$ -Mg; y los mayores valores los soportados sobre  $CaCO_3$  y carbón activado, como se observa en la **Tabla 8.3**. En los catalizadores bimetalicos de  $Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/Al_2O_3$  y  $Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/Al_2O_3$ -Mg se observa una buena dispersión de los sitios activos metálicos, muy similar sobre ambos soportes (~30 %); mientras que, para los catalizador  $Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/CaCO_3$  y  $Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/RX3$  se obtiene una menor dispersión de (~ 11 %). Por otro lado, en los otros catalizadores  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$  y  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$ -Mg, los valores de dispersión obtenidos fueron de 40 y 34 %, siendo los más dispersos de esta serie. Finalmente, los valores de dispersión para  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/CaCO_3$  y  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/RX3$  fueron menores, de 13 y 17 %. En ambas series, sin importar el orden de impregnación de las especies metálicas, se dispersa mucho mejor sobre materiales mesoporosos como es la alúmina, y se obtienen muy bajas dispersiones para catalizadores soportados sobre  $CaCO_3$ .

**Tabla 8.3.** Tamaño de partícula promedio ( $d_{TEM}$ ) y dispersión ( $D$ ) por TEM.

Catalizador	$d_{TEM}$ (nm)	$D$ (%)
$Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/Al_2O_3$	3,5	33
$Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/Al_2O_3$ -Mg	4,2	28
$Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/CaCO_3$	12	10
$Pd_{(1\%)}-Ni_{(4\%)}/RX3$	9,9	12
$Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$	2,9	40
$Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/Al_2O_3$ -Mg	3,4	34
$Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/CaCO_3$	8,6	13
$Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)}/RX3$	6,9	17

Si comparamos los resultados obtenidos se observa que la dispersión y el tamaño de partícula tienen una relación con el orden de impregnación del bimetalico y la naturaleza fisicoquímica de los soportes. Como se observa en los resultados TEM, los catalizadores bimetalicos en donde se impregnó sucesivamente primero el Ni y luego Pd ( $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$ ) obtuvieron un menor tamaño de partícula y valores más altos de dispersión en comparación con los catalizadores bimetalicos  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$ . Además, se observa que los catalizadores bimetalicos soportados en alúmina y alúmina modificada con magnesio presentan gran sinergismo con las especies depositadas, como se muestra en la **Tabla 8.3**. Los soportes con acidez más fuertes, favorecen la obtención de tamaño menor de partícula.

Adicionalmente, no se puede descartar el efecto ocasionado por la formación de especies superficiales complejas como  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ , y  $\text{Ni}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  durante el tratamiento de calcinación, que pueden favorecer una re-dispersión de las partículas metálicas impregnadas. De la misma manera, se ha evidenciado que durante los procesos de cavitación generados por los procesos ultrasónicos se puede generar un aumento en el tamaño de partícula (Cordoba et al., 2018).

### 8.2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Como se mencionó en el capítulo anterior, esta técnica permite el análisis cuali y cuantitativo de la superficie de los catalizadores, proporcionando información detallada de los elementos químicos que la componen: su identificación, el estado de oxidación, la concentración de los átomos y sus relaciones atómicas superficiales, entre otras. Teniendo en cuenta que, los catalizadores bimetalicos de Pd-Ni y Ni-Pd que se encuentran bajo estudio, fueron soportados sobre los mismos materiales que los catalizadores monometalicos Pd-s/S (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3) del capítulo anterior, se consideraran las siguientes BE como referencias: Al  $2p$  a 74,5 eV (para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ); Ca  $2p_{3/2}$  a 346,8 eV (para  $\text{CaCO}_3$ ) y C  $1s$  a 284,6 eV (para RX3)(NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Las **Figuras 8.9** y **8.10** muestran los espectros XPS de la región Pd  $3d$  para los catalizadores bimetalicos sintetizados y reducidos en corriente de hidrógeno a 673 K:  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3), respectivamente. Estos espectros muestran dos picos atribuidos a las señales características del Pd  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . Los puntos presentes en los espectros son los correspondientes datos experimentales, mientras que las curvas son los picos deconvolucionados, atribuidos a las diferentes especies de Pd según los datos reportados y bases de datos (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Para todos los catalizadores bimetalicos

se encontró que la variación de energía  $\Delta BE$  (eV) de los picos Pd  $3d_{5/2}$  y Pd  $3d_{3/2}$  están separados por aproximadamente  $\approx 5$  eV, lo cual concuerda con los valores reportados en la literatura (Wagner & Muilenberg, 1979). En los espectros de los catalizadores Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg se observa adicionalmente un pico ubicado a 338,1 eV correspondiente a Mg KLL (Morales et al., 2017).

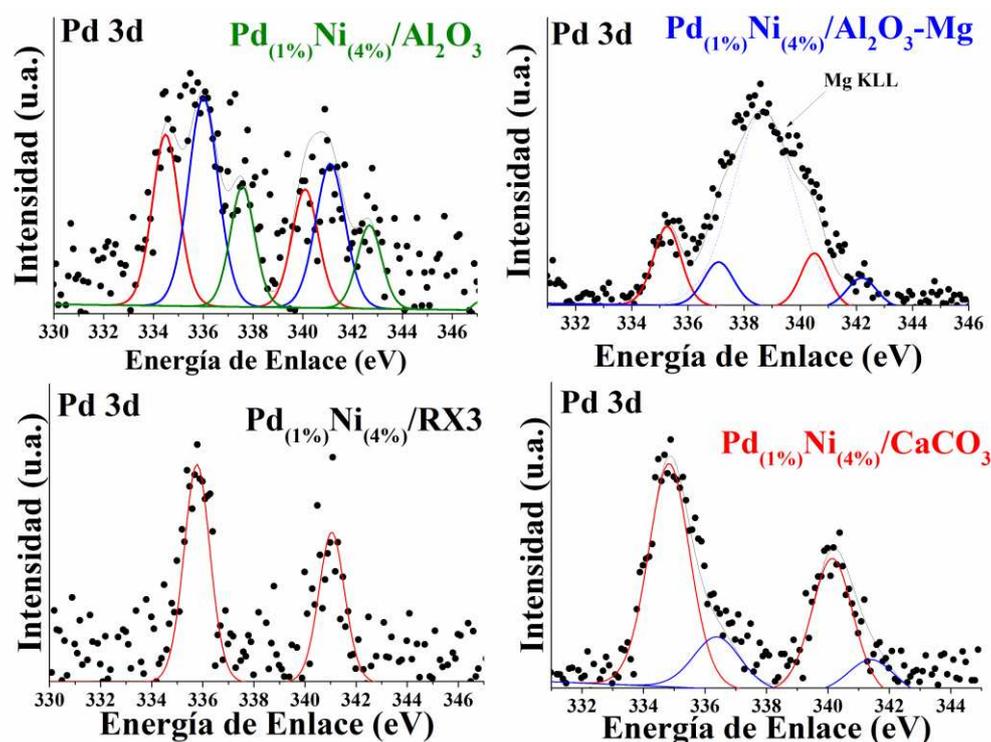


Figura 8.9. Espectros de XPS de la región Pd  $3d$  de los catalizadores bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3).

Como se observa en la Figura 8.9, el ajuste de los espectros del pico Pd  $3d_{5/2}$  para los catalizadores bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> tiene como resultado dos picos luego de la deconvolución, indicando la presencia de dos especies superficiales diferentes de Pd. De la misma manera, luego de la deconvolución de los espectros para Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa la presencia de tres especies de Pd; mientras que, para Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3 la presencia de un pico que confirma un solo tipo de especie de Pd sobre la superficie de este catalizador.

Por otro lado, la deconvolución de los espectros de los picos Pd  $3d_{5/2}$  para los catalizadores bimetalicos Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S (Figura 8.10), muestra la presencia de dos especies superficiales diferentes de Pd para Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub>; mientras que, para Ni<sub>(4%)</sub>-

$\text{Pd}_{(1\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{RX3}$  se observa solo un pico indicando la presencia de una sola especie de Pd sobre la superficie de estos catalizadores.

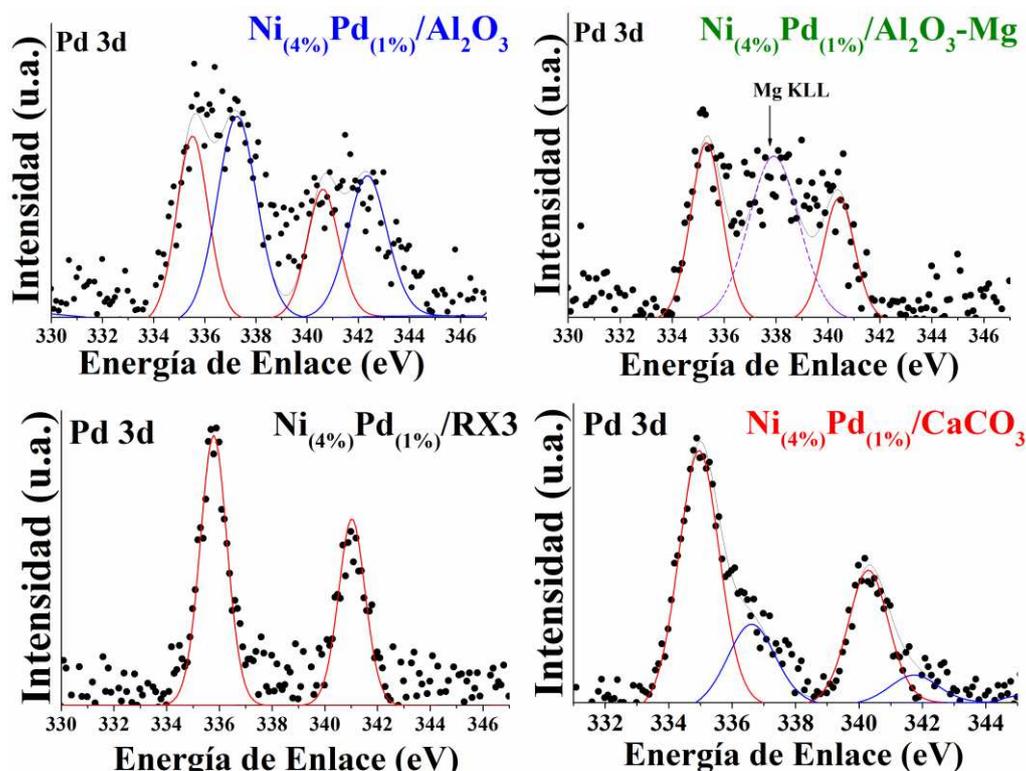


Figura 8.10. Espectros de XPS de la región Pd 3d de los catalizadores bimetalicos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{RX3}$ ).

En la **Tabla 8.4** se reportan diferentes resultados de XPS tales como: la posición de la BE (eV) del Pd  $3d_{5/2}$ , detallando las especies asignadas para cada una, las relaciones atómicas superficiales Pd/X (% at/at) (X: Al, Ca o C, según el soporte), Ni/Pd (% at/at) y Cl/Pd (% at/at). Los valores de BE para Pd  $3d_{5/2}$  mostraron la presencia de tres especies presentes sobre la superficie de  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a 334,5 (33% at/at), 336,0 (40% at/at) y 337,5 (22% at/at), los cuales son atribuidos a especies de paladio totalmente reducido  $\text{Pd}^0$ , especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ), y especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{n+}$  (con n cerca de 2); respectivamente. En el catalizador soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  se encontraron dos especies de Pd sobre su superficie, la posición de las señales de BE para Pd  $3d_{5/2}$  es 335,2 y 337,1 eV atribuidas a Pd totalmente reducido y especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ), respectivamente. Cuando estos metales son soportados sobre  $\text{CaCO}_3$  se observa que la posición de las BE de Pd  $3d_{5/2}$  luego de la deconvolución, presenta dos picos a 334,8 y 336,4 eV, asignadas a especies  $\text{Pd}^0$  y especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ), respectivamente en la superficie del catalizador. Por otro

lado, para Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3 solo se observa un pico de BE para Pd 3d<sub>5/2</sub> a 335,7 eV correspondiente a Pd<sup>δ+</sup>(con 0 < δ < 2) .

Los valores de las relaciones atómicas superficiales de Pd/X (*Pd/Al* para catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; *Pd/Ca* cuando el soporte fue CaCO<sub>3</sub>; *Pd/C* para el soporte de carbón activado RX3), Cl/Pd (%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>) y Ni/Pd (%<sup>at</sup>/<sub>at</sub>) también se resumen en la **Tabla 8.4**. Se observaron relaciones atómicas bajas de Pd/soporte en la mayoría de los catalizadores bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S sintetizados, con respecto a los catalizadores monometalicos Pd-s/S (**Capítulo 7**), este comportamiento puede ser atribuido fundamentalmente al recubrimiento de estas especies con especies de Ni que fue depositado durante la segunda impregnación. Para esta serie de catalizadores se observaron elevadas relaciones atómicas superficiales Cl/Pd, encontrando valores muy elevados para el bimetalico soportado sobre CaCO<sub>3</sub>, propio del carácter adsorbente de este material. No se detectó especies Cl superficiales en el catalizador soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Si se comparan los resultados de BE de Pd 3d de los catalizadores bimetalicos Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S (**Tabla 8.4**) con los obtenidos para sus homólogos monometalicos Pd-s/S (**Tabla 7.6**), se observa que cuando las partículas Pd y Ni son soportadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el catalizador bimetalico el Pd presenta más especies y se encuentra más electrodeficiente que el monometalico, posiblemente debido a la interacción con especies superficiales de Ni depositadas sobre éste que podrían formar una aleación Pd-Ni. Por otro lado cuando se emplea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, las BE de Pd se encuentran desplazadas a mayores valores respecto del monometalico, siendo las especies superficiales un poco más electrodeficientes debido a interacciones con Ni, aunque no es posible descartar interacciones con el soporte.

Por otro lado, cuando Pd y Ni se soportan sobre CaCO<sub>3</sub>, se detectan menos especies electrodeficientes de Pd en la superficie y mayor cantidad de Pd reducido respecto al monometalico de Pd, lo que proporciona un mejor catalizador para las reacciones de hidrogenación. En Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3, se detecta una sola especie electrodeficiente Pd<sup>δ+</sup> comparado con el monometalico Pd-s/RX3, posiblemente debido al recubrimiento con especies de Ni que impedirían la reducción del paladio por su interacción.

A continuación se discuten los resultados de la posición de la BE (eV) del Pd 3d y sus relaciones atómicas superficiales presentados en la **Tabla 8.4** para los catalizadores de Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S, en los cuales, como se mencionó, fue depositado primero el Ni y luego Pd. Podemos observar que estos catalizadores presentan especies totalmente diferentes de Pd respecto a los monometalicos, debido a la gran variedad de factores que intervienen. El

catalizador soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra dos especies electrodeficientes de Pd a 335,5 y 337,2 eV atribuidas respectivamente a  $\text{Pd}^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ) y  $\text{Pd}^{n+}$  (con n cerca de 2)(NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Cuando el soporte fue alúmina modificada, se encontró la BE de Pd  $3d_{5/2}$  a 335,3 eV, atribuida principalmente a especies superficiales de paladio totalmente reducido. Para  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/CaCO}_3$  se observaron dos picos a 334,9 y 336,6 eV asignándolos a  $\text{Pd}^0$  totalmente reducido y especies electrodeficientes de  $\text{Pd}^{\delta+}$  (con  $0 < \delta < 2$ ) sobre la superficie de este catalizador. Mientras que para  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/RX3}$  se observa una sola especie  $\text{Pd}^{\delta+}$ , de la misma manera que en su par  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/RX3}$ . Lo que indica, una buena interacción con las especies de Ni.

**Tabla 8.4.** Resultados XPS de Pd superficial de catalizadores bimetalicos.

Catalizador	XPS					
	Pd $3d_{5/2}$ BE (eV)			Pd/X* (% <sup>at</sup> /at)	Cl/Pd (% <sup>at</sup> /at)	Ni/Pd (% <sup>at</sup> /at)
	Pd <sup>0</sup>	Pd <sup><math>\delta+</math></sup>	Pd <sup>n+</sup>			
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	334,5 (33%)	336,0 (45%)	337,5 (22%)	0,003	8,11	7,67
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	335,2 (62%)		337,1 (38%)	0,013	---	7,08
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	334,8 (79%)	336,4 (21%)		0,013	39,58	9,79
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3</b>		335,7 (100%)		0,001	1,00	7,37
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		335,5 (42%)	337,2 (58%)	0,003	7,67	6,17
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	335,3 (100%)			0,003	---	12,25
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	334,9 (73%)	336,6 (27%)		0,026	23,03	4,32
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3</b>		335,7 (100%)		0,002	0,40	10,00

\* Pd/X: Relación atómica Pd/Al para Pd soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ; Pd/Ca para Pd soportado en  $\text{CaCO}_3$ ; Pd/C soportado en RX3.

Las especies de  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pd}^{\delta+}$  y  $\text{Pd}^{n+}$  encontradas en los bimetalicos sintetizados corresponden a los valores reportados en base de datos y literatura (Pergamon et al., 1973; Cordoba et al., 2019; Maccarrone et al., 2012a; NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy). En el caso de las especies de  $\text{Pd}^{n+}$  determinadas en la superficie estas pueden atribuirse a diferentes interacciones: i) presencia de  $\text{PdO}$ , 2) iones  $\text{Pd}^{2+}$  altamente dispersos polarizados por la presencia de Cl libre o interacciones con el Ni superficial o iii) especies electrodeficientes oxiclорadas formadas durante el tratamiento previo de calcinación. (Badano et al., 2010b; Gaspar & Dieguez, 2000).

Las especies de  $\text{Pd}^{\delta+}$  observadas en la superficie de los catalizadores bimetálicos sintetizados nos indican la presencia de interacciones entre el Pd y el Ni, lo cual indicaría la presencia de aleaciones o estructuras tipo core-shell. Reportes bibliográficos (Arellano-González et al., 2015; Betti et al., 2018; Seshu Babu et al., 2012; Tailleur & Nascar, 2012; Zhang et al., 2019) muestran la presencia de estas especies y atribuyen su desplazamiento en energía de enlace a la presencia de estas estructuras superficiales.

En la **Tabla 8.4**, también se presentan las relaciones atómicas superficiales Pd/X, con respecto a la señal de referencia del soporte, en cada catalizador. Se observan valores muy bajos y similares (0,002-0,003) para los bimetálicos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/RX3}$ ; mientras que cuando el soporte es  $\text{CaCO}_3$ , el valor de Pd superficial respecto de Ca, es casi 9 veces mayor, debido a que todo el Pd se deposita sobre su superficie, al ser un soporte no poroso. La relación atómica superficial Cl/Pd para estos catalizadores muestra un contenido variado, siendo la más elevada para el soportado sobre  $\text{CaCO}_3$ , 3 veces más grande que el soportado sobre alúmina (23 vs. 7,7, respectivamente). En el catalizador sintetizado a partir de la alúmina modificada ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ) no se detectaron especies de Cl sobre su superficie. Lo mismo se había observado para este soporte cuando se invirtió el orden de impregnación de los metales. Mientras que, cuando las sales de Ni y Pd fueron soportadas sobre carbón activado, el valor hallado de Cl/Pd es relativamente bajo comparado con los demás. Esto nos indica que el cloro no fue completamente eliminado luego de los tratamientos térmicos, durante la síntesis de estos catalizadores. La relación atómica superficial Ni/Pd para los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$  se mantuvo relativamente igual, excepto para el soportado sobre  $\text{CaCO}_3$  que presenta mayor cantidad de especies de Ni superficialmente, típico de un material no poroso donde las partículas son depositadas sobre su superficie. Por otro lado, observando las relaciones atómicas superficiales Ni/Pd para  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$ , se evidencian diferentes relaciones atómicas que pueden ser ocasionadas por diferentes interacciones entre las especies bimetálicas y disposición espacial, seguramente la acidez del soporte juega un rol importante en serie de catalizadores bimetálicos. El catalizador que presenta mayor cantidad de Ni superficial respecto de Pd, fue el soportado sobre alúmina modificada.

Las **Figuras 8.11** y **8.12** muestran los espectros XPS de la región Ni 2p para los catalizadores bimetálicos  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3), respectivamente. Estos espectros muestran dos picos atribuidos a las señales características de Ni 2  $p_{3/2}$  y 2  $p_{1/2}$ , además de los correspondientes picos satélites (ubicados  $\cong 6,5$  eV). Los puntos presentes en los espectros son los correspondientes a datos experimentales, mientras que las

curvas debajo de ellos son los picos deconvolucionados. Estos picos concuerdan con las regiones características del Ni según los datos reportados en bases de datos (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy), los cuales se encuentran separados por aproximadamente  $\approx 17,4$  eV, para las especies de Ni metálicos y  $\approx 18,4$  eV para las especies de Óxido de Níquel (NiO), lo que concuerda con los valores reportados en la literatura (Wagner & Muilenberg, 1979). Se observa claramente la presencia de varias especies superficiales de Ni luego de la deconvolución de los picos y adicionalmente picos generados por la fotoemisión de las estructuras secundarias de los sólidos, específicamente picos satélites.

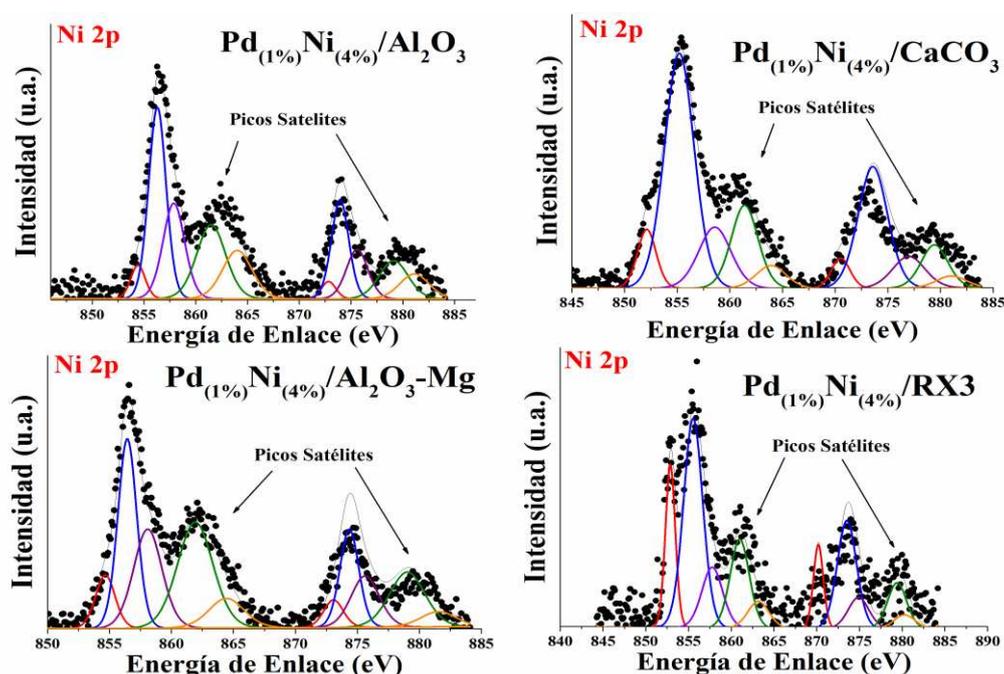


Figura 8.11. Espectros XPS de la región Ni 2p bimetalicos  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3).

En la **Tabla 8.5** se resumen los resultados de XPS luego de la deconvolución de los picos para la señal de Ni  $2p_{3/2}$  de los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{S}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3) sintetizados durante la tesis y reducidos en corriente de hidrógeno a 673 K. Los resultados muestran para los catalizadores tres picos en el espectro correspondiente a Ni  $2p_{3/2}$ , indicando la presencia de tres especies diferentes de Ni en la superficie. Los picos encontrados a: (i)  $853,3 \pm 1,2$  eV correspondientes a especies de níquel totalmente reducido,  $\text{Ni}^0$  (NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy); (ii) el segundo pico  $855,8 \pm 0,6$  eV atribuidos a especies electrodeficientes  $\text{Ni}^{n+}$  (con n cerca de 2) (Dissanayake et al., 1991; NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Song et al., 2016; Wang et al., 2018; Zhang et al., 2019); y (iii) el tercero  $858,3 \pm$

0,1 eV, asociados a especies electrodeficientes de Ni que probablemente corresponden a especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o a interacciones Ni-Pd o Ni-Al (del soporte), o a la formación de un intermediario Pd-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Maccarrone et al., 2012a). Resumiendo, para todos los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$  se encontraron tres especies diferentes  $\text{Ni}^\circ$ ,  $\text{Ni}^{n+}$  y Pd-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la superficie, predominando las especies electrodeficientes  $\text{Ni}^{n+}$  (con n cerca de 2).

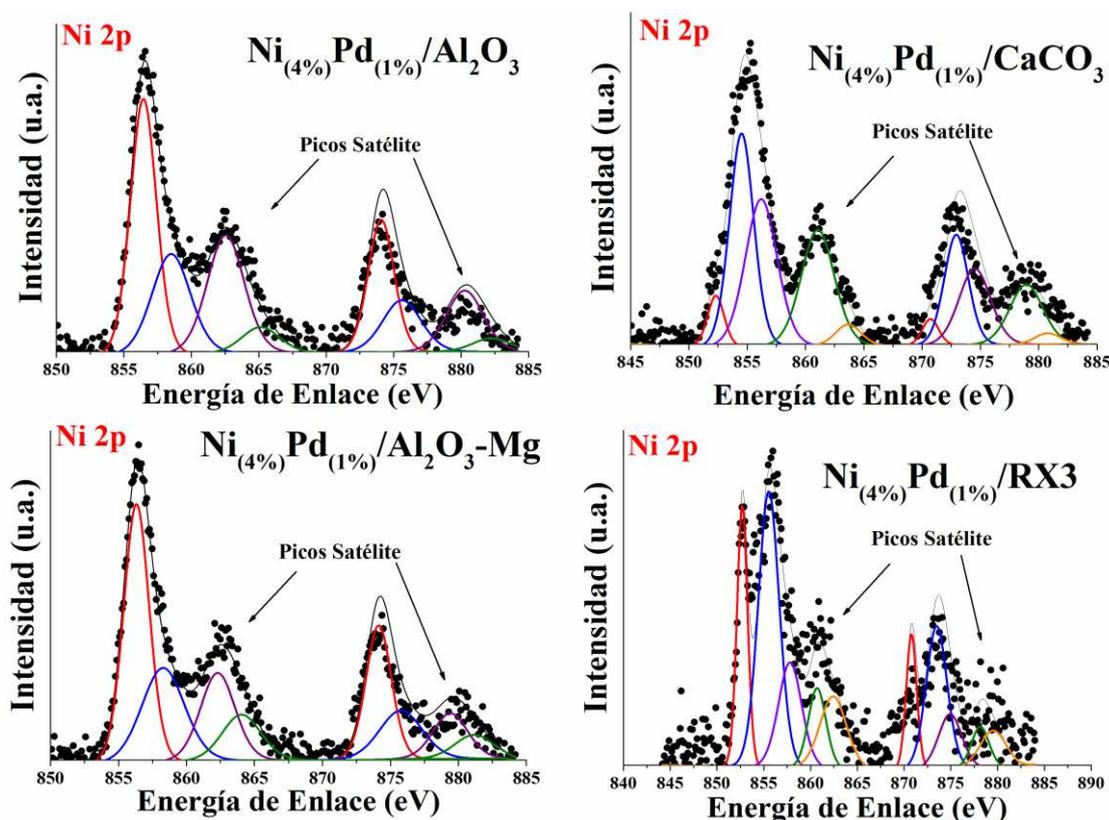


Figura 8.12. Espectros XPS de la región Ni 2p bimetalicos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3).

Como se observa en la **Tabla 8.5**, todos los catalizadores bimetalicos, excepto  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  presentaron en diferente proporción especies  $\text{Ni}^\circ$  y  $\text{Ni}^{n+}$ . Mientras que los sistemas catalíticos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  presentaron especies de  $\text{Ni}^{n+}$  y un intermediario Pd-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La presencia de especies  $\text{Ni}^\circ$  es importante para favorecer la adsorción disociativa del  $\text{H}_2$  a nivel superficial. La presencia de especies electrodeficientes de  $\text{Ni}^{n+}$  en la superficie de los catalizadores puede estar relacionada a especies de óxidos de Níquel, o especies de níquel relacionadas con Cloro residual; éstas especies podrían favorecer la adsorción del alquino sobre

la superficie. Mientras que, las especies de Pd-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos confirmarían la presencia de aleaciones o estructuras tipo core-shell entre las partículas de Pd y Ni impregnadas; estas especies podrían ser las especies activas que favorecen la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>. Acorde a los resultados de XPS y TPR-H<sub>2</sub>, durante el tratamiento previo de reducción (1 h, 673K, en hidrógeno), pueden generarse diferentes especies de Ni en la superficie del catalizador bimetalico.

**Tabla 8.5.** Resultados XPS de Ni superficial de catalizadores bimetalicos.

Catalizador	XPS				
	Ni 2p <sub>3/2</sub> BE (eV)			Ni/X* (% <sup>at</sup> /at)	Cl/Ni (% <sup>at</sup> /at)
	Ni <sup>0</sup>	Ni <sup>II+</sup>	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	854,4 (12%)	856,2 (88%)		0,021	1,06
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	854,6 (23%)	856,4 (77%)		0,089	---
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	852,1 (14%)	855,2 (86%)		0,127	4,71
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3</b>	852,8 (28%)	855,5 (72%)		0,008	0,14
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		856,4 (63%)	858,5 (37%)	0,024	1,24
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>		856,3 (62%)	858,2 (38%)	0,037	---
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	854,5 (56%)	856,2 (44%)		0,112	5,32
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3</b>	852,7 (32%)	855,5 (68%)		0,010	1,0

\* Pd/X: Relación atómica Pd/Al para Pd soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; Pd/Ca para Pd soportado en CaCO<sub>3</sub>; Pd/C Pd soportado en RX3.

En la **Tabla 8.5** se presentan los valores de relaciones atómicas superficiales de Ni/X (*Ni/Al* para catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; *Ni/Ca* en CaCO<sub>3</sub>; *Ni/C* en carbón activado RX3) y Cl/Ni (%<sup>at</sup>/at). Se observan valores muy variables de relaciones atómicas superficiales Ni/X para todos los catalizadores sin importar el orden de impregnación de los soportes (Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/S ó Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/S) debido a las diferencias entre las propiedades fisicoquímicas de los soportes utilizados y al orden de impregnación de cada metal. Cuando el soporte es carbón activado RX3, presenta los valores más bajos de Ni/C, posiblemente debido a que es un material muy poroso. Como era de esperar, el mayor valor de relación atómica superficial Ni/X se observa para los catalizadores soportados sobre el material no poroso (CaCO<sub>3</sub>). Las relaciones atómicas superficiales Cl/Ni indican que el cloro no fue completamente eliminado

luego de los tratamientos térmicos durante la síntesis de estos materiales ( $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$ ), excepto para los catalizadores bimetalicos soportados sobre alúmina modificada donde no fue detectado. Sin embargo, el cloro en estos catalizadores fue observado por ICP-OES. El contenido de Cl residual en los catalizadores después de la reducción podría explicarse por las diferentes capacidades de adsorción superficial de cada soporte. La presencia de  $\text{Cl}^-$  también podría también influir en la dispersión metálica (Gaspar & Dieguez, 2000).

### 8.2.6. Difracción de Rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para los catalizadores bimetalicos sintetizados. Los catalizadores fueron previamente reducidos en flujo de hidrógeno a una temperatura de 673 K, terminado el proceso de reducción se colocó la muestra en la celda del equipo y se inició la adquisición de datos.

Las **Figuras 8.13 y 8.14** muestran los difractogramas de DRX de los catalizadores bimetalicos  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/S}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3), respectivamente. Además, se presentan los puntos de referencia tomados de la base de datos correspondientes a Pd, Ni,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO y C tipo Grafito. Para todos los catalizadores bimetalicos cuyo soporte es a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observa la presencia de picos característicos de  $\gamma$ -alúmina con una intensidad máxima de  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $45,9^\circ$  y  $66,9^\circ$ . Para los que están soportados sobre  $\text{CaCO}_3$  se observan picos característicos del carbonato de calcio, en cual el principal se ubica a  $2\theta = 29,4^\circ$ . Mientras que los bimetalicos soportados sobre el carbón activo RX3, presentan picos representativos de carbono grafítico  $2\theta = 27^\circ$  y  $45^\circ$ . Debido a la baja concentración de Pd en todas las muestras ( $1\% \text{ m/m}$ ), muy por debajo del límite de detección del equipo de DRX ( $> 5\%$  másico), los picos característicos de Pd (111) a  $2\theta = 40,1^\circ$ ,  $46,7^\circ$  y  $68,2^\circ$  se superponen con algunos picos de los soportes y la presencia de picos característicos de los cristalitas de Pd se detectan con poca intensidad en algunos catalizadores. Los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/RX3}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/RX3}$  presentan el pico característico de Pd(111) de baja intensidad a  $2\theta = 40,1^\circ$ . Para las especies de Ni se observa un comportamiento similar a las de Pd, los picos característicos de Ni metálico a  $2\theta = 44,5^\circ$  y  $51,8^\circ$  se superponen con algunos picos de los soportes utilizados. En los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/RX3}$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/RX3}$  se observa la presencia de estas especies de Ni metálico debido al carácter amorfo del soporte RX3, estos picos corresponden a la difracción de los planos de Ni(111) y Ni(002), basado en el espectro cristalográfico estándar de Ni y reportes bibliográficos (do Amaral Junior et al., 2019; Shilov et al., 2018). En los catalizadores

bimetálicos que fueron soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  se observan picos de muy baja intensidad de  $\text{MgO}$  a  $2\theta = 36,9^\circ, 42,8^\circ$  y  $62,2^\circ$ .

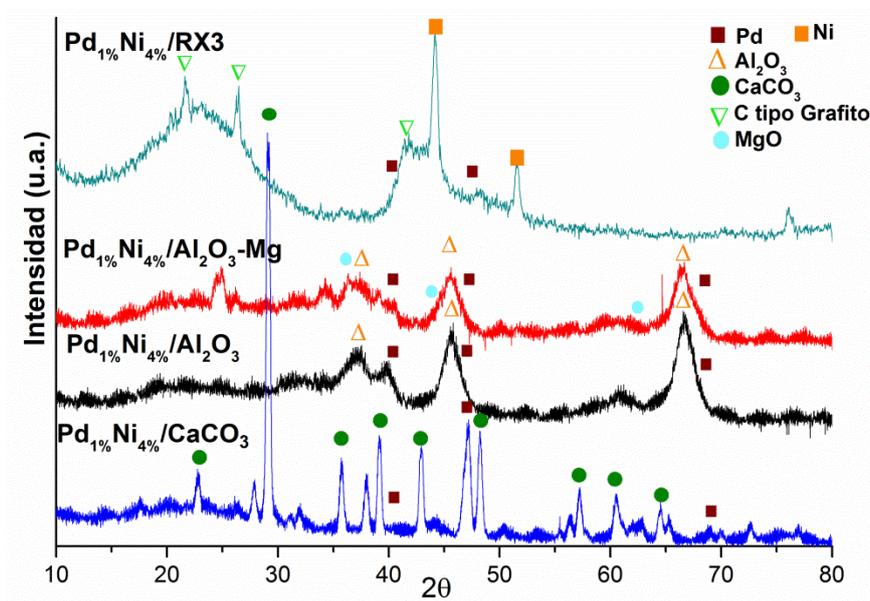


Figura 8.13. Difractogramas de rayos X de Catalizadores bimetálicos  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3).

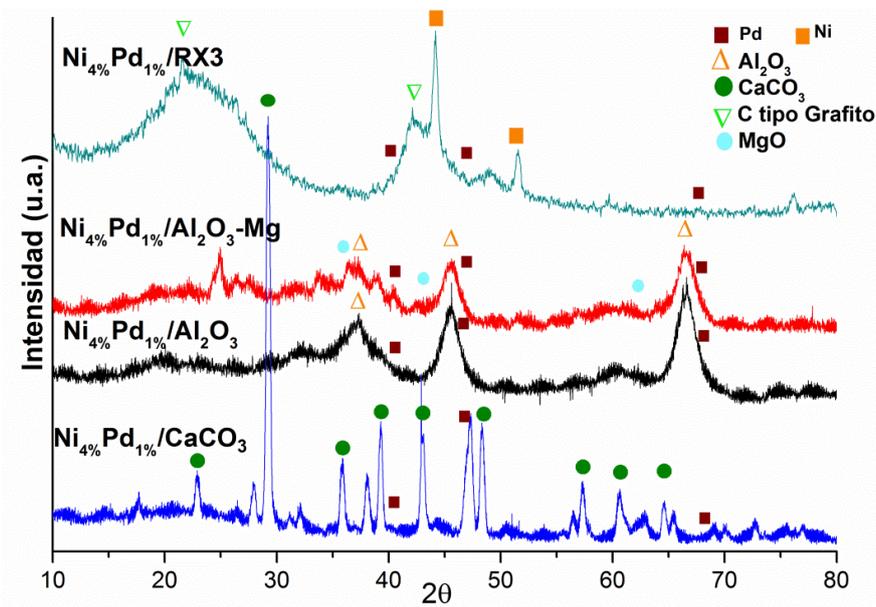


Figura 8.14. Difractogramas de rayos X de catalizadores bimetálicos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{S}$  (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3).

Al comparar los difractogramas obtenidos, no se observan marcadas diferencias en el orden de impregnación de los metales sobre las características cristalográficas. Esto se debe por un lado a la baja carga metálica de los catalizadores, muy por debajo del límite de cuantificación, y por otro lado al solapamiento de picos de los soportes con el de los metales que imposibilita diferenciar los posibles efectos en el orden de impregnación por esta técnica.

### 8.2.7. Conclusiones Generales

Esta sección tiene por finalidad integrar los resultados de las distintas técnicas de caracterización discutidas y comparar de manera general los resultados obtenidos entre el orden de impregnación de los catalizadores bimetalicos de Pd y Ni. Es conveniente conocer estas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y comprender el estado geométrico y electrónico de los metales soportados, las cuales tienen una relación directa con la actividad y la selectividad en la reacción de hidrogenación selectiva.

De los resultados obtenidos de contenido metálico por ICP-OES (**Tabla 8.1**) se observa que los catalizadores bimetalicos sintetizados tienen un contenido más bajo que el valor teórico esperado  $1\% \text{ m/m}$  de Pd y  $4\% \text{ m/m}$  de Ni. Estos valores variaron de acuerdo a la interacción con los soportes y al orden de impregnación siendo los valores más altos en los catalizadores bimetalicos  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$ , en los cuales primero se impregnó el Ni y posteriormente el Pd, usando sales cloradas como precursores. En comparación con los respectivos catalizadores monometalicos (Pd-s/S) se observó un mayor contenido de cloro en los catalizadores bimetalicos debido a las impregnaciones sucesivas de ambas sales metálicas.

El análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) permitió observar valores de dispersión y tamaño de partícula, que evidencian la presencia de nanopartículas de Pd y Ni, con tamaños entre 2,9 - 12 nm. En los catalizadores donde los soportes eran  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  se obtuvo una distribución uniforme de estas partículas. Mientras que, en los bimetalicos soportados sobre  $\text{CaCO}_3$  y RX3 las partículas son más grandes y la distribución es menos homogénea. La dispersión calculada a partir de TEM arrojó altos valores de dispersión para catalizadores bimetalicos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\sim 40\%$ ; mientras que para los soportados sobre  $\text{CaCO}_3$  y RX3 se obtuvieron menores valores de dispersión ( $\sim 15\%$ ). Se observó que el orden de impregnación de los metales de Pd y Ni influye sobre las propiedades geométricas de los catalizadores, encontrándose menores tamaños de partículas y mejor dispersión para  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/S}$ , cuando el Pd se deposita sobre el Ni.

Los resultados de acidez total y superficial obtenidos a partir de TPD-Pir (**Figuras 8.1 y 8.2**, y **Tabla 8.2**) mostraron que las propiedades ácidas en los catalizadores bimetálicos son fuertemente influenciadas por los soportes y el orden de impregnación de las sales precursoras utilizadas. Al emplear los precursores de sal metálica a  $\text{pH} = 1$ , se observa una mayor acidez total superficial para los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , presentando tres sitios de acidez: débil, moderada y fuerte. Además se observa que los catalizadores  $\text{Ni}_{(4\%)\text{-Pd}_{(1\%)}}/\text{S}$  poseen mayor acidez total en comparación con  $\text{Pd}_{(1\%)\text{-Ni}_{(4\%)}}/\text{S}$ .

Los resultados de Reducción a Temperatura Programada TPR- $\text{H}_2$  (**Figura 8.3 y 8.4**) nos permitió comprobar el sinergismo y la interacción de las especies bimetálicas con los soportes empleados. Se observaron perfiles de reducción muy similares variando el orden de impregnación indicando que no hay un efecto significativo en las propiedades reductivas de los metales soportados. Una mayor interacción de la especie de Pd fue observada en los bimetálicos soportados sobre  $\text{CaCO}_3$ , debido a que se observó el pico de reducción de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$  a mayor temperatura  $> 675$  K. En cuanto a los demás bimetálicos este pico no se observó a temperaturas mayores a 273 K. El análisis de TPR- $\text{H}_2$  permitió observar la presencia de picos negativos en los catalizadores bimetálicos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  el cual es generado por la liberación de hidrógeno de la descomposición de la fase de  $\beta$ -hidruros de Pd ( $\beta\text{-PdH}$ ). Adicionalmente, se observaron las interacciones de las especies de Ni impregnadas, para los catalizadores bimetálicos presentando diferentes picos e interacciones de las especies de Ni, evidenciando una fuerte interacción con los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$ , y más débil de las soportadas sobre  $\text{RX3}$ . El análisis TPR- $\text{H}_2$ , permite deducir la presencia de especies  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  o  $\text{Pd}^{n+}$ ,  $\text{Ni}^{n+}$  que pueden ser atribuidas a aleaciones o estructuras tipo core-shell. Además, también se observó la presencia de iones  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  estabilizados por el efecto de especies remanentes de  $\text{Cl}^-$  que no se eliminaron completamente en los procesos de calcinación y reducción.

Los resultados obtenidos de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), brindaron una información valiosa sobre el estado electrónico en que se encuentran los metales sobre la superficie de los catalizadores y su diversa interacción con los soportes. Especies superficiales de  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Pd}^{\delta+}$ ,  $\text{Pd}^{n+}$  y  $\text{Ni}^{n+}$  fueron encontradas en los catalizadores bimetálicos sintetizados. La presencia de especies electrodeficientes de  $\text{Ni}^{n+}$  y  $\text{Pd}^{n+}$  en la superficie de los catalizadores, pueden estar relacionadas con óxidos de Níquel, óxido de Paladio, ó a especies cloradas como oxiclорuros de Pd, entre otras, debido a cloro remanente luego de los tratamientos térmicos.

Mientras que, las especies de Ni-Al confirmarían la interacción entre partículas de Ni y Pd, indicando la presencia de aleaciones o estructuras tipo core-shell. El orden de impregnación de Pd y Ni influye sobre las especies metálicas encontradas en los catalizadores bimetalicos sobre los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ . Por el contrario, sobre  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{RX}_3$ , el orden de impregnación de los metales no influye sobre las propiedades electrónicas de las especies metálicas.

La técnica de Difracción de Rayos X nos brinda información de la estructura cristalina del Pd y del Ni sobre la superficie de los catalizadores sintetizados (**Figura 8.13** y **8.14**). Sin embargo, los límites de detección del equipo utilizado sumado al solapamiento por los picos de los soportes, solo permitió detectar la presencia de la fase de Pd (111), Ni (111) y Ni (002) en los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}\text{/RX}_3$  y  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}\text{/RX}_3$ .

### 8.3. Referencias Bibliográficas

1973. Comprehensive Inorganic Chemistry. In S. E. Livingstone (Ed.), *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*, Vol. 25: ii: Pergamon.
- Arellano-González, M. A., Texier, A.-C., Lartundo-Rojas, L., & González, I. 2015. Electrochemical Dechlorination of 2-Chlorophenol on Pd/Ti, Ni/Ti and Pd-Ni Alloy/Ti Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10): E223-E230.
- Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R. K., & Saha, B. 2016. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis*, 334: 89-101.
- Auroux, A., Monaci, R., Rombi, E., Solinas, V., Sorrentino, A., & Santacesaria, E. 2001. Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques. *Thermochimica Acta*, 379(1): 227-231.
- Badano, J., Lederhos, C., Quiroga, M., L'Argentière, P., & Coloma-Pascual, F. 2010a. Low metal loading catalysts used for the selective hydrogenation of styrene. *Química Nova*, 33: 48-51.
- Badano, J. M., Quiroga, M., Betti, C., Vera, C., Canavese, S., & Coloma-Pascual, F. 2010b. Resistance to Sulfur and Oxygenated Compounds of Supported Pd, Pt, Rh, Ru Catalysts. *Catalysis Letters*, 137(1): 35-44.
- Betti, C., Carrara, N., Badano, J., Lederhos, C., Vera, C., & Quiroga, M. 2018. MORE ACTIVE AND SULFUR RESISTANT BIMETALLIC Pd-Ni CATALYSTS. *Química Nova*, 41: 151-156.
- Chen, H., Bai, W., He, Y., Pfefferle, L. D., Qi, S., & Wu, Y. 2018. Catalytic Hydrogenation of Octanoic Acid in the Gaseous Phase on Ni Catalysts: The Effect of Support Species and Structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(48): 16272-16283.

- Chen, S. L., Zhang, H. L., Hu, J., Contescu, C., & Schwarz, J. A. 1991. Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts. *Applied Catalysis*, 73(2): 289-312.
- Chou, C.-W., Chu, S.-J., Chiang, H.-J., Huang, C.-Y., Lee, C.-j., Sheen, S.-R., Perng, T. P., & Yeh, C.-t. 2001. Temperature-Programmed Reduction Study on Calcination of Nano-Palladium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(38): 9113-9117.
- Cordoba, M., Miranda, Cristian, Lederhos, C., Coloma-Pascual Fernando, Ardila Alba, Fuentes, G. A., Pouilloux, Y., & Ramírez, A. 2017. Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation. *Catalysts*, 7(12): 384.
- Cordoba, M., Ramirez Alfonso, Miranda Cristian, Lederhos Cecilia, Ardila Alba, & Yannick, P. 2018. Catalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Supported on Activated Carbon for Alcohols Oxidation. *Current Catalysis*, 7(3): 185-193.
- Cordoba Misael, C.-P. F., Quiroga Mónica, Lederhos Cecilia 2019. Olefin Purification and Selective Hydrogenation of Alkynes with Low Loaded Pd Nanoparticle Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(37): 17182-17194.
- De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. 2016. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, 9(11): 3314-3347.
- Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Kharas, K. C. C., & Lunsford, J. H. 1991. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 132(1): 117-127.
- do Amaral Junior, M. A., Marcuzzo, J. S., Pinheiro, B. d. S., Lopes, B. H. K., de Oliveira, A. P. S., Matsushima, J. T., & Baldan, M. R. 2019. Study of reflection process for nickel coated activated carbon fiber felt applied with electromagnetic interference shielding. *Journal of Materials Research and Technology*.
- Ferrer, V., Moronta, A., Sánchez, J., Solano, R., Bernal, S., & Finol, D. 2005. Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts. *Catalysis Today*, 107–108: 487-492.
- Gaspar, A. B., & Dieguez, L. C. 2000. Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201(2): 241-251.
- L'Vov, B. V. 1997. Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. *Thermochimica Acta*, 303(2): 161-170.
- Maccarrone, M. J., Lederhos, C. R., Torres, G., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Quiroga, M. E., & Yori, J. C. 2012a. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 441–442: 90-98.
- Maccarrone, M. J., Torres, G. C., Lederhos, C., Betti, C., Badano, J. M., Quiroga, M. n., & Yori, J. 2012b. Kinetic Study of the Partial Hydrogenation of 1-Heptyne over Ni and Pd Supported on Alumina. In I. Karamé (Ed.), *Hydrogenation*: Ch. 07. Rijeka: InTech.
- María Morales, J. C., Inmaculada Rodríguez-Ramos, Mariana Rocha, Cristina Freire, Antonio Guerrero-Ruiz. 2017. CuPd Bimetallic Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide as an Active and

- Stable Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *International Journal of Green Technology*, 3: 51-62
- Matyi, R. J., Schwartz, L. H., & Butt, J. B. 1987. Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *Catalysis Reviews*, 29(1): 41-99.
- Méndez, F. J., Solano, R., Villasana, Y., Guerra, J., Curbelo, S., Inojosa, M., Olivera-Fuentes, C., & Brito, J. L. 2016. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in presence of 1-butene under liquid phase conditions with NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 6(4): 379-387.
- NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy, D. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database NIST standard reference database 20, Version 3.5 (Web version), National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.
- Padeste, C., Reller, A., & Oswald, H. R. 1990. The influence of transition metals on the thermal decomposition of calcium carbonate in hydrogen. *Materials Research Bulletin*, 25(10): 1299-1305.
- Paryjczak, T., & Szymura, J. A. 1979. Electron microscopic and chemisorption comparison studies on the metal dispersion of Pd, Rh, and Ir supported catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 449(1): 105-114.
- Sadeghpour, P., & Haghghi, M. 2018. High-temperature and short-time hydrothermal fabrication of nanostructured ZSM-5 catalyst with suitable pore geometry and strong intrinsic acidity used in methanol to light olefins conversion. *Advanced Powder Technology*, 29(5): 1175-1188.
- Sales, E. A., Jove, J., de Jesus Mendes, M., & Bozon-Verduraz, F. 2000. Palladium, Palladium–Tin, and Palladium–Silver Catalysts in the Selective Hydrogenation of Hexadienes: TPR, Mössbauer, and Infrared Studies of Adsorbed CO. *Journal of Catalysis*, 195(1): 88-95.
- Scheidema, M. N., & Taskinen, P. 2011. Decomposition Thermodynamics of Magnesium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(16): 9550-9556.
- Sepúlveda, J., & Fígoli, N. 1994. Effect of residual chlorine on the activity of Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts during the selective hydrogenation of styrene. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 53(1): 155-160.
- Seshu Babu, N., Lingaiah, N., & Sai Prasad, P. S. 2012. Characterization and reactivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pd-Ni bimetallic catalysts for hydrodechlorination of chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112: 309-316.
- Shilov, I. N., Smirnov, A. A., Bulavchenko, O. A., & Yakovlev, V. A. 2018. Effect of Ni–Mo Carbide Catalyst Formation on Furfural Hydrogenation. *Catalysts*, 8(11): 560.
- Song, H., Gong, J., Jiang, N., Li, F., Dai, M., Zhang, J.-j., & Yu, D.-z. 2016. Effect of P/Ni molar ratio on the structure and hydrodesulfurization performance of nickel phosphide catalyst prepared by the solvothermal method. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(5): 557-563.
- Soszka, E., Reijneveld, H. M., Jędrzejczyk, M., Rzeźnicka, I., Grams, J., & Ruppert, A. M. 2018. Chlorine Influence on Palladium Doped Nickel Catalysts in Levulinic Acid Hydrogenation with Formic Acid as Hydrogen Source. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(11): 14607-14613.

- Tailleur, R. G., & Nascar, J. R. 2012. Effect of H<sub>2</sub>S on selective hydrogenation of diolefins using NiPdCe(x)/Si-Al-coated structured packing catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 439-440: 125-134.
- Tonetto, G. M., & Damiani, D. E. 2003. Performance of Pd-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective reduction of NO by methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202(1): 289-303.
- Topsøe, N.-Y., Pedersen, K., & Derouane, E. G. 1981. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 70(1): 41-52.
- Wagner, C. D., & Muilenberg, G. E. 1979. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*: Perkin-Elmer.
- Wang, J., Wang, Y., Chen, G., & He, Z. 2018. Highly Loaded and Dispersed Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with High Selectivity for Hydrogenation of Acetophenone. *Catalysts*, 8(8): 309.
- Yaakob, Z., Bshish, A., Ebshish, A., Tasirin, S. M., & Alhasan, F. H. 2013. Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol over Nickel Catalysts Supported on Sol Gel Made Alumina: Influence of Calcination Temperature on Supports. *Materials*, 6(6): 2229-2239.
- Zakaria, Z. Y., Linnekoski, J., & Amin, N. A. S. 2012. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal*, 207-208: 803-813.
- Zhang, H., Jin, M., & Xia, Y. 2012. Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd. *Chemical Society Reviews*, 41(24): 8035-8049.
- Zhang, J.-w., Sun, K.-k., Li, D.-d., Deng, T., Lu, G.-p., & Cai, C. 2019. Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported on active carbon as an efficient catalyst for hydrodeoxygenation of aldehydes. *Applied Catalysis A: General*, 569: 190-195.
- Zhao, Y., Liang, W., Li, Y., & Lefferts, L. 2017. Effect of chlorine on performance of Pd catalysts prepared via colloidal immobilization. *Catalysis Today*, 297: 308-315.

# CAPÍTULO 9

---

## HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS

## 9.1. Introducción

En este capítulo se discutirá todo lo referente a los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación selectiva de **alquinos terminales puros** 1-heptino ( $C_7$ ), 1-pentino ( $C_5$ ) como reacción test. Esta reacción se tomó como referencia para evaluar los sistemas catalíticos monometálicos (**Capítulo 7**) y bimetálicos (**Capítulo 8**). Se pretende correlacionar las propiedades de los materiales preparados como: naturaleza, morfología, propiedades texturales, características ácido-base, estados electrónicos de los sitios activos con los resultados catalíticos encontrados de actividad y selectividad, analizando efectos electrónicos y geométricos. Los resultados obtenidos se compararan con el catalizador comercial de Lindlar a idénticas condiciones de trabajo.

Para el estudio de la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos puros a alquenos, los catalizadores fueron evaluados a las mismas condiciones suaves de trabajo: moderada temperatura (303 K) y presión (150 kPa), condiciones operativas importantes para la industria. Las velocidades de reacción iniciales de hidrogenación de alquinos ( $r^0$ ) fueron calculadas como la tangente a tiempo 0 de las curvas de conversión de los alquinos evaluados en forma pura. La velocidad de reacción inicial de los alquinos se calculó utilizando la siguiente fórmula (**Ecuación 9.1**):

$$r^0 = \frac{V \cdot C^0}{W_{\text{Metal}}} \cdot \left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{t=0}$$

**(Ecuación. 9.1)**

Dónde:

$r^0$  es la velocidad de reacción inicial del alquino [ $\text{mol g}_{\text{Metal}}^{-1} \text{min}^{-1}$ ].

$(\partial X / \partial t)_{t=0}$  es el valor de la tangente de la gráfica de la conversión total del alquino en función del tiempo en  $t = 0$ .

$C^0$  es la concentración inicial de alquino [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$W_{\text{Metal}}$  es la masa de Metal depositado [ $\text{g}_{\text{Metal}}$ ]

$V$  el volumen de reacción [L]

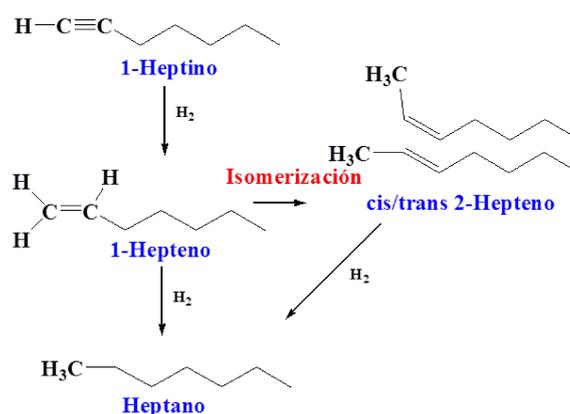
$t$  el tiempo de reacción [min].

Para poder ampliar el análisis de los resultados obtenidos se expresaron las velocidades de reacción inicial en función del número de sitios metálicos activos, esto es en el idioma inglés,

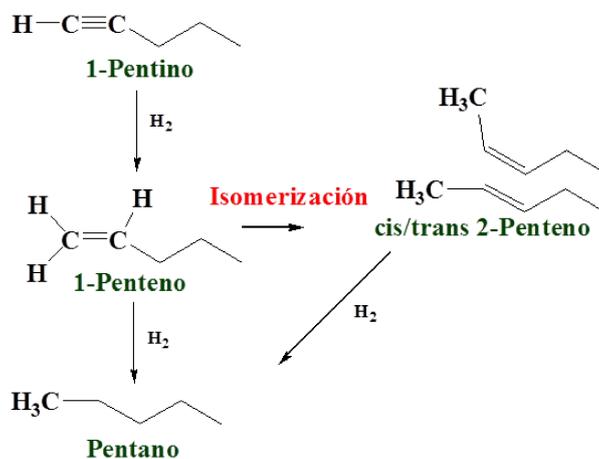
“Turnover Frequency” (TOF). El TOF se puede calcular a partir de las velocidades de reacción conociendo el número de sitios activos, generalmente determinados mediante técnicas de quimisorción de moléculas gaseosas o TEM cómo se realizó en la presente tesis (**Capítulo 3, Sección 3.3**).

## 9.2. Hidrogenación Selectiva de Alquinos Puros

Se escogió la hidrogenación selectiva de alquinos terminales puros para la obtención de 1-alquenos como reacción modelo para observar el comportamiento de los catalizadores sintetizados y discutir las propiedades catalíticas. Los alquinos evaluados fueron 1-Heptino ( $C_7$ ) y 1-Pentino ( $C_5$ ) que difieren en la longitud de la cadena carbonada. La reacción de hidrogenación de estos alquinos se muestra en los Esquemas 9.1 y 9.2.



Esquema 9.1. Reacción de Hidrogenación de 1-Heptino.



Esquema 9.2. Reacción de Hidrogenación de 1-Pentino.

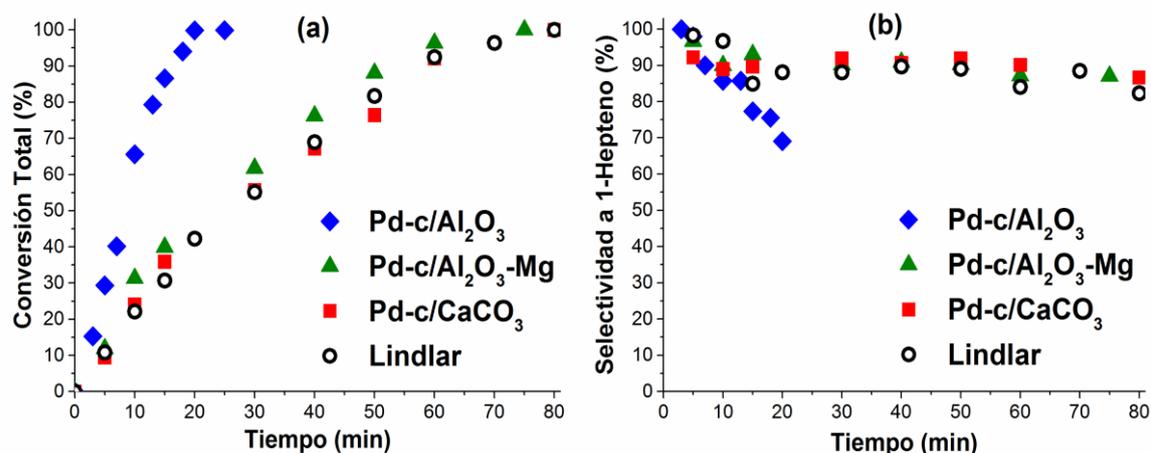
Varios reportes (Delgado et al., 2017; Lederhos et al., 2017; Teschner et al., 2008; Zhao et al., 2017) muestran que a altas conversiones de alquino  $\leq 70\%$ , la alta concentración de alqueno presente en la mezcla reaccionante puede generar una alta disminución en la selectividad del proceso, debido a reacciones indeseadas que pueden generarse en el proceso catalítico, tales como: sobre-hidrogenación, isomerización o polimerización (formación de “Green-oil” a nivel

superficial). Estudiar cómo se comportan los catalizadores sintetizados durante la hidrogenación selectiva de estos alquinos es de gran importancia para poder identificar el efecto de las propiedades fisicoquímicas encontradas y correlacionarlas con la actividad y selectividad de manera tal de tomarla como punto de partida para la análisis de reacciones más complejas como lo son la purificación de corrientes olefínicas. La discusión de los resultados catalíticos se llevó a cabo de acuerdo a los parámetros y diferencias en los sistemas catalíticos sintetizados en la presente tesis.

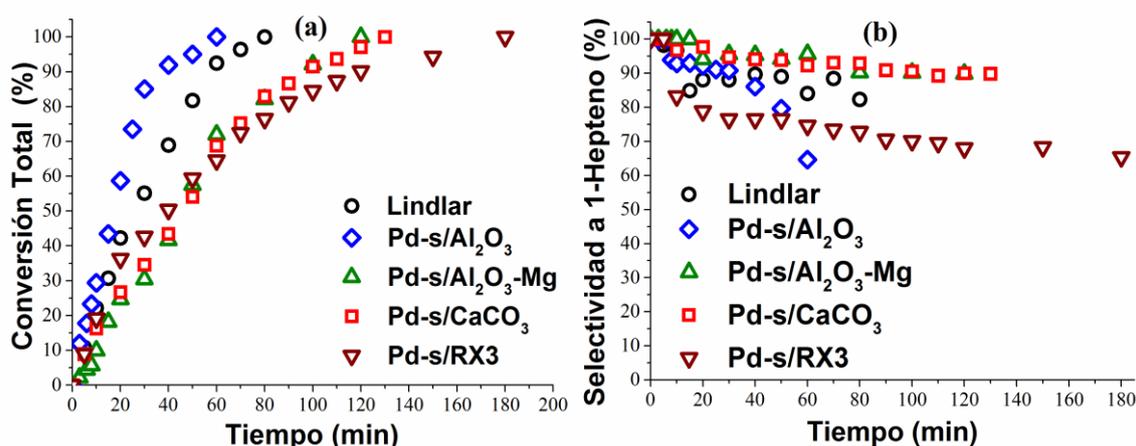
### 9.2.1. Hidrogenación de 1-Heptino y 1-Pentino con Monometálicos de Pd.

En las **Figuras 9.1 y 9.2** se presentan respectivamente, los resultados de conversión total (X) de 1-heptino y selectividad (S) a 1-hepteno en función del tiempo, para los catalizadores Pd-c/S y Pd-s/S (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y RX3). En ambas Figuras se presentan además los resultados obtenidos para el catalizador de Lindlar. Durante la hidrogenación de 1-heptino con los catalizadores monometálicos sintetizados a partir del complejo de Pd (Pd-c/S), en la **Figura 9.1 (a)** se observa mayor conversión para el catalizador Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , Pd-c/ $\text{CaCO}_3$  y Lindlar presentan conversiones totales muy similares, siendo ligeramente mayor las obtenidas con Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ . Si observamos los resultados de selectividad para 1-hepteno en la **Figura 9.1 (b)**, se evidencia que para el catalizador Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  la selectividad disminuye en forma progresiva a lo largo de la reacción. Mientras que para los catalizadores Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y Pd-c/ $\text{CaCO}_3$  se obtuvieron selectividades a 1-hepteno cercanas al 90 %, ligeramente por encima a la del catalizador de Lindlar, 85 %. Esto indica una elevada performance de estos catalizadores para la hidrogenación selectiva de 1-Heptino comparado con otros catalizadores reportados en la literatura (Al-Herz et al., 2012; Lederhos et al., 2013), y mostrando una selectividad ligeramente mayor que la del catalizador comercial Lindlar. Por otro lado, durante la hidrogenación de 1-Heptino con los catalizadores monometálicos de Pd sintetizados a partir de sal metálica (Pd-s/S), en la **Figura 9.2 (a)** se evidencia una mayor conversión para los catalizadores de Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  seguida por la del Lindlar, mientras que Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , Pd-s/ $\text{CaCO}_3$  y Pd-s/RX3 presentan conversiones totales muy similares. Si observamos los resultados de selectividad para 1-hepteno en la **Figura 9.1 (b)** se evidencia que para los catalizadores Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  la selectividad inicial es del 95 % pero ésta cae de manera abrupta en especial cerca de los 60 min cuando la conversión total de 1-Heptino es alta; mientras que para Pd-s/RX3 la selectividad disminuye en forma progresiva a lo largo de la reacción. Por otro lado, para Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y Pd-s/ $\text{CaCO}_3$  se obtuvieron selectividades a 1-Hepteno por encima del 90 %, superiores a las del catalizador de Lindlar, 85 %.

En la **Tabla 9.1** se observan los valores de selectividad al producto deseado, para la reacción de hidrogenación de 1-Heptino en condiciones de iso-conversión ( $X=99,9\%$ ), además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  y TOF para todos los catalizadores evaluados en la hidrogenación de 1-Heptino. Como se describió anteriormente los valores de TOF se calcularon utilizando la velocidad de reacción inicial del alquino, calculadas a partir de los datos representados y los valores de dispersión indicados en el **Capítulo 7**.



**Figura 9.1.** (a) Conversión Total de 1-Hepteno (%) y (b) Selectividad a 1-Hepteno (%) en función del tiempo (min) para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Pd-c/CaCO<sub>3</sub> (■) y Lindlar (●).



**Figura 9.2.** (a) Conversión Total de 1-Hepteno (%) y (b) Selectividad a 1-Hepteno (%) en función del tiempo (min) para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Pd-s/CaCO<sub>3</sub> (■), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).

**Tabla 9.1.** Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Heptino.

Catalizador	Reactivo	t (min)	X (%)	S (%)	r <sup>0</sup> (mol gPd <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-Heptino	20	99,9	70	76,2	2,03
<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	1-Heptino	75	99,9	90	33,2	0,90
<b>Pd-c/CaCO<sub>3</sub></b>	1-Heptino	80	99,9	87	32,4	1,33
<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-Heptino	60	99,9	65	13,8	0,48
<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	1-Heptino	120	99,9	90	8,1	0,45
<b>Pd-s/CaCO<sub>3</sub></b>	1-Heptino	130	99,9	90	4,9	0,47
<b>Pd-s/RX3</b>	1-Heptino	180	99,9	65	8,0	0,53
<b>Lindlar</b>	1-Heptino	80	99,9	82	28,6	12,18

Todos los catalizadores evaluados fueron activos para la hidrogenación de 1-Heptino puro encontrándose los siguientes órdenes de velocidad de reacción inicial:

- Catalizadores de Pd-c/S: Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg ≥ Pd-c/CaCO<sub>3</sub> > Lindlar.
- Catalizadores de Pd-s/S: Lindlar >> Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg ≥ Pd-s/RX3 >> Pd-s/CaCO<sub>3</sub>.

Estos resultados muestran una buena actividad en los catalizadores evaluados. Además, es importante tener en cuenta que Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 tienen la selectividad más baja para la producción de 1-hepteno, alrededor del 65%. Mientras que para los otros catalizadores evaluados se observó una alta selectividad hacia el alqueno deseado, en todos los casos por encima de la obtenida con el catalizador comercial de Lindlar. Sobre la base de la actividad y la selectividad, los catalizadores Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub> fueron mejores que el catalizador de Lindlar para la hidrogenación de 1-Heptino. Mientras que los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub> mostraron una menor actividad que el catalizador de Lindlar, sin embargo hay que destacar buenos resultados de conversión y selectividad.

En las **Figuras 9.3 y 9.4** se presentan respectivamente los resultados de conversión total (X) de 1-Pentino y selectividad (S) a 1-Pentino en función del tiempo, para los catalizadores Pd-c/S y Pd-s/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3). En ambas Figuras se incluye la conversión total y la selectividad a 1-Pentino obtenida con el catalizador comercial de Lindlar. En la **Figura 9.3**

(a) durante la hidrogenación de 1-pentino empleando catalizadores de Pd-c/S se puede observar el siguiente orden de conversión total de 1-Pentino  $\text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg} > \text{Lindlar} > \text{Pd-c/CaCO}_3$ . Obteniéndose conversiones totales a bajos tiempos de reacción para todos los catalizadores con excepción del catalizador  $\text{Pd-c/CaCO}_3$ . En cuanto a la selectividad al 1-pentino, todos los catalizadores presentaron buena selectividad, por encima del 90 %, muy similares a la obtenida usando el catalizador comercial de Lindlar.

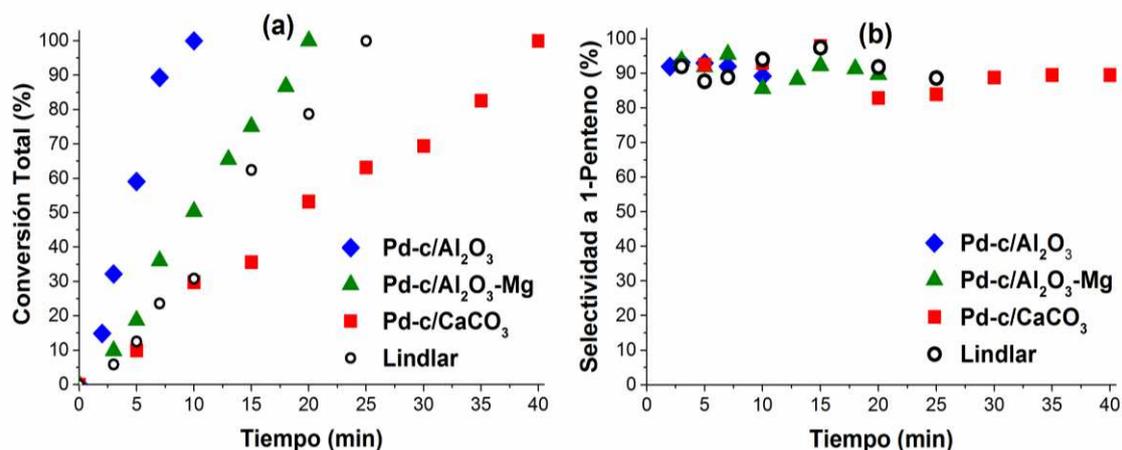


Figura 9.3. (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para  $\text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{Pd-c/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Pd-c/CaCO}_3$  ( $\blacksquare$ ) y Lindlar ( $\bullet$ ).

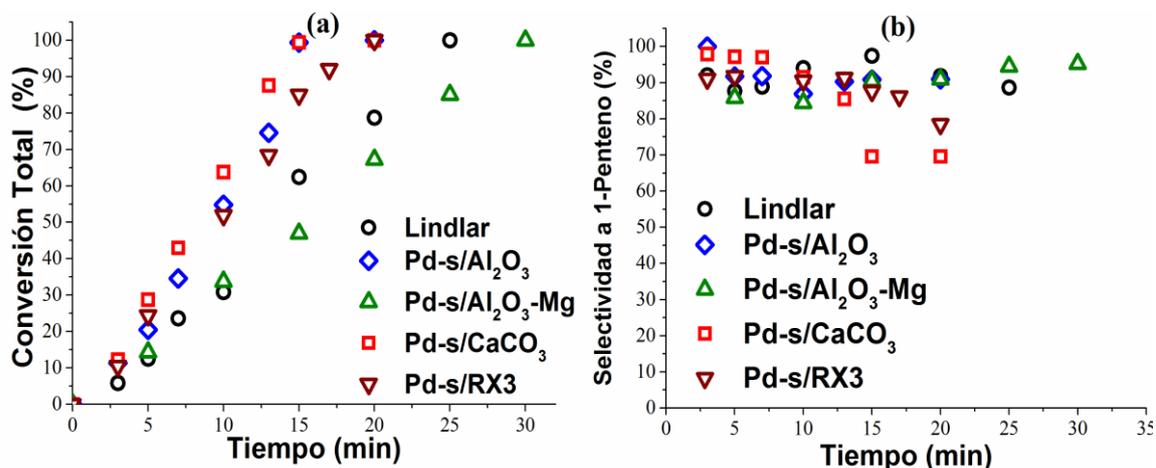


Figura 9.4. (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para  $\text{Pd-s/Al}_2\text{O}_3$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{Pd-s/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Pd-s/CaCO}_3$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{Pd-s/RX3}$  ( $\blacktriangledown$ ) y Lindlar ( $\bullet$ ).

Por otro lado, durante la hidrogenación de 1-Pentino con los catalizadores de Pd-s/S en la Figura 9.4 (a) se puede observar el siguiente orden de conversión total de 1-Pentino:  $\text{Pd-s/CaCO}_3 > \text{Pd-s/Al}_2\text{O}_3 = \text{Pd-s/RX3} > \text{Lindlar} > \text{Pd-s/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ . Obteniéndose conversiones totales a tiempos de reacción relativamente cortos, entre 15 y 30 min. En cuanto a la

selectividad al 1-Pentino, los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentaron buena selectividad  $\geq 90$  %, mayor o similar a la obtenida usando el catalizador comercial de Lindlar. Mientras que los catalizadores Pd-s/CaCO<sub>3</sub>, Pd-s/RX3 inicialmente presentan una elevada selectividad, mayor al 90 %, pero a partir del 60 % de conversión total del alquino, empiezan a caer de manera notoria, presentando una selectividad más baja del 75 y 78 %, indicando procesos de sobrehidrogenación del 1-pentino a pentano.

En la **Tabla 9.2** se observan los valores de selectividad para la reacción de hidrogenación de 1-pentino en condiciones de iso-conversión (X= 99,9%), además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  y TOF para todos los catalizadores evaluados. Para la hidrogenación de 1-Pentino puro se encuentra el siguiente orden de velocidad de reacción inicial:

- Catalizadores de Pd-c/S: Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Pd-c/CaCO<sub>3</sub> > Lindlar.
- Catalizadores de Pd-s/S: Pd-s/CaCO<sub>3</sub> > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Pd-s/RX3 > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Lindlar.

**Tabla 9.2.** Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores monometalicos de Pd.

Catalizador	Reactivo	T (min)	X (%)	S (%)	$r^0$ (mol gPd <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-Pentino	10	99,9	86	155,6	4,14
<b>Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	1-Pentino	20	99,9	90	53,2	1,45
<b>Pd-c/CaCO<sub>3</sub></b>	1-Pentino	40	99,9	90	37,1	1,52
<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-Pentino	20	99,9	90	60,6	2,10
<b>Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	1-Pentino	30	99,9	95	52,0	2,90
<b>Pd-s/CaCO<sub>3</sub></b>	1-Pentino	20	99,9	70	71,0	6,90
<b>Pd-s/RX3</b>	1-Pentino	20	99,9	78	60,6	2,10
<b>Lindlar</b>	1-Pentino	25	99,9	89	36,0	15,31

Estos resultados muestran una buena actividad de todos los catalizadores evaluados, especialmente los sintetizados a partir de los aminocomplejos de Pd(II): Pd-c/S. En general todos los catalizadores sintetizados mostraron valores de  $r^0$  mayores al obtenido con el catalizador comercial de Lindlar. En base a los resultados de actividad y selectividad obtenidos, los catalizadores de Pd sintetizados a partir de la sal PdCl<sub>2</sub> soportados en alúmina y alúmina modificada con magnesio mostraron la mejor performance. Al comparar los resultados de velocidad y TOF, **Tablas 9.1 y 9.2**, se evidencia que en todos los casos las velocidades de hidrogenación de 1-Pentino, son mayores que las velocidades de hidrogenación de 1-Heptino.

#### 9.2.1.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Físicoquímicas de Monometálicos de Pd: Efecto del Precursor, Carga, Acidez del Soporte.

Los resultados discutidos anteriormente sugieren diferentes comportamientos catalíticos que podrían ser atribuidos a las diferencias físicoquímicas encontradas para los catalizadores monometálicos de Pd descritos en el **Capítulo 7**. Principalmente las diferencias en los resultados catalíticos podrían estar relacionadas con los efectos de interacción metal-soporte (IMS) y las propiedades geométricas, electrónicas de los sitios activos de Pd. Como lo reportan varios autores (Canning et al., 2006; Garcia et al., 2011; Jackson et al., 2001; Teschner et al., 2008) las reacciones de hidrogenación son consideradas de cero orden respecto a alquino donde la adsorción disociativa del H<sub>2</sub> es generalmente la etapa limitante en la velocidad de reacción, siendo esta última mayor si hay mayor disponibilidad de H en la superficie de los sitios metálicos Pd<sup>0</sup>. Por consiguiente la adsorción disociativa de H<sub>2</sub> dependerá del tamaño de partícula metálica, es decir de la dispersión, y de la cantidad de sitios metálicos de Pd<sup>0</sup>, entre otros factores. Como se evidencia en la **Tabla 7.5, Capítulo 7** los catalizadores de baja carga ( $\cong 0,4\% \text{ m/m}$ ) sintetizados a partir del precursor complejo [PdNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub>) tienen los menores tamaños de partículas en comparación con los catalizadores sintetizados a partir de PdCl<sub>2</sub> (Pd-s/S), lo que en parte podría ser responsable de la buena performance de los catalizadores Pd-c/S. Este comportamiento es más marcado en la hidrogenación del 1-Heptino alquino de cadena más larga, como se observa en la **Tabla 9.1** tanto los valores de velocidad inicial y TOF son mayores en los catalizadores Pd-c/S versus los catalizadores Pd-s/S. En el caso de la hidrogenación selectiva de 1-Pentino de cadena carbonosa más corta, se observa en la **Tabla 9.2** un orden de  $r^0$  idéntico al obtenido para la hidrogenación de 1-Heptino sobre catalizadores Pd-c/S.

El tamaño de partícula no tiene una influencia directa con la selectividad catalítica para la hidrogenación de alquinos terminales puros con los catalizadores evaluados; dado que tanto catalizadores con tamaños de nanopartículas pequeñas (Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg) y catalizadores con tamaños de nanopartículas grandes (Pd-c/CaCO<sub>3</sub>, Lindlar) mostraron similar selectividad. Varios trabajos reportados (Yarulin et al., 2013; Yarulin et al., 2012) mostraron este mismo comportamiento. Semagina y col. (Semagina et al., 2007) estudiaron la hidrogenación en fase líquida de 1-hexino usando nanopartículas de Pd monodispersas no soportadas de 6, 8, 11, 13 y 14 nm, observando que la selectividad hacia la producción de 1-hexeno no variaba con el tamaño de partícula y fue del 96,5 % con una conversión de 1-hexino del 85%. Mientras que los valores del TOF y velocidad de reacción si variaron con respecto al tamaño de partícula. De esta manera podemos concluir que la selectividad de los catalizadores evaluados es independiente del tamaño de partícula, mientras que la actividad catalítica si es dependiente del tamaño de partícula en la reacción de hidrogenación de 1-Heptino y 1-Pentino.

Por otro lado, la presencia de especies Pd<sup>0</sup> o Pd<sup>δ+</sup> y la influencia de cada soporte podrían ayudar al sinergismo entre sí, lo cual va tener una relación directa con los fenómenos de adsorción-desorción de los sustratos y productos. Como se discutió previamente con el análisis XPS y TPR-H<sub>2</sub> los catalizadores mostraron diferentes propiedades electrónicas. En la **Tabla 7.6**, **Capítulo 7** se determinó que los catalizadores evaluados contienen diferentes cantidades de especies de Pd, los tipos de especies encontradas son Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup> y Pd<sup>n+</sup> superficial. Es importante resaltar que todos los catalizadores sintetizados Pd-c/S o Pd-s/S poseen Pd<sup>0</sup> después del tratamiento reductivo, y durante las reacciones de hidrogenación son las especies activas para realizar la adsorción disociativa de H<sub>2</sub> sobre la superficie. Por otro lado, se alcanzan altos porcentajes de conversión y selectividad con menores cargas de Pd versus el catalizador comercial. Este comportamiento es destacado para los catalizadores de Pd sintetizados con el complejo precursor (Pd-c/S) en donde se encontraron valores superiores de r<sup>0</sup> durante la hidrogenación de 1-Heptino y 1-Pentino en comparación con los valores r<sup>0</sup> obtenidos con el catalizador comercial de Lindlar, lo que indica que el empleo de complejos metálicos para la síntesis de los catalizadores es una técnica óptima para la síntesis de catalizadores con excelentes propiedades. Los resultados obtenidos con los catalizadores de Pd-c/S, principalmente son atribuidos a la influencia de los efectos geométricos, en el presente caso estarían asociados a una mejor dispersión del paladio sobre los soportes (**Tabla 7.6**). Este parámetro es favorecido debido a la baja carga seleccionada del Pd (0,4 % vs 5 %<sup>m/m</sup> de Pd para Lindlar). Esa diferencia de carga hace pensar en la posibilidad de una distribución del metal del

tipo monocapa para los catalizadores sintetizados, mientras que en una de “apilamiento” para el catalizador de Lindlar; quedando, en este último, desaprovechados varios sitios activos. Además, para el catalizador comercial, las especies de plomo presentes a nivel superficial pueden tener influencia debido a efectos electrónicos como así también geométricos. Los factores anteriormente descritos nos permiten comprender el buen comportamiento de los monometálicos de Pd sintetizados en la hidrogenación selectiva de alquinos puros, comparables o superiores al catalizador comercial de Lindlar.

Factores como adsorción-desorción de sustratos y productos, acidez superficial, especies superficiales (C, Cl, PdH<sub>x</sub>), entre otros tienen la mayor influencia en la selectividad para obtener el alqueno. Estos parámetros tienen una relación directa con los procesos de hidrogenación indeseados. Como lo explican Liu, Yanan y colaboradores (Liu et al., 2017) las implicaciones de las propiedades ácidas y básicas de los soportes son de gran importancia en reacciones de hidrogenación de acetileno, donde la actividad es atribuida a los efectos indirectos hacia los centros metálicos y especies activas esta se genera por la acidez y basicidad de los soportes facilitando adsorción, disociación y desorción. Además, otros trabajos muestran que la presencia de especies de carbón (Teschner et al., 2008; Tew et al., 2011) y cloro residual (Howeizi et al., 2019) pueden influir en las especies de Pd y en la actividad catalítica. Para los materiales evaluados se observó que los catalizadores monometálicos de Pd-c/S o Pd-s/S con mayor acidez total (**Tabla 7.2**) presentan la mayor velocidad de hidrogenación de alquinos puros.

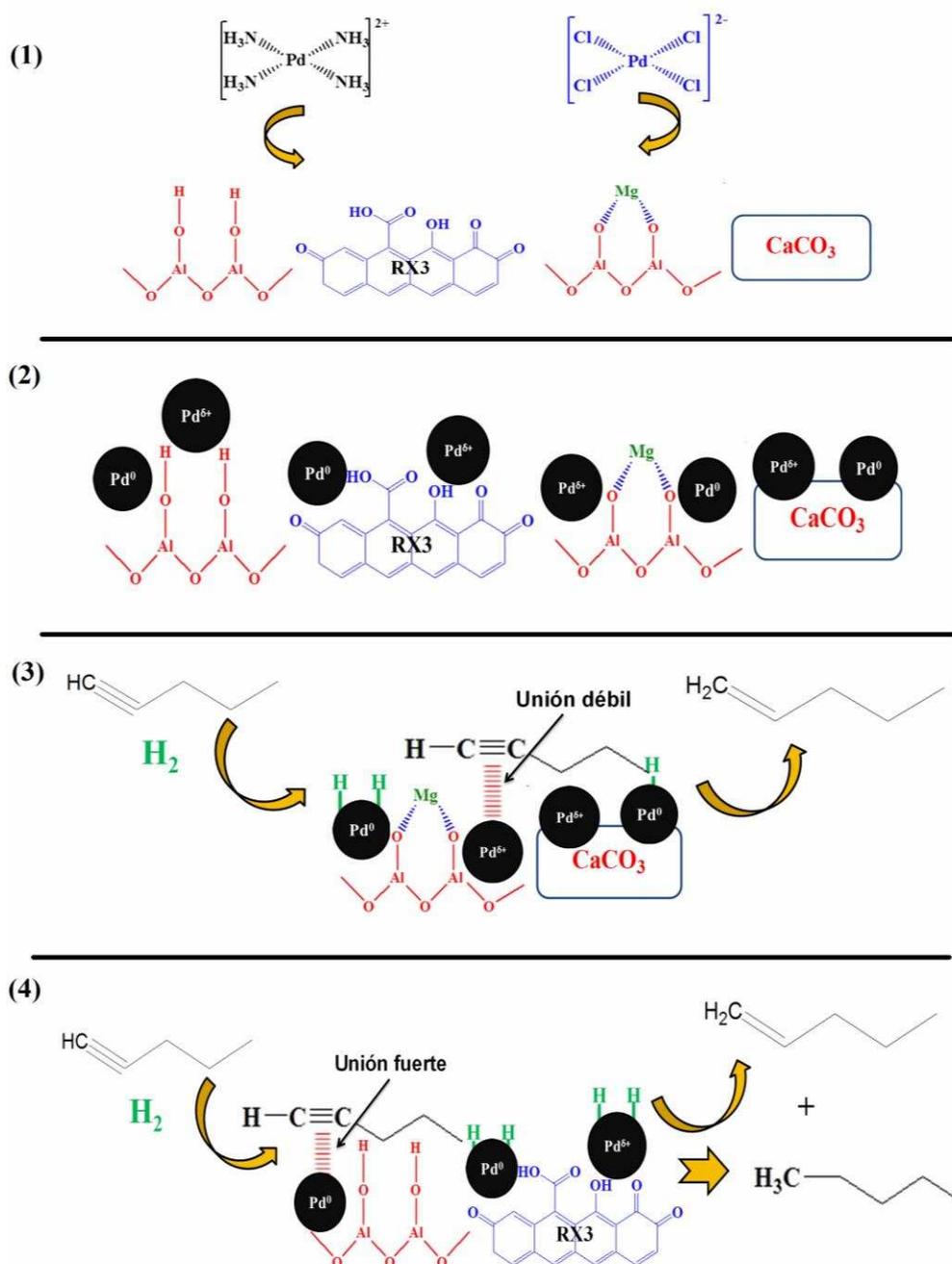
Por medio del análisis TPD-piridina se pudo determinar las características ácidas, destacándose que independiente del precursor usado para la síntesis de los catalizadores, se observa una mayor presencia de grupos de acidez débil en los catalizadores impregnados sobre alúmina modificada con magnesio, como así también características básicas en los catalizadores soportados sobre CaCO<sub>3</sub> (**Tabla 7.2**). La presencia de sitios ácidos de Lewis débiles favorecería la adsorción del 1-alquino a través del sitio básico de Lewis (C≡C), y a su vez favorecerían la desorción del 1-alqueno una vez formado incrementando de esta manera la selectividad cuando se usa como soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Por otro lado la elevada densidad de carga del Ca<sup>2+</sup> en el soporte CaCO<sub>3</sub>, genera un sitio ácido de Lewis duro que favorece la adsorción del alquino a través del triple enlace (sitio básico de Lewis blando), y la posterior desorción del doble enlace del alqueno (sitio básico de Lewis menos blando).

Por otro lado, los catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{RX}_3$ , mostraron una menor selectividad, en cuanto a las propiedades ácidas estos catalizadores tienen mayor acidez remanente principalmente fuerte y moderada (sitios de acidez Brönsted) en el caso de los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y grupos funcionales superficiales ácidos del tipo Brönsted en el caso de  $\text{RX}_3$ . Estos grupos ácidos por un lado proveen  $\text{H}^+$  que aumentan la velocidad de hidrogenación, pero favorecen además la adsorción del alqueno formado y promueven mayor tiempo de residencia en la superficie catalítica afectando los procesos de desorción generando procesos de sobrehidrogenación, isomerización o polimerización (formación de “Green-oil”) disminuyendo de esta manera la selectividad.

El **Esquema 9.3** resume el proceso general de la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos puros con los catalizadores monometálicos de Pd evaluados que a continuación detallaremos:

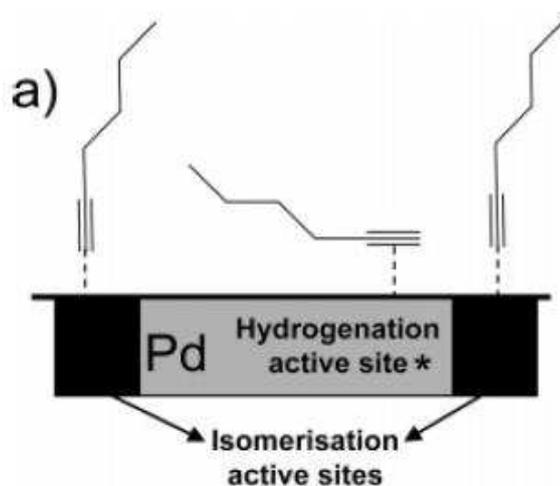
- (1) Inicialmente, se impregnaron nanopartículas de paladio a partir de dos precursores de Pd:  $[\text{PdNH}_3]_4\text{Cl}_2$  (a  $\text{pH}=10$ ) y  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  (a  $\text{pH}=1$ ) en diferentes soportes que ofrecen diferentes características fisicoquímicas.
- (2) Mayoritariamente se encuentran nanopartículas de  $\text{Pd}^0$  y  $\text{Pd}^{\delta+}$  superficialmente en los catalizadores evaluados, estas últimas especies pueden estar más o menos electrodeficientes de acuerdo a la interacción metal-soportes.
- (3) Soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$ : En la reacción de hidrogenación de alquinos terminales puros, el 1-heptino o 1-pentino se adsorbe de forma  $\pi$  o  $\sigma$  preferente sobre los sitios electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$  o sobre el  $\text{Ca}^{2+}$  del soporte  $\text{CaCO}_3$ . Mientras que las especies de  $\text{H}_2$  se adsorben disociativamente sobre los sitios  $\text{Pd}^0$  debido a la elevada disponibilidad de electrones, por interacción de los orbitales llenos  $d^{10}$  con el orbital vacío de antienlace  $\sigma$  del  $\text{H}_2$  (Shiver et al., 1994). La interacción  $\pi$  o  $\sigma$  del alquino adsorbido es más débil sobre los catalizadores con soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$  debido a la presencia de sitios ácidos de Lewis débiles que facilita la desorción del alqueno deseado, mejorando su selectividad.
- (4) Soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{RX}_3$ : En la reacción de hidrogenación de alquinos terminales puros, el 1-heptino o 1-pentino se absorbe de forma  $\pi$  o  $\sigma$  sobre las especies de  $\text{Pd}^{\delta+}$  o grupos superficiales del carbón. Mientras que las especies de  $\text{H}_2$  se adsorben disociativamente sobre los sitios  $\text{Pd}^0$  debido a la elevada disponibilidad de electrones, por interacción de los orbitales llenos  $d^{10}$  con el orbital vacío de antienlace  $\sigma$  del  $\text{H}_2$  (Shriver et al., 1994). La interacción  $\pi$  o  $\sigma$  del alquino adsorbido es más fuerte sobre el catalizador con soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a la mayor acidez de Brönsted (acidez fuerte y moderada) encontrada sobre

estos catalizadores para ambos precursores metálicos. Los sitios Brønsted pueden adsorber el triple enlace del alquino, favoreciendo la velocidad de hidrogenación al aportar un  $H^+$ , lo que favorece la sobrehidrogenación del alqueno y la isomerización del alqueno disminuyendo la selectividad del proceso.



Esquema 9.3. Mecanismo general en la reacción de hidrogenación de alquinos puros con monometálicos de Pd soportados.

Es importante destacar que la hidrogenación del 1-Pentino con respecto al 1-Heptino es mucho más rápida debido a que el sustrato 1-Pentino es mucho más pequeño pudiendo ser menos inhibido por grupos superficiales a través de efectos geométricos tanto para la adsorción como para la hidrogenación del triple enlace. Por otro lado el alquino más largo puede adsorberse tanto perpendicular como paralelamente lo que puede generar un impedimento para interactuar con los centros activos del catalizador, que sugiere que el 1-pentino con cadena carbonosa más corta pueda interactuar con más sitios activos en comparación con el 1-heptino. Este tipo de adsorción también puede tener influencia en la selectividad de los productos deseados. Semagina y col. (Semagina et al., 2007) explicaron el mecanismo de cómo se puede adsorber el 1-hexino sobre partículas de Pd. Determinaron que se requiere una mayor cantidad de átomos de Pd en la superficie para que los alquinos se absorban de forma  $\pi$  o  $\sigma$  estos alquinos adsorbidos son los precursores de la formación de alquenos. El 1-hexino adsorbido de forma plana puede ocupar hasta cinco átomos de Pd con un diámetro de van der Waals de 0,32 nm. Mientras que otros hexinos como el etilidino se adsorben perpendicularmente, este alquino puede generar un intermediario que conduce a la formación del alcano, este último intermediario ocupa el espacio mínimo en la superficie de Pd como se muestra en el **Esquema 9.4**.



**Esquema 9.4.** Adsorción plana y perpendicular del 1-Hexino.(Semagina et al., 2007).

Estos estudios teóricos explicarían como el diámetro molecular de alquinos terminales con mayor cadena carbonosa pueden aislar centros activos de Pd, disminuyendo su actividad catalítica, como se observó al comparar la velocidad de hidrogenación de 1-Heptino en comparación con el 1-Pentino. Adicionalmente, este estudio teórico podría explicar la mayor

selectividad hacia la producción de alquenos y la mejor actividad de hidrogenación cuando hay partículas más pequeñas. En el caso de los catalizadores evaluados observamos que la selectividad no está directamente relacionada con el tamaño de partícula, sino al tipo de acidez que presenta cada catalizador.

### 9.2.2. Hidrogenación de 1-Pentino con Monometálicos de Ag y Ni

En las **Figuras 9.5** y **9.6** se presentan los resultados de conversión total (X) de 1-pentino y selectividad (S) a 1-penteno en función del tiempo, para los catalizadores monometálicos de Ag/S y Ni/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) respectivamente. En la **Figura 9.5 (a)** de hidrogenación de 1-Pentino empleando catalizadores de Ag/S se observa conversión total para los catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, mientras que Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 presentan conversiones bajas a tiempos prolongados, similares entre sí. En cuanto a la selectividad al 1-Pentino que se muestran en la **Figura 9.5 (b)**, los catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentaron selectividades de alrededor 94 %, mayor a la obtenida usando el catalizador comercial de Lindlar. En el caso de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 se observaron los valores de selectividad similares al catalizador comercial del Lindlar (90%).

En cuanto a la hidrogenación de 1-Pentino con los catalizadores de Ni/S, en la **Figura 9.6 (a)** se evidenció bajas conversiones para todos los catalizadores evaluados: menores al 30%. En cuanto a la selectividad al 1-Penteno, en la **Figura 9.6 (b)** se observa que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentó en todo momento la mejor selectividad: del 90 %. Mientras que los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CaCO<sub>3</sub> y Ni/RX3 presentaron una selectividad muy baja indicando procesos de sobrehidrogenación del 1-penteno a n-pentano.

En la **Tabla 9.3** se observan los valores de selectividad para la reacción de hidrogenación de 1-Pentino para los catalizadores de Ag/S en condiciones de iso-conversión (X= 17 %), además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  para todos los catalizadores durante la hidrogenación de 1-Pentino. El siguiente orden de velocidad de reacción inicial fue observado: Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ag/RX3 >> Ag/CaCO<sub>3</sub>. De acuerdo a estos resultados es evidente el buen sinergismo presentado entre las especies de Ag con los soportes basados en alúmina y alúmina modificada con magnesio. Además, se observó muy buena selectividad del Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incluso mayor que el catalizador comercial y los catalizadores monometálicos

de Pd discutidos anteriormente. Por otro lado, en el caso de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 mostraron una actividad muy baja con una selectividad de alrededor de 90%.

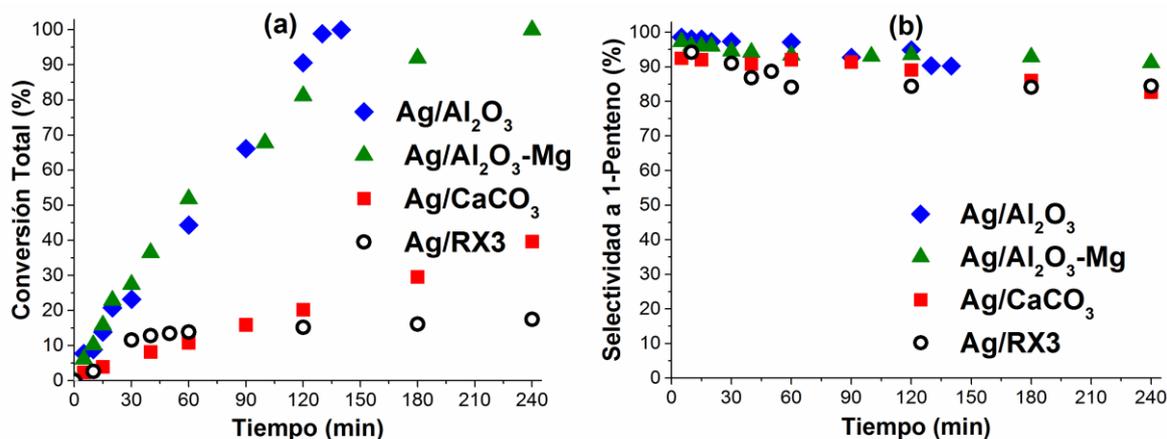


Figura 9.5. (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Ag/CaCO<sub>3</sub> (■) y Ag/RX3 (○).

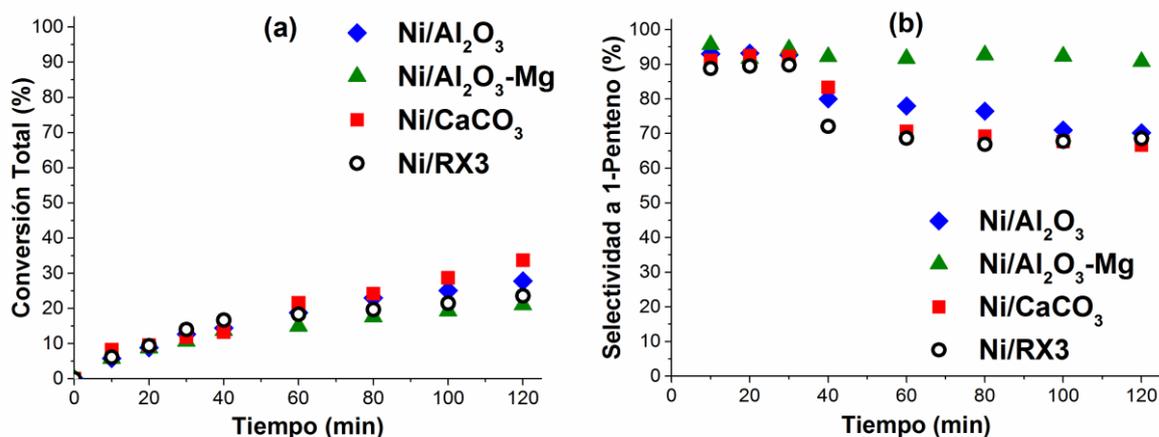


Figura 9.6. (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Ni/CaCO<sub>3</sub> (■) y Ni/RX3 (○).

En la **Tabla 9.3** se observan los valores de selectividad para la reacción de hidrogenación de 1-Pentino para los catalizadores de Ni/S, en condiciones de iso-conversión ( $X^* = 30\%$ ), además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  para todos los catalizadores evaluados en la hidrogenación de 1-Pentino. Para la hidrogenación de 1-Pentino puro con catalizadores de Ni/S se encuentra el siguiente orden de velocidad de reacción inicial: Ni/RX3 > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ni/CaCO<sub>3</sub>.

**Tabla 9.3.** Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores de Ag y Ni.

Catalizador	Reactivo	T (min)	X (%)	S (%)	$r^0$ (mol g <sub>Metal</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-Pentino	140	99,9	94	17,6
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1-Pentino	240	99,9	93	19,1
Ag/CaCO <sub>3</sub>	1-Pentino	240	40	89	4,5
Ag/RX3	1-Pentino	240	17	84	15,4
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-Pentino	120	28	70	10,9
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1-Pentino	120	21	90	9,8
Ni/CaCO <sub>3</sub>	1-Pentino	120	34	66	9,2
Ni/RX3	1-Pentino	120	24	68	11,2
Lindlar	1-Pentino	25	99,9	89	36,0

De los resultados de actividad se observa que a pesar de la mayor carga de Ni impregnada 4%<sup>m/m</sup> la actividad es baja, presentando bajos porcentajes de conversión a tiempos más prolongados de reacción y baja selectividad en los catalizadores con excepción de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg que mostró una selectividad similar a la del catalizador de Lindlar.

### 9.2.2.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Físicoquímicas de Monometálicos de Ag y Ni: Efecto de Sitios Activos, Carga y Tamaño de Partículas

A partir de los resultados observados previamente se encontraron varias diferencias en cuanto a la actividad catalítica si variamos la fase activa impregnada en este caso monometálicos de Ag y Ni comparado con monometálicos de Pd. Los catalizadores de Ag/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) mostraron mayor actividad en comparación con los catalizadores de Ni/S. Las propiedades físicoquímicas de los catalizadores de Ag/S muestran que estos poseen principalmente Ag<sup>0</sup> o Ag<sup>1+</sup> d<sup>10</sup>, superficialmente que promoverían la adsorción disociativa del hidrógeno, indicando que se puede generar el proceso de hidrogenación sobre estas especies. Reportes bibliográficos y el empleo de especies de Ag como promotores muestran que las partículas de Ag presentan una menor reactividad hacia la disociación del H<sub>2</sub> (Mohammad et al., 2007; Montoya et al., 2006). La disociación del H<sub>2</sub> sobre los sitios Ag<sup>0</sup> o Ag<sup>+</sup> presenta grandes barreras de activación incluso a baja coordinación superficial de sitios, por consiguiente varios autores han propuesto mecanismos diferentes a la tradicional adsorción disociativa del H<sub>2</sub> (Vilé et al., 2013). A partir de esto varios catalizadores de Ag/SiO<sub>2</sub> (Oakton et al., 2014), Ag/TiO<sub>2</sub>

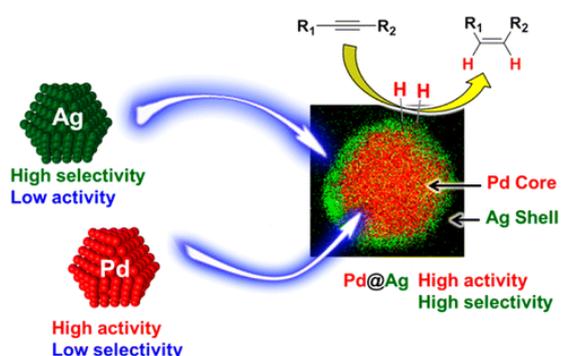
(Sárkány & Révay, 2003) u otros han sido empleados para la hidrogenación selectiva de alquinos dado los mejores resultados en selectividad que ofrecen estos catalizadores. En este contexto los catalizadores evaluados  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , mostraron una conversión total de 1-Pentino con altas selectividades, con tiempos más prolongados de reacción, en comparación con el catalizador comercial de Lindlar. Estos resultados indican un gran efecto sinérgico entre las partículas de Ag con los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ .

Según los resultados de XPS (**Cap. 7**) de estos catalizadores se encontró además la presencia de sitios electrodeficientes  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ), que favorecerían por un lado la adsorción del alquino con la posterior desorción del alqueno, justificando de esta manera la elevada selectividad encontrada para los catalizadores  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ . Por otro lado, en el caso de los catalizadores  $\text{Ag}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ag}/\text{RX3}$  mostraron una muy baja velocidad de hidrogenación del 1-Pentino, con una selectividad de alrededor de 90%. Para estos catalizadores por XPS se encontró una única especie activa a nivel superficial:  $\text{Ag}^0$  o  $\text{Ag}^+$ ,  $d^{10}$  que promovería fundamentalmente la adsorción disociativa del hidrógeno y también en menor medida la adsorción preferencial del alquino y posterior desorción del alqueno, originando baja velocidad de hidrogenación del alquino y la elevada selectividad encontrada. Los resultados obtenidos utilizando catalizadores monometálicos de plata de baja carga, son de gran interés debido a la menor velocidad de hidrogenación de alquinos puros de longitud de cadena intermedia, como el 1-Pentino, sobre esta fase activa, con una elevada selectividad. Lo que sugiere que pueden utilizarse estos catalizadores en la obtención selectiva de alquenos a partir de hidrogenación de alquinos puros.

Como se observa en la **Tabla 7.9, Capítulo 7** en el cual se estimó el tamaño de partícula mediante análisis DRX mediante la ecuación de Debye-Scherrer de los catalizadores de Ag/S. Se evidenció tamaños de partículas de 2,4 y 3,6 nm para los catalizadores de  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  respectivamente; estos tamaños son bastante más pequeños que los medidos sobre  $\text{Ag}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ag}/\text{RX3}$ , que fueron de cerca de 17,6 nm. Esto sugiere que tamaños pequeños de partículas también favorecen la hidrogenación selectiva de 1-Pentino sobre los catalizadores de Ag evaluados. Vile y col (Vilé et al., 2013) estudiaron la hidrogenación parcial de propino hacia propeno empleando nanopartículas de Ag soportadas, con un tamaño de partícula variable entre 2–20 nm. Los autores observaron una buena producción de olefinas sobre los catalizadores (hasta 93% de selectividad), con valores altos de conversión de alquino. Se encontró la mayor actividad sobre partículas de Ag de aproximadamente 4,5 nm. En base a

esto, estudiaron nuevos mecanismos de hidrogenación sobre superficies metálicas más allá de la clásica adsorción disociativa de  $H_2$  propuesta por Horiuti y Polanyi.

En cuanto a los resultados de selectividad es importante resaltar que se encontraron valores altos  $\approx 94\%$  para los catalizadores  $Ag/Al_2O_3$  y  $Ag/Al_2O_3-Mg$  a condiciones suaves de presión y temperatura. Los resultados concuerdan con el comportamiento obtenido para las especies de Ag en la literatura. Los reportes bibliográficos muestran principalmente el empleo de especies de Ag en los catalizadores como un promotor o un segundo metal, por lo general que disminuye la actividad y promueve la selectividad de las especies de Pd (Insorn & Kitiyanan, 2015; Lee et al., 2011; Mitsudome et al., 2016; Pei et al., 2015). Las razones de la mayor selectividad al menos obtenida sobre catalizadores bimetalicos Pd-Ag en las reacciones de hidrogenación, incluyen la deposición preferencial de Ag en los sitios de Pd de baja coordinación y una mayor modificación electrónica de Pd por Ag debido a las interacciones íntimas de Pd-Ag. Takato Mitsudome y col. (Mitsudome et al., 2016) sintetizaron el catalizador nanométrico no soportado Core-Pd/Shell-Ag (Pd@Ag) para la semihidrogenación altamente selectiva de alquinos. Como se evidencia en el **Esquema 9.5** el efecto asociativo entre las especies de Ag y Pd disminuyen un poco la actividad catalítica del Pd pero simultáneamente las especies de Ag suprimen eficientemente la sobrehidrogenación del alqueno.



**Esquema 9.5.** Catalizador CoreShell Pd@Ag (Mitsudome et al., 2016).

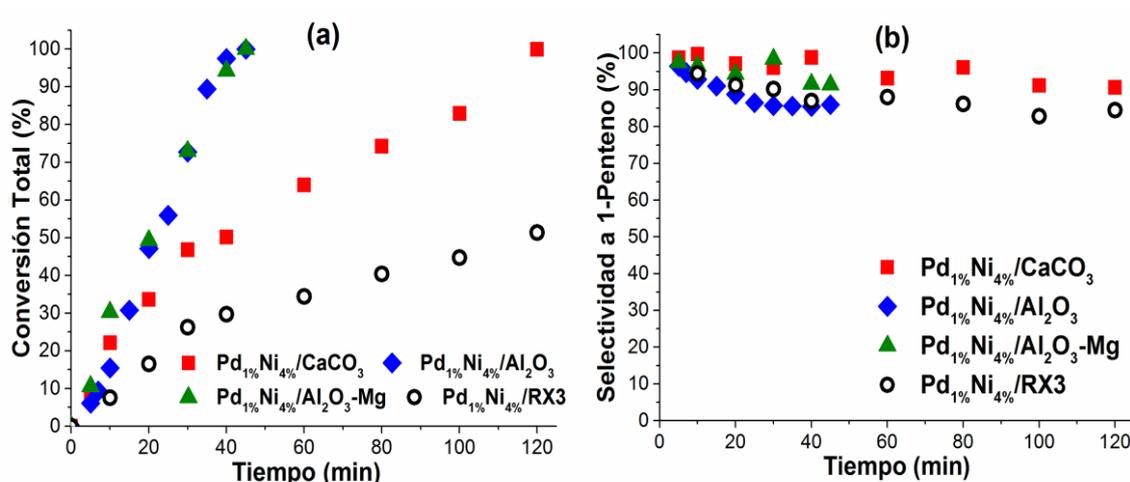
Los resultados de actividad de los catalizadores de Ni/S, mostraron la performance más baja en comparación con los demás monometálicos de Pd o de Ag evaluados. Se observó un valor de velocidad inicial de hidrogenación de 1-Pentino muy similar para todos los catalizadores de Ni evaluados,  $r^0 \approx 10 \text{ mol g}_{Ni}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Al correlacionar las propiedades fisicoquímicas presentes en nuestros catalizadores observamos mediante el análisis de XPS que todos los materiales presentan una mayor proporción especies de  $Ni^{2+}$  en la superficie, estas especies serían las

causantes de la baja actividad presente en la hidrogenación de 1-Pentino. La elevada selectividad de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg podría estar relacionada a la presencia de dos especies Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>n+</sup> (según lo encontrado por XPS en **Cap. 7**) que favorecerían adsorción disociativa del hidrógeno sobre Ni<sup>0</sup>, y la adsorción del alquino sobre Ni<sup>n+</sup>, aunque no pueden descartarse efectos del soporte (sitios ácidos débiles de Lewis) que favorecerían la adsorción superficial del alquino y la desorción del alqueno. El efecto de la mayor cantidad de carga metálica impregnada y las especies de cloro residual pueden tener un efecto significativo en la actividad.

Los análisis DRX permitieron estimar tamaños de partículas entre 8-14 nm (**Tabla 7.9**), los tamaños de partícula mayores podrían ser indicativo de procesos de sinterización y aglomeración de partículas de Ni, lo que podría también afectar la reactividad de estos catalizadores. Debido al tamaño más grande de partículas de Ni, y por ser este metal más refractario a la reducción, se observó que con el pretratamiento con hidrógeno sobre los catalizadores Ni/S, más intensivo realizado a 673 K no se obtuvo considerable cantidad superficial de Ni<sup>0</sup>, necesaria para la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>. Es necesario evaluar diferentes condiciones de reacción, relación sustrato/metal, presión, temperatura de reducción entre otros, importantes para observar el efecto ocasionado en la actividad catalítica de los catalizadores de Ni. En estudios realizados previamente con catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maccarrone et al., 2012) se encontraron resultados similares y mayores porcentajes de conversión en la reacción de hidrogenación de 1-Heptino, en este estudio se evaluó la influencia de las diferentes variables como presión parcial de hidrógeno, concentración inicial de 1-Heptino y temperatura de reacción en la velocidad de reacción. Para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtuvieron órdenes de reacción de 1,3 en hidrógeno y -0,22 en 1-Heptino y una energía de activación aparente de 24 KJ mol<sup>-1</sup>. Mientras que para el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtuvieron órdenes de reacción de -2,6 y -1,5 en hidrógeno y 1-Heptino, respectivamente, con una energía de activación aparente de 18 KJ mol<sup>-1</sup>. En este trabajo los autores observaron que la baja velocidad de hidrogenación de alquinos sobre catalizadores de níquel es debido a que, especialmente a bajas P<sub>H2</sub>, la etapa limitante es la adsorción disociativa del hidrógeno sobre sitios Ni<sup>0</sup> (Maccarrone et al., 2012). En nuestros catalizadores, al haber detectado por XPS muy baja o nula concentración superficial de Ni<sup>0</sup>, esto justificaría la menor velocidad de reacción sobre los catalizadores Ni/S. Mientras que la mayor selectividad obtenida sobre el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg podría haber estado favorecida por la presencia de dos sitios superficiales Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>n+</sup>, de pequeño tamaño de partículas (≅ 8nm).

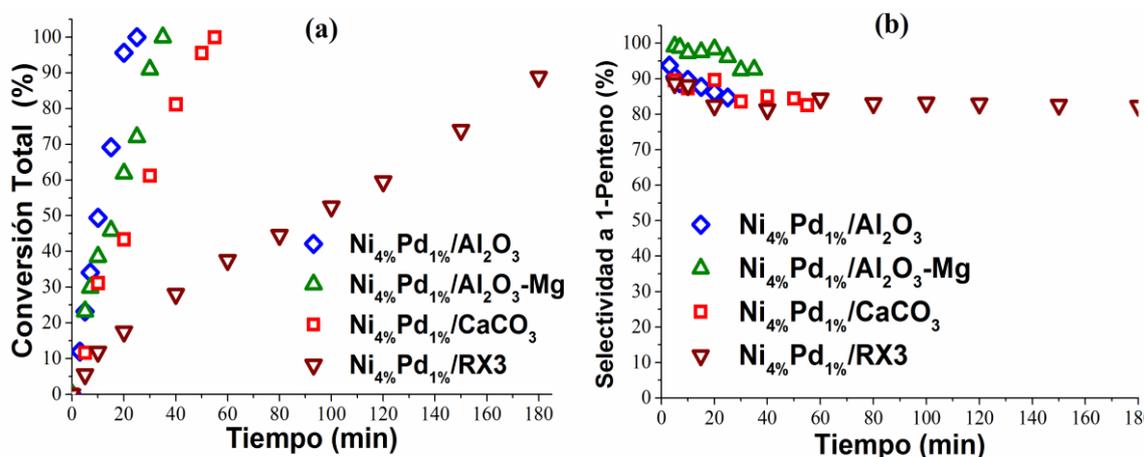
### 9.2.3. Hidrogenación de 1-Pentino con Catalizadores Bimetálicos de Pd y Ni: Efecto del Orden de Impregnación

En las **Figuras 9.7** y **9.8** se observan los resultados de conversión total (X) de 1-Pentino y selectividad (S) a 1-Pentino en función del tiempo, para los catalizadores bimetalicos de Pd y Ni sintetizados con diferente orden de impregnación Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S y Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3, respectivamente). En la **Figura 9.7 (a)** de la hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S, se contempla una conversión total de 1-Pentino a tiempos relativamente cortos para los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, mientras que Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> presenta conversión total a tiempo prolongado. El catalizador de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3 posee la conversión total a 1-Pentino más baja en comparación con todos los catalizadores evaluados. Al comparar las conversiones de 1-Pentino obtenidas con catalizadores bimetalicos Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S con los catalizadores monometálicos de Pd/S (**Figura 9.4 (a)**), se observan conversiones totales a menor tiempo en estos catalizadores con respecto a los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S. Este comportamiento puede ser ocasionado por las especies de Ni depositadas en la segunda impregnación que quedarían obstruyendo sitios activos del Pd. Los resultados de selectividad hacia la producción de 1-pentino se observan en la **Figura 9.7 (b)**, se evidencia una marcada disminución de la selectividad en los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3 manteniéndose constante a lo largo de la reacción hasta una selectividad del 85 %. Para los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> se obtuvieron selectividades más altas hacia la producción de 1-pentino cercana al 92. Si comparamos los resultados de selectividad del catalizador comercial de Lindlar, que fue del 89 % se observa que los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3 poseen selectividades muy parecidas a las del catalizador de Lindlar, (85 %). Mientras que el catalizador de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3 posee mayor selectividad en comparación con el catalizador monometálico Pd-s/RX3. Los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> presentan selectividades superiores a las del catalizador comercial Lindlar y similares a los valores que presentan los catalizadores monometálicos de Pd, siendo el más selectivo al producto deseado Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> con 98%.



**Figura 9.7.** (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> (■) y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3(●).

En la **Figura 9.8** se presentan los resultados de conversión total (X) de 1-pentino y selectividad (S) a 1-pentino en función del tiempo, para los catalizadores bimetalicos Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S. Durante la hidrogenación de 1-pentino (**Figura 9.8 (a)**) se puede observar el siguiente orden de conversión total de 1-pentino Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub> >> Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3. Para estos catalizadores en donde primero se impregno Ni y posteriormente Pd se obtuvo conversiones totales a bajos tiempos de reacción para todos los catalizadores con excepción del catalizador Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3, X=89% a 180 min. El comportamiento catalítico durante la conversión de 1-Pentino en los catalizadores Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S es muy similar al comportamiento observado en los catalizadores monometálicos de Pd convirtiendo el 1-Pentino a tiempos bajos de reacción. Los resultados de selectividad hacia la producción de 1-pentino se observan en la **Figura 9.8 (b)**, se evidencian menores valores de selectividad en Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub> y Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3 de alrededor del 84 % en comparación Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg el cual obtiene un valor de 93.



**Figura 9.8.** (a) Conversión Total de 1-Pentino (%) y (b) Selectividad a 1-Pentino (%) en función del tiempo (min) para Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (△), Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub> (□), Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3 (▽) y Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3 (●).

Si comparamos los resultados de selectividad con el catalizador comercial de Lindlar y los catalizadores monometálicos de Pd, se evidencia que el catalizador de Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presenta una selectividad menor a los catalizadores monometálicos de Pd y muy parecida al catalizador de Lindlar, (85 %). Mientras que el catalizador de Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg posee un valor de selectividad similar a los catalizadores monometálicos de Pd  $\geq 93$  %. Los catalizadores Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub> y Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3 presentan selectividades de alrededor del 85 % superiores a las obtenidas con los catalizadores monometálicos de Pd, lo que indica un aumento de la selectividad por las presencia del Ni en estos catalizadores.

En la **Tabla 9.4** se observan los valores de selectividad para la reacción de hidrogenación de 1-pentino en condiciones de iso-conversión, además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  y TOF para todos los catalizadores evaluados. Para la hidrogenación de 1-pentino puro, se encuentra el siguiente orden de velocidad de reacción inicial:

- Catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S: Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\geq$  Lindlar > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3.
- Catalizadores de Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S: Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub>  $\geq$  Lindlar > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3.

**Tabla 9.4.** Resultados catalíticos de hidrogenación de 1-Pentino con catalizadores bimetalicos.

Catalizador	Reactivo	t (min)	X (%)	S (%)	$r^0$ (mol gPd <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-Pentino	45	99,9	85	36,4	1,2
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	1-Pentino	45	99,9	92	46,6	1,8
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	1-Pentino	120	99,9	98	16,9	1,8
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3</b>	1-Pentino	120	51,4	86	8,8	0,8
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-Pentino	25	99,9	85	60,4	1,6
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	1-Pentino	35	99,9	93	63,9	2,0
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	1-Pentino	55	99,9	85	36,3	2,9
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3</b>	1-Pentino	180	89	83	14,5	0,9
<b>Lindlar</b>	1-Pentino	25	99,9	89	36,0	15,31

Estos resultados muestran una buena actividad en los catalizadores evaluados, además se observan diferencias en cuanto al orden de impregnación. En la hidrogenación del 1-Pentino se observó valores de  $r^0$  mayores para los catalizadores bimetalicos Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S en comparación con los bimetalicos Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S. Con base a la actividad y selectividad, los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> y Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mostraron la mejor performance similar a los catalizadores monometalicos de Pd y mayor a la obtenida por el catalizador comercial.

Al comparar los valores de TOF se evidencian valores un poco mayores en Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S  $\approx 2,3 \text{ min}^{-1}$  en comparación con en los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S  $\approx 1,7 \text{ min}^{-1}$ .

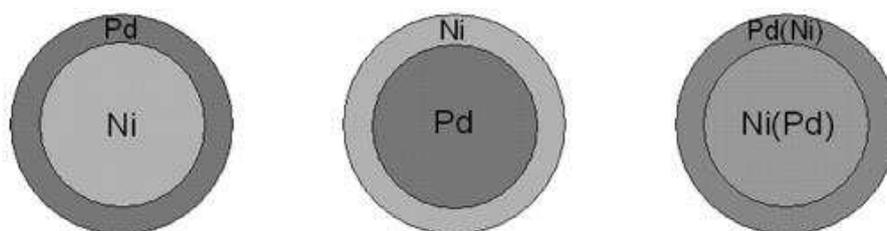
### 9.2.3.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Físicoquímicas de Bimetalicos de Pd y Ni: Efecto del Orden de Impregnación

Como lo muestran algunos reportes (De et al., 2016) la comprensión de los orígenes de las nuevas propiedades catalíticas de las superficies bimetalicas ha ganado un considerable interés. Se pueden considerar dos factores críticos. Primero, la formación de enlaces metal-metal puede cambiar el entorno electrónico de la superficie del catalizador. En segundo lugar, la geometría de la estructura bimetalica es típicamente diferente de la de los metales originales (por ejemplo,

las longitudes promedio de unión metal-metal cambian, lo que resulta en el efecto de deformación que puede modificar la estructura electrónica del metal a través de cambios en la superposición orbital). Como se discutió previamente, el cambio en el orden de impregnación en la síntesis de los bimetálicos evaluados ocasiona cambios fisicoquímicos en cuanto a especies activas superficiales, tamaño de partículas, acidez superficial, entre otras. Como se evidencia en la **Tabla 8.1, Capítulo 8**, los catalizadores bimetálicos  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  poseen mayor contenido de Pd indicando menor lixiviación durante el proceso de síntesis en comparación con los bimetálicos  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$ . Los catalizadores de  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  presentaron los menores tamaños de partículas y mayor dispersión metálica (**Tabla 8.4**) lo que podría ser responsable en gran medida de la buena performance en la hidrogenación del 1-Pentino. En la **Tabla 9.1** se observa que para los bimetálicos  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$  tanto los valores de velocidad inicial y TOF son mayores con respecto a los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$ . Es importante destacar que los catalizadores que presentaron los mayores valores de  $r^0$  y TOF son los compuestos bimetálicos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ . Como se determinó en el **Capítulo 8**, estos catalizadores ( $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tienen tamaños de partículas más bajos y mayor porcentaje de dispersión. Los resultados sugieren que, en principio, los valores de  $r^0$  y TOF varían con respecto al tamaño de partícula y el tipo de soporte empleado. Los resultados obtenidos muestran un comportamiento similar a los reportados por Lederhos y col, (Maccarrone et al., 2012) desarrollaron catalizadores mono y bimetálicos de baja carga de Pd-Ni y W-Pd soportados sobre alúmina para la hidrogenación selectiva de 3-hexino. Los valores TOF indicaron mayor actividad para los catalizadores bimetálicos  $\text{W-Pd} \cong \text{Pd-Ni} > \text{Pd}$  en comparación con los monometálicos. Adicionalmente los valores de TOF fueron útiles para predecir posibles cambios en la naturaleza de los sitios activos debido a las interacciones de Ni o W con Pd.

Por otro lado, la presencia de diferentes especies  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pd}^{\delta+}$ ,  $\text{Pd}^{n+}$  y  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{\delta+}$ ,  $\text{Ni}^{n+}$  indicarían diferentes interacciones electrónicas afectando las propiedades electrónicas del Pd y Ni. Adicionalmente, la influencia de cada soporte ayuda al sinergismo entre sí. Todo lo anterior, tiene una relación directa con los fenómenos de adsorción-desorción de los sustratos y productos. Como se discutió previamente con el análisis XPS y TPR- $\text{H}_2$  los catalizadores mostraron diferentes propiedades electrónicas. En la **Tabla 8.6 (Capítulo 8)**, se determina que los catalizadores evaluados poseen diferentes proporciones de especies de Pd superficial, obteniéndose mayores porcentajes de especies de  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pd}^{\delta+}$  y  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{\delta+}$  superficial. Lo que indica, influencia electrónica tipo aleaciones o core-shell en los catalizadores bimetálicos

sintetizados. En este contexto, los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  con mayores  $r^0$  indicarían una mayor capacidad para realizar la adsorción disociativa de  $\text{H}_2$  sobre su superficie y estarían favorecidas la adsorción del alquino y posterior desorción del alqueno. Por el orden de impregnación de estos bimetálicos: inicialmente Ni y posteriormente el Pd, sugiere un efecto decorativo o core shell de las especies de Pd sobre las partículas de Ni (Betti et al., 2012; Lederhos et al., 2010; Son et al., 2004). Mientras que en el caso de los catalizadores de  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$  se sugiere un efecto decorativo o core shell de las especies de Ni sobre las partículas de Pd. Este efecto muestra la diferencia marcada en cuanto a la conversión de 1-Pentino siendo las mayores en  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  en comparación con  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$ . En el **Esquema 9.6** se observa la disposición de las partículas bimetálicas propuestas cuando se realizan impregnaciones consecutivas en diferente orden (Huynh et al., 2019; Son et al., 2004).



**Esquema 9.6.** Modelos de estructuras de nanopartículas bimetálicas Pd-Ni (Son et al., 2004).

En cuanto a los valores de selectividad, factores como tamaño de partículas, la adsorción-desorción, orden de impregnación, acidez superficial y la interacción metal-soporte (IMS) tienen la mayor influencia en la selectividad hacia la producción del 1-pentino empleando bimetálicos soportados. En los catalizadores evaluados se observó que los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{S}$  presentan ligeramente mayores valores de selectividad en comparación con los catalizadores  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{S}$ . Esto concuerda con los valores de acidez total, siendo los valores de  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{S}$  menores en comparación con  $\text{Ni}_{(4\%)}\text{-Pd}_{(1\%)}/\text{S}$  (**Tabla 8.3**). Estos resultados sugieren una interacción más débil del 1-Pentino  $\sigma$  o  $\pi$ -absorbido sobre la superficie de las partículas de Ni-Pd en los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{S}$ , permitiendo una desorción más fácil del 1-pentino. Los catalizadores  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Pd}_{(1\%)}\text{-Ni}_{(4\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  presentaron las mayores selectividades: 98 y 92%, respectivamente, indicando la importancia de la acidez débil y la menor acidez total en los catalizadores para favorecer el aumento de la selectividad. Por consiguiente, el efecto del soporte por efecto de retrodonación o electrotransferencia (interacción metal-soporte) también generan una influencia en las especies activas Pd y de Ni. Ruijun Hou y col. (Hou et al., 2015) estudiaron el efecto de los soportes en catalizadores bimetálicos Pd-Ni para la hidrogenación de 1,3-butadieno. En este trabajo emplearon soportes

de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, los resultados demostraron que el soporte afecta las especies bimetalicas de Pd-Ni principalmente en la selectividad de la reacción mostrando los mejores resultados para PdNi/SiO<sub>2</sub> y PdNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con los demás soportes evaluados que promueven mayor sobre-hidrogenación de 1-buteno. Las diferencias en la performance de cada soporte está relacionada con la interacción metal-soporte (IMS).

En este contexto, los catalizadores bimetalicos soportados preparados sobre el soporte modificado, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, presentaron el mejor sinergismo en cuanto a los procesos de selectividad.

Los resultados obtenidos anteriormente sugieren diferencias en los resultados atribuidos a las propiedades fisicoquímicas encontradas en los catalizadores bimetalicos de Pd, Ni y en el orden de impregnación, descritas en el **Capítulo 8**. Principalmente las diferencias en los resultados catalíticos están relacionadas con las propiedades geométricas, electrónicas de las especies de Pd y Ni afectadas por el orden de impregnación y adicionalmente, la contribución generada por los efectos de interacción metal-soporte (IMS) en los catalizadores evaluados. Los resultados muestran un buen sinergismo entre las nanopartículas de Pd y Ni con sus respectivos soportes, lo que permitió un buen desarrollo catalítico sobre los centros metálicos tanto de Ni como de Pd.

### 9.3. Referencias Bibliográficas

- Al-Herz, M., Simmons, M. J. H., & Wood, J. 2012. Selective Hydrogenation of 1-Heptyne in a Mini Trickle Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26): 8815-8825.
- Betti, C., Badano, J., Maccarrone, M. J., Mazzieri, V., Vera, C., & Quiroga, M. 2012. Effect of the sequence of impregnation on the activity and sulfur resistance of Pt-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts for the selective hydrogenation of styrene. *Applied Catalysis A: General*, 435-436: 181-186.
- Canning, A. S., Jackson, S. D., Monaghan, A., & Wright, T. 2006. C-5 alkene hydrogenation: Effect of competitive reactions on activity and selectivity. *Catalysis Today*, 116(1): 22-29.
- De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. 2016. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, 9(11): 3314-3347.
- Delgado, J. A., Benkirane, O., Claver, C., Curulla-Ferré, D., & Godard, C. 2017. Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches. *Dalton Transactions*, 46(37): 12381-12403.
- García, P. E., Lynch, A. S., Monaghan, A., & Jackson, S. D. 2011. Using modifiers to specify stereochemistry and enhance selectivity and activity in palladium-catalysed, liquid phase hydrogenation of alkynes. *Catalysis Today*, 164(1): 548-551.
- Hou, R., Porosoff, M. D., Chen, J. G., & Wang, T. 2015. Effect of oxide supports on Pd-Ni bimetallic catalysts for 1,3-butadiene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 490: 17-23.

- Howeizi, J., Taghvaei-Ganjali, S., Malekzadeh, M., Motiee, F., & Sahebdehfar, S. 2019. Effect of preparation parameters on properties and performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in saturation of olefins. *Research on Chemical Intermediates*, 45(5): 3165-3181.
- Huynh, T.-T., Tsai, M.-C., Pan, C.-J., Su, W.-N., Chan, T.-S., Lee, J.-F., & Hwang, B.-J. 2019. Synergetic electrocatalytic activities towards hydrogen peroxide: Understanding the ordered structure of PdNi bimetallic nanocatalysts. *Electrochemistry Communications*, 101: 93-98.
- Insorn, P., & Kitiyanan, B. 2015. Selective hydrogenation of mixed C<sub>4</sub> containing high vinyl acetylene by Mn-Pd, Ni-Pd and Ag-Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 256: 223-230.
- Jackson, S. D., Hamilton, C. A., Kelly, G. J., & de Bruin, D. 2001. The Hydrogenation of c-5 Alkynes over Palladium Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 73(1): 77-82.
- Lederhos Cecilia, B. C., Liprandi Domingo, Cagnola Edgardo, Quiroga Mónica 2017. Alkyne Selective Hydrogenation with Mono- and Bimetallic- Anchored Catalysts, New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications. In M. T. Ravanchi (Ed.), *InTech*: 15-36.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Carrara, N., Coloma-Pascual, F., Almansa, M. C., Liprandi, D., & Quiroga, M. 2013. Metal and Precursor Effect during 1-Heptyne Selective Hydrogenation Using an Activated Carbon as Support. *The Scientific World Journal*, 2013: 9.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Quiroga, M. E., L'Argentière, P. C., & Coloma-Pascual, F. 2010. Influence of ni addition to a low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-heptyne. *Química Nova*, 33: 816-820.
- Lee, J. H., Kim, S. K., Ahn, I. Y., Kim, W.-J., & Moon, S. H. 2011. Performance of Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by the selective deposition of Ag onto Pd in acetylene hydrogenation. *Catalysis Communications*, 12(13): 1251-1254.
- Liu, Y., Zhao, J., He, Y., Feng, J., Wu, T., & Li, D. 2017. Highly efficient PdAg catalyst using a reducible Mg-Ti mixed oxide for selective hydrogenation of acetylene: Role of acidic and basic sites. *Journal of Catalysis*, 348: 135-145.
- Maccarrone Juliana, Torres Gerardo, Lederhos Cecilia, Betti Carolina, Badano Juan, Quiroga Mónica, & Juan, Y. 2012. Kinetic Study of the Partial Hydrogenation of 1-Heptyne over Ni and Pd Supported on Alumina, Hydrogenation. In I. Iyad Karamé (Ed.), *Hydrogenation*.
- Maccarrone, M. J., Lederhos, C. R., Torres, G., Betti, C., Coloma-Pascual, F., Quiroga, M. E., & Yori, J. C. 2012. Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 441-442: 90-98.
- Mitsudome, T., Urayama, T., Yamazaki, K., Maehara, Y., Yamasaki, J., Gohara, K., Maeno, Z., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., & Kaneda, K. 2016. Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes. *ACS Catalysis*, 6(2): 666-670.
- Mohammad, A. B., Hwa Lim, K., Yudanov, I. V., Neyman, K. M., & Rösch, N. 2007. A computational study of H<sub>2</sub> dissociation on silver surfaces: The effect of oxygen in the added row structure of Ag(110). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(10): 1247-1254.
- Montoya, A., Schlunke, A., & Haynes, B. S. 2006. Reaction of Hydrogen with Ag(111): Binding States, Minimum Energy Paths, and Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34): 17145-17154.
- Oakton, E., Vilé, G., S. Levine, D., Zocher, E., Baudouin, D., Pérez-Ramírez, J., & Copéret, C. 2014. Silver nanoparticles supported on passivated silica: preparation and catalytic performance in alkyne semi-hydrogenation. *Dalton Transactions*, 43(40): 15138-15142.
- Pei, G. X., Liu, X. Y., Wang, A., Lee, A. F., Isaacs, M. A., Li, L., Pan, X., Yang, X., Wang, X., Tai, Z., Wilson, K., & Zhang, T. 2015. Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene. *ACS Catalysis*, 5(6): 3717-3725.
- Sárkány, A., & Révay, Z. 2003. Some features of acetylene and 1,3-butadiene hydrogenation on Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 243(2): 347-355.

- Semagina, N., Renken, A., & Kiwi-Minsker, L. 2007. Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37): 13933-13937.
- Shriver, D. F., Atkins, P. W., & Langford, C. H. 1994. *Inorganic chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Son, S. U., Jang, Y., Park, J., Na, H. B., Park, H. M., Yun, H. J., Lee, J., & Hyeon, T. 2004. Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 126(16): 5026-5027.
- Teschner, D., Révay, Z., Borsodi, J., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Milroy, D., Jackson, S. D., Torres, D., & Sautet, P. 2008. Understanding Palladium Hydrogenation Catalysts: When the Nature of the Reactive Molecule Controls the Nature of the Catalyst Active Phase. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(48): 9274-9278.
- Tew, M. W., Janousch, M., Huthwelker, T., & van Bokhoven, J. A. 2011. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 283(1): 45-54.
- Vilé, G., Baudouin, D., Remediakis, I. N., Copéret, C., López, N., & Pérez-Ramírez, J. 2013. Silver Nanoparticles for Olefin Production: New Insights into the Mechanistic Description of Propyne Hydrogenation. *ChemCatChem*, 5(12): 3750-3759.
- Yarulin, A., Yuranov, I., Cárdenas-Lizana, F., Abdulkin, P., & Kiwi-Minsker, L. 2013. Size-Effect of Pd-(Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)) Nanocatalysts on Selective Hydrogenation of Alkynols with Different Alkyl Chains. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26): 13424-13434.
- Yarulin, A. E., Crespo-Quesada, R. M., Egorova, E. V., & Kiwi-Minsker, L. L. 2012. Structure sensitivity of selective acetylene hydrogenation over the catalysts with shape-controlled palladium nanoparticles. *Kinetics and Catalysis*, 53(2): 253-261.
- Zhao, Y., Fu, G., & Zheng, N. 2017. Shaping the selectivity in heterogeneous hydrogenation by using molecular modification strategies: Experiment and theory. *Catalysis Today*, 279: 36-44.

# CAPÍTULO 10

---

## PURIFICACIÓN DE CORRIENTE OLEFÍNICA

## 10.1. Introducción

En este capítulo se discutirá todo lo referente a los resultados obtenidos en la reacción de **purificación de corriente olefínica** (mezcla alqueno/alquino): como reacción test se hidrogenaron diferentes relaciones de una mezcla de 1-penteno/1-pentino ( $C_5$ ) para la purificación de 1-penteno. En esta reacción de hidrogenación se evaluaron los sistemas catalíticos soportados monometálicos (**Capítulo 7**), bimetálicos (**Capítulo 8**) y se correlacionaron las propiedades de los materiales preparados como: la naturaleza, morfología, propiedades texturales, características ácido-base, efectos electrónicos y geométricos con los resultados catalíticos encontrados de actividad y selectividad en la mezcla reaccionante, adicionalmente se compararon los resultados con los obtenidos a partir de la reacción test hidrogenación selectiva de 1-pentino puro  $C_5$  (**Capítulo 9**). Los resultados obtenidos también se compararon con el catalizador comercial Lindlar a idénticas condiciones de trabajo.

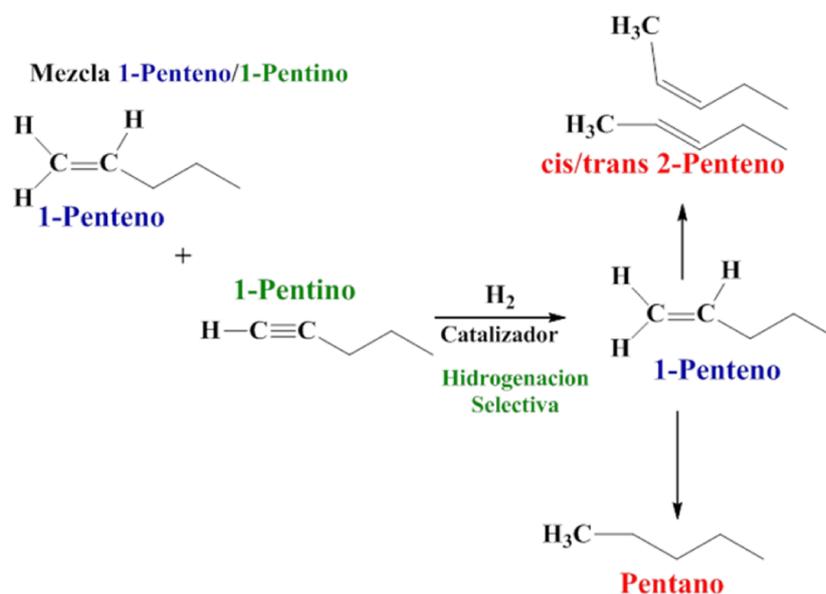
Para el estudio de la purificación de corriente olefínica  $C_5$ , los catalizadores fueron evaluados a las mismas condiciones de trabajo temperatura (303 K), Presión (150 kPa) **condiciones operativas suaves**, importantes para la industria. Estas condiciones de reacción se adoptaron teniendo en cuenta los procesos de purificación para la eliminación de alquinos y diolefinas de varias corrientes originadas en los procesos de pirólisis de los distintos cortes de petróleo (Bond, 2005) y que posteriormente pueden ser utilizados como materia prima para síntesis por ejemplo de polímeros.

Las velocidades de reacción iniciales de hidrogenación de alquinos ( $r^0$ ) fueron calculadas como la tangente a tiempo 0 de las curvas de conversión del alquino en la mezcla (alquino/alqueno) de la corriente olefínica. La velocidad de reacción inicial se calculó utilizando la **Ecuación 9.1** descrita en el **Capítulo 9**. Adicionalmente se calcularon los valores de TOF, a partir de los valores de  $r^0$  como se describió en **Capítulo 3, Sección 3.3**.

## 10.2. Purificación de Corriente Olefínica $C_5$ (1-Penteno/1-Pentino)

La hidrogenación selectiva del triple enlace ( $C\equiv C$ ) de los alquinos en presencia de una alta concentración de alquenos (dobles enlaces) es de gran importancia, y especialmente para la purificación de las corrientes olefínicas en la que se quiere enriquecer en forma selectiva el alqueno y utilizarlo como materia prima con mayor pureza; por Ejemplo: Para la producción de polímeros. Se eligió la purificación de la corriente olefínica  $C_5$  (mezcla 1-penteno/1-pentino)

como reacción modelo para observar el comportamiento de los catalizadores sintetizados y discutir las propiedades catalíticas de estos cuando se tiene una mezcla más compleja en la cual ambos sustratos son susceptibles a los procesos de hidrogenación. Además, con el objetivo de observar el efecto de la alta concentración del alqueno en la mezcla 1-penteno/1-pentino se evaluaron dos diferentes relaciones en la mezcla: 70:30 y 90:10 % v/v. La reacción de hidrogenación selectiva en la purificación de corrientes olefínicas C<sub>5</sub> (mezcla 1-penteno/1-pentino) se muestra en el **Esquemas 10.1**.



**Esquema 10.1.** Reacción de purificación de Corriente Olefínica C<sub>5</sub>.

Como se señaló anteriormente, la eliminación de las impurezas de alquino en la corrientes olefínicas (alquenos) es muy esencial para la valorización de las olefinas como materias primas. Sin embargo, se ha estudiado la hidrogenación de la mezcla acetileno/eteno en gran medida por su mayor interés comercial. Por consiguiente, se ha hecho mucho énfasis en comprender y optimizar la reacción selectiva de etino a eteno. Sin embargo, al ir a los sistemas de alquinos de mayor masa molar, hay menor información científica a pesar de su interés comercial o la demanda del alqueno derivado del alquino respectivo. En este contexto, los estudios sobre hidrogenación selectiva ofrecen una alternativa hacia la investigación sobre la reactividad de moléculas diferentes o más complejas, para las cuales se ha propuesto en menor cantidad catalizadores activos. En la bibliografía no se ha evaluado directamente la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-penteno, pero si se realizaron estudios cinéticos de las reacciones de hidrogenación de mezclas de pentinos/pentenos o alquinos puros (Canning et al., 2006; Hamilton et al., 2002; Jackson et al., 2001) encontrando, diferencias en orden de reacción y diferentes parámetros

cinéticos en las reacciones de hidrogenación de pentinos y pentenos. Otros reportes, si evidencian la evaluación de sistemas catalíticos en mezcla de mayor masa molar alquino/alqueno como: fenilacetileno/estireno (Jackson & Shaw, 1996; Murugesan et al., 2019), Mezcla C<sub>4</sub> vinil –acetileno/1,3-butadieno (Insorn & Kitiyanan, 2015) y otros (Lopez & Vargas-Fuentes, 2012; McCue et al., 2017).

Estudiar cómo se hidrogena el alquino (1-pentino) durante la purificación de 1-penteno, empleando los catalizadores sintetizados es de gran relevancia debido que se pretende correlacionar y discutir el efecto de las propiedades fisicoquímicas encontradas y tomarlas como referencia en la purificación de corrientes olefínicas.

### 10.2.1. Purificación Olefínica C<sub>5</sub> con Monometálicos de Pd.

#### I) Purificación olefínica C<sub>5</sub> para una relación (1-Penteno/1-Pentino) 70:30 % v/v:

En las **Figuras 10.1** y **10.2** se observan los resultados obtenidos en la purificación olefínica C<sub>5</sub> para una relación 70:30 % v/v (1-Penteno/1-Pentino) para los catalizadores Pd-c/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub>) y Lindlar. En estas se muestran los resultados de conversión total (X) vs selectividad (S) y concentración molar (Mol L<sup>-1</sup>) de reactivos y productos en función del tiempo, respectivamente.

Como se observa en ambas figuras, todos los catalizadores Pd-c/S fueron activos en la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 70:30 % v/v. El catalizador con conversión total a tiempos más cortos fue Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguido del catalizador comercial de Lindlar y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Mientras que el catalizador de Pd-c/CaCO<sub>3</sub> fue el que mostró la conversión total a tiempo más prolongado. En la **Figura 10.2** se evidencia una disminución progresiva a lo largo del tiempo de la concentración del 1-pentino en la mezcla 70:30% v/v, con el aumento progresivo en la concentración de 1-penteno con muy poca producción de Pentano, lo que indica que el proceso de purificación es favorable en la mayoría de los catalizadores. El catalizador que menor cantidad de Pentano produce fue Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Además, se evidencia la presencia de 2-penteno subproducto de isomerización, después de la hidrogenación total de 1-pentino. Como se muestra en la **Figura 10.1 (b)**, todos los catalizadores preparados tuvieron una buena selectividad para la purificación de 1-penteno, obteniendo valores de selectividad  $\geq 90$  %. Este comportamiento se ve reflejado en un bajo aumento de la concentración del pentano (**Figura 10.2**). Además, solo con Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó isómeros después de la conversión total

de 1-pentino. Los catalizadores evaluados Pd-c/S obtienen mejores valores de selectividad en comparación con el catalizador comercial Lindlar.

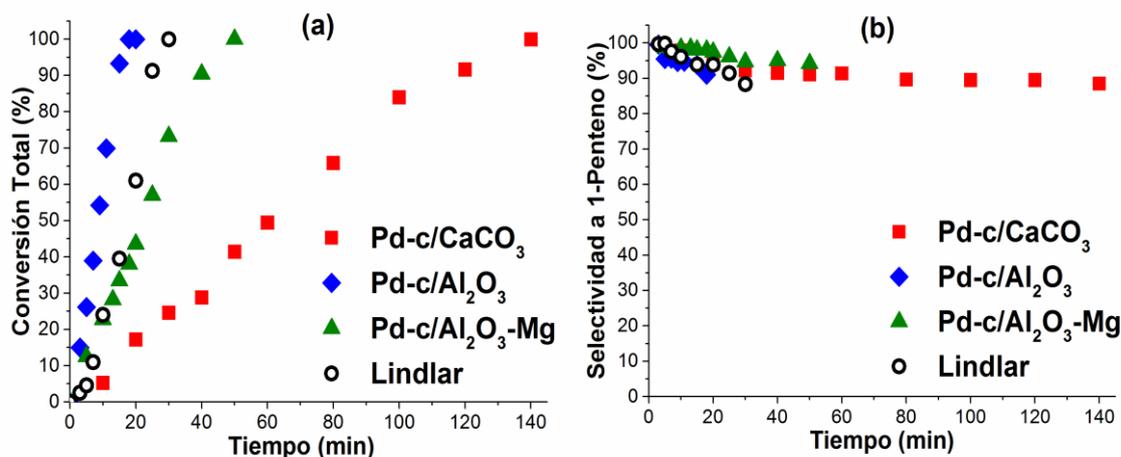


Figura 10.1. (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (70:30 %<sup>v/v</sup>), para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (♦), Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Pd-c/CaCO<sub>3</sub> (■) y Lindlar (○).

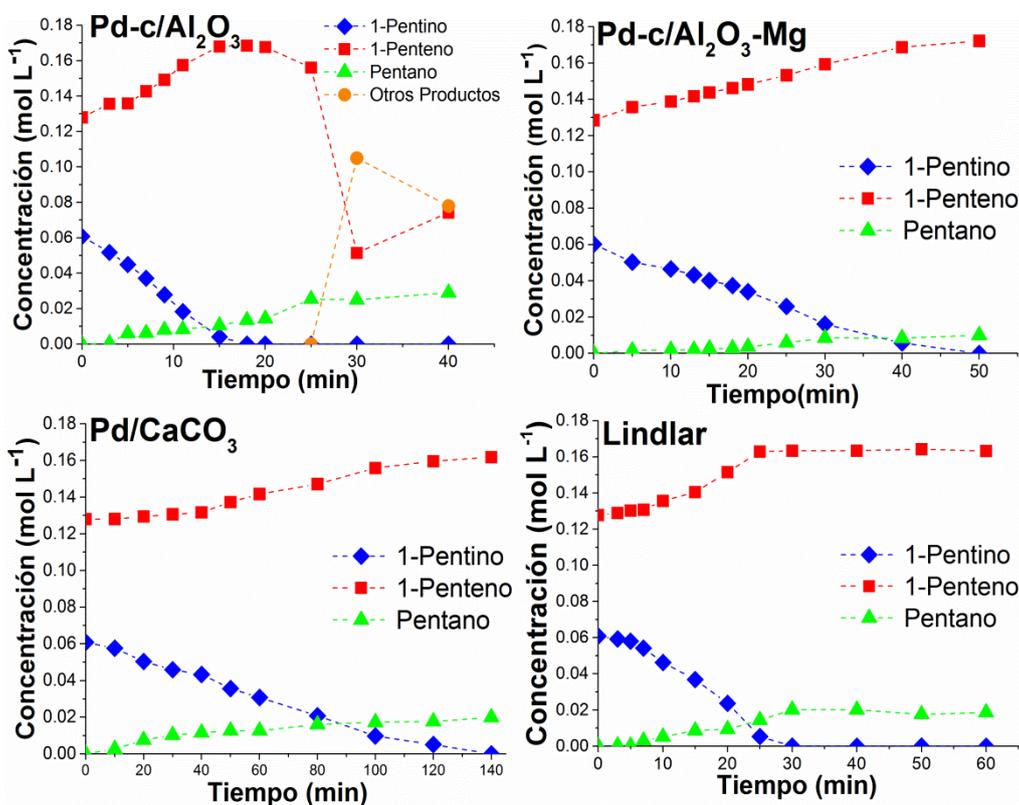
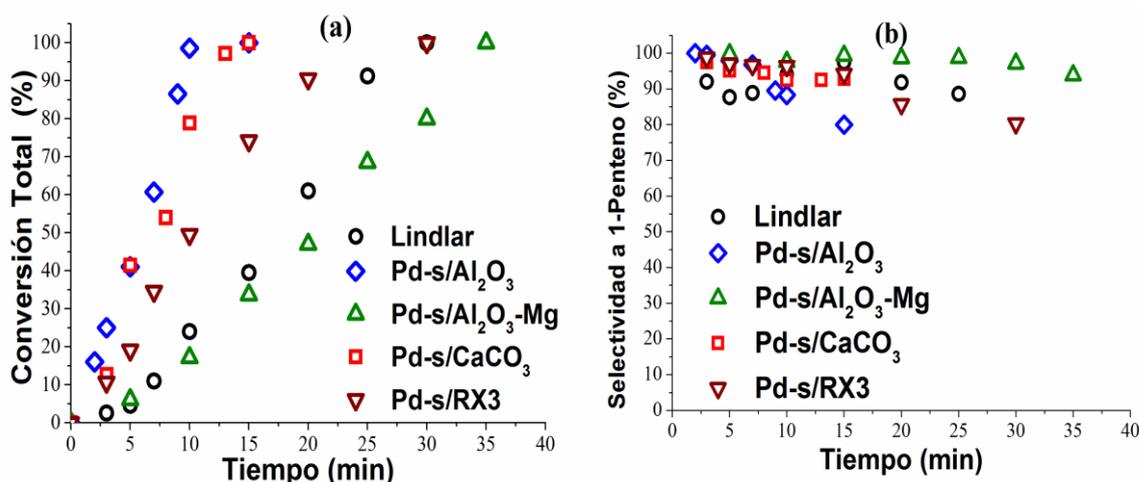


Figura 10.2. Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (70:30%<sup>v/v</sup>) con catalizadores Pd-c/S.

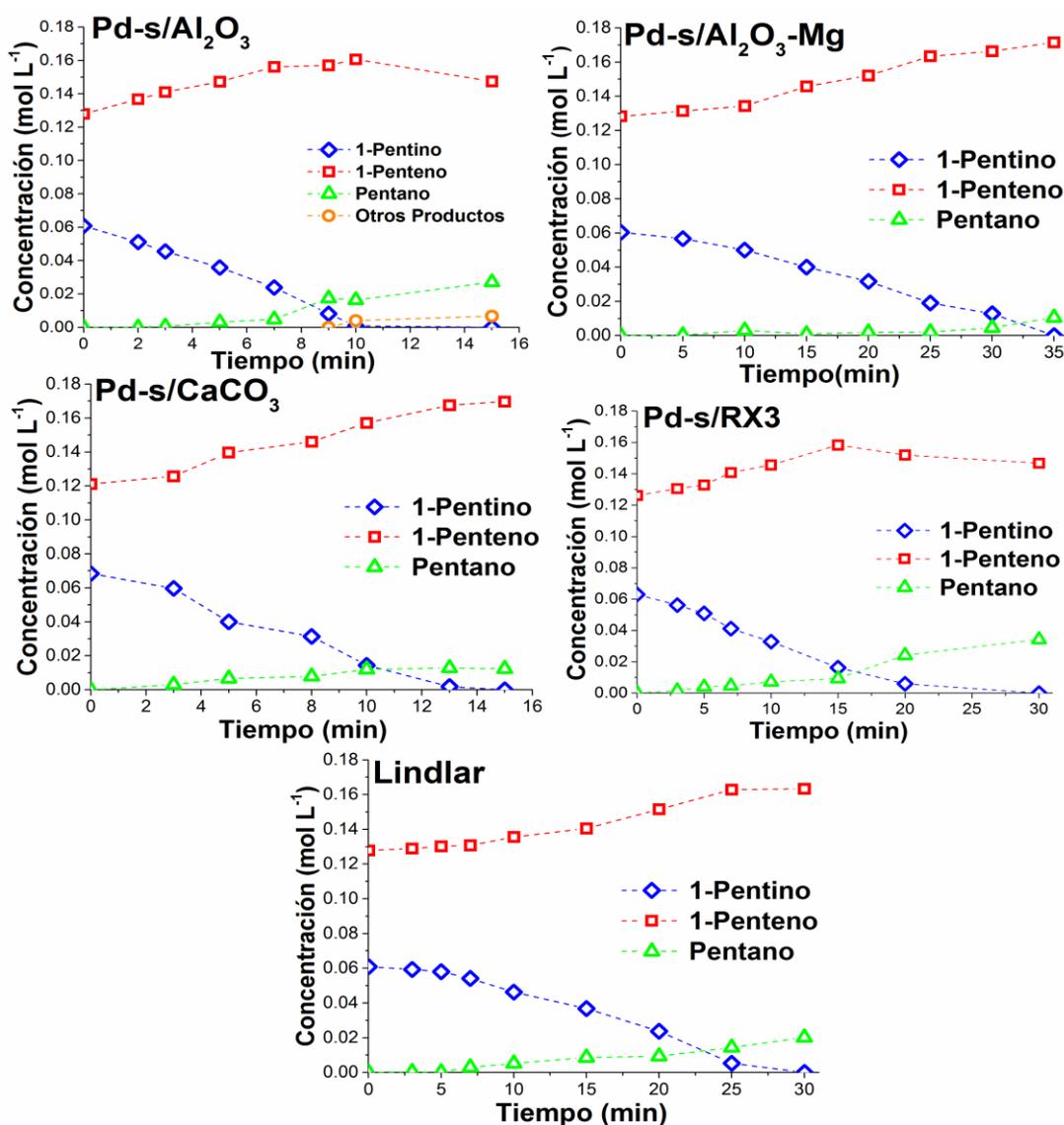
En las **Figuras 10.3 y 10.4** se muestran los resultados obtenidos en la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 70:30 %<sup>v/v</sup> para los catalizadores monometálicos de paladio preparados con la sal precursora de paladio, Pd-s/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) y Lindlar. En estas se muestran los resultados de conversión total (X), selectividad (S) y concentración molar (Mol L<sup>-1</sup>) de reactivos y productos en función del tiempo, respectivamente. Durante la hidrogenación selectiva del 1-pentino en la mezcla con los catalizadores de Pd-s/S en la **Figura 10.3 (a)**, se observa muy similar conversión total de 1-pentino a cortos tiempo entre los catalizadores evaluados. El catalizador más activo fue Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguido de Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/RX3. Mientras que el catalizador de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg fue el menos activo. En la **Figura 10.4** se observa la disminución progresiva a lo largo del tiempo de la concentración del 1-pentino con el aumento progresivo en la concentración de 1-penteno. En la **Figura 10.4** se observa que los catalizadores que favorecen la mayor formación de 1-penteno fueron Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub>. Después de la hidrogenación total de 1-pentino, sobre el catalizador Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se evidenció la presencia del subproducto de isomerización 2-penteno y sobre el catalizador Pd-s/RX3 se observa la mayor formación de alcano.



**Figura 10.3.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Penteno en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (70:30 %<sup>v/v</sup>), para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (△), Pd-s/CaCO<sub>3</sub> (□), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).

Como se muestra en la **Figura 10.3 (b)**, los catalizadores Pd-s/S tuvieron diferentes comportamientos en cuanto a la selectividad en la purificación olefínica de C<sub>5</sub>. Los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub> tuvieron la mayor selectividad hacia la producción de 1-penteno en la mezcla con valores de 94 y 93 %, respectivamente. Para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 se observó una disminución progresiva de la selectividad a lo largo de la reacción, obteniéndose

selectividades más bajas en comparación con los demás catalizadores, cercanas al 80 %. A partir de estos resultados de selectividad se puede determinar un mejor comportamiento para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub> en comparación con el catalizador comercial de Lindlar, mientras que Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 permiten mayor sobrehidrogenación en la reacción de purificación de 1-penteno. El comportamiento catalítico de los catalizadores evaluados se observa detalladamente en la **Figura 10.4** donde se presenta el cambio de concentración de la mezcla 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % v/v). Como se evidencia en todos los catalizadores de Pd-s/S, se observa la disminución marcada de la concentración de alquino de la mezcla reaccionante lo que indica la reducción mayoritaria del alquino.



**Figura 10.4.** Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % v/v) con catalizadores Pd-s/S.

Por otro lado, en la **Figura 10.4** se observa el aumento progresivo de la concentración molar de 1-penteno hasta la conversión total del alquino de la mezcla. De la misma manera, para los catalizadores de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 se observa un aumento marcado en la concentración de pentano, lo que concuerda con la menor selectividad obtenida. Adicionalmente, se destaca nuevamente la presencia de productos de isomerización (2-penteno) cuando se emplea Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la **Tabla 10.1** se tabulan los valores de la velocidad de reacción inicial y TOF para la hidrogenación selectiva de 1-pentino en la purificación olefínica C<sub>5</sub> para los catalizadores Pd-c/S y Pd-s/S. Se encontró el siguiente orden de velocidad de reacción inicial para los catalizadores evaluados a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %  $v_{iv}$ :

- Catalizadores de Pd-c/S: Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Lindlar ≥ Pd-c/CaCO<sub>3</sub>.
- Catalizadores de Pd-s/S: Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pd-s/CaCO<sub>3</sub> > Pd-s/RX3 > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Lindlar.

Los resultados muestran una buena purificación de 1-penteno en la corriente olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %  $v_{iv}$  con la mayoría de los catalizadores evaluados. Se destacan los mayores valores de TOF para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero en cuanto a la selectividad en la purificación de 1-penteno se observan los mayores valores para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque en los dos sistemas catalíticos evaluados se observó la producción de 2-penteno. Por otro lado, los valores de  $r^0$  y TOF para Pd-c/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/CaCO<sub>3</sub> mostraron diferencias siendo Pd-s/CaCO<sub>3</sub> 2,6 veces mayor, presentando además mayor selectividad. En el caso de los catalizadores con soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mostraron los mayores porcentajes de selectividad, 94 %, aun con menores valores de  $r^0$  y TOF. En cuanto a Pd-s/RX3 este generó valores intermedios de  $r^0$  pero con menor selectividad (80%) en comparación con todos los catalizadores. Se destaca en la purificación de 1-penteno en la corriente olefínica C<sub>5</sub> que los catalizadores Pd-c/S en general, mostraron menor tendencia a la sobrehidrogenación en la mezcla en comparación con los catalizadores de Pd-s/S, en estos los catalizadores de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 presentan la mayor concentración de pentano en la mezcla reaccionante. A partir de esto, es posible purificar el 1-penteno de la corriente olefínica C<sub>5</sub> con una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %  $v_{iv}$  con los catalizadores sintetizados en comparación con el catalizador comercial Lindlar. En este proceso se destacan las velocidades de reacción inicial y

selectividad a 1-penteno de los catalizadores monometálicos de Pd con soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$ .

**Tabla 10.1.** Resultados catalíticos de purificación olefínica  $\text{C}_5$  con monometálicos de Pd: relación (1-Penteno/1-Pentino) 70:30%  $\text{v/v}$ .

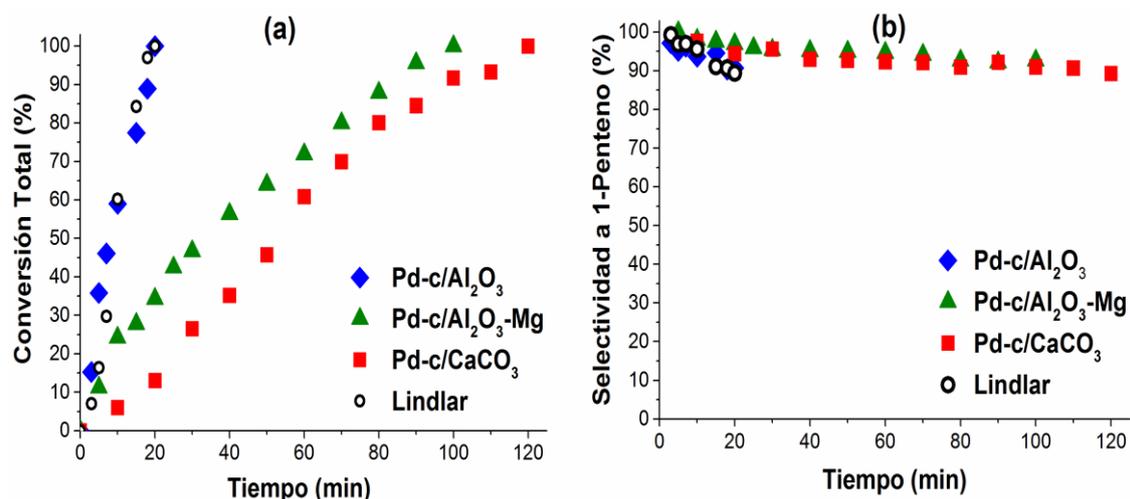
Catalizador	Reactivo	T (min)	X (%)	S* (%)	$r^0$ ( $\text{mol g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	TOF ( $\text{min}^{-1}$ )
Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	70% 1-eno / 30% 1-ino	18	99,9	91	186,6	5,0
Pd-c/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$	70% 1-eno / 30% 1-ino	50	99,9	94	41,1	1,1
Pd-c/ $\text{CaCO}_3$	70% 1-eno / 30% 1-ino	140	99,9	89	32,3	1,3
Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	70% 1-eno / 30% 1-ino	15	99,9	80	100,2	3,5
Pd-s/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$	70% 1-eno / 30% 1-ino	35	99,9	94	40,4	2,3
Pd-s/ $\text{CaCO}_3$	70% 1-eno / 30% 1-ino	15	99,9	93	83,8	8,1
Pd-s/RX3	70% 1-eno / 30% 1-ino	30	99,9	80	66,8	4,4
Lindlar	70% 1-eno / 30% 1-ino	30	99,9	88	38,7	16,5

## II) Purificación olefínica $\text{C}_5$ para una relación (1-Penteno/1-Pentino) 90:10 % $\text{v/v}$ :

Como se describió en la introducción de este capítulo, estudiar la purificación olefínica  $\text{C}_5$  a diferentes relaciones o concentraciones en la mezcla es de suma importancia. A partir de esto, se estudió la purificación de 1-penteno a una relación 1-Penteno/1-Pentino de 90:10 %  $\text{v/v}$ . En este contexto, se evaluaron los catalizadores monometálicos de Pd con una mayor concentración de alqueno de la mezcla con el objetivo de observar su desarrollo catalítico.

En las **Figuras 10.5** y **10.6** se muestran los resultados obtenidos en la purificación de 1-penteno en la corriente olefínica  $\text{C}_5$  a una relación 90:10 %  $\text{v/v}$  para los catalizadores Pd-c/S (S:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) y Lindlar. En estas se observan los resultados de conversión total (X), selectividad (S) y concentración molar ( $\text{Mol L}^{-1}$ ) de reactivos y productos en función del tiempo. En la conversión del 1-pentino en la corriente olefínica  $\text{C}_5$  con mayor relación 90:10 %  $\text{v/v}$  con los catalizadores de Pd-c/S (**Figura 10.5 (a)**), se observan conversiones totales para

todos los catalizadores, siendo Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el catalizador que convierte a menor tiempo de reacción. Mientras que Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub> poseen conversiones totales muy similares a tiempo más prolongados de reacción. En el caso del catalizador de Lindlar, se observa una actividad similar a la del catalizador Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mucho mayor que los catalizadores Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub>. En la **Figura 10.6** se observa la variación de la concentración de la mezcla 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %<sup>v/v</sup>, notándose la disminución de la concentración del 1-pentino a lo largo del tiempo. El aumento progresivo en la concentración de 1-penteno es menos marcado, pero se evidencia un aumento más marcado de la concentración en Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-c/CaCO<sub>3</sub>, mientras que existe una tendencia decreciente a tiempos más prolongados en la concentración de 1-penteno para el catalizador Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, originado fundamentalmente por la formación del isómero 2-penteno y de pentano. Por otro lado, se observa un comportamiento similar en el catalizador comercial de Lindlar.



**Figura 10.5.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 %<sup>v/v</sup>), para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Pd-c/CaCO<sub>3</sub> (■) y Lindlar (○).

Como se muestra en la **Figura 10.5 (b)**, los catalizadores Pd-c/S tuvieron selectividades similares,  $\geq 90$  % durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> a una relación 90:10 %<sup>v/v</sup>. El catalizador Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg tuvo la mayor selectividad 93 %, mientras que Pd-c/CaCO<sub>3</sub> fue del 90%, y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue inicialmente cercana al 90 % y luego cayó hasta 74 %. En el caso del catalizador comercial de Lindlar se obtuvieron resultados similares. Comparando con los resultados obtenidos para la mezcla 70:30%<sup>v/v</sup>, se observa una leve disminución de la selectividad al utilizar una mayor cantidad de alqueno en la mezcla. Para los catalizadores Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Lindlar en la **Figura 10.5 (b)**, se observa una disminución más marcada de la selectividad a lo largo del tiempo. Este comportamiento se ve reflejado en el aumento de la

concentración de pentano para el catalizador de Lindlar, mientras que se obtiene elevada concentración de alcano y 2-penteno (producto de isomerización) para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 10.6).

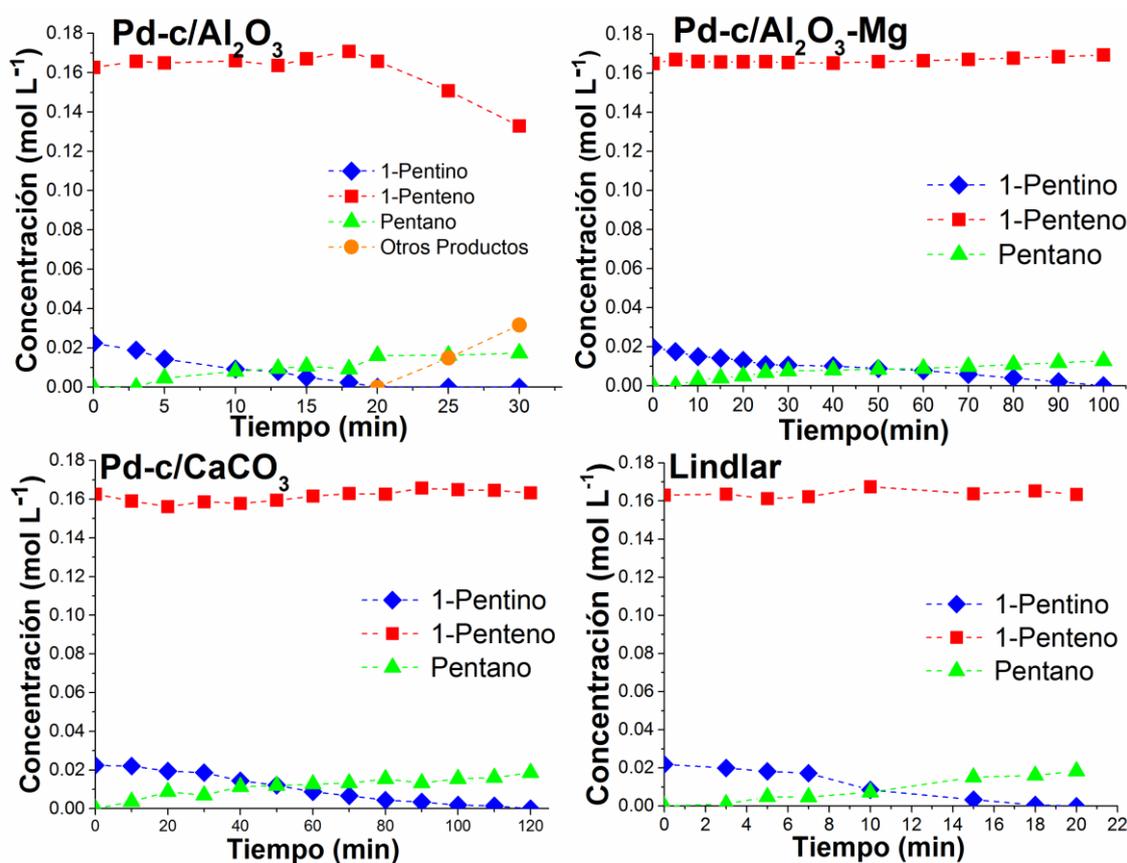
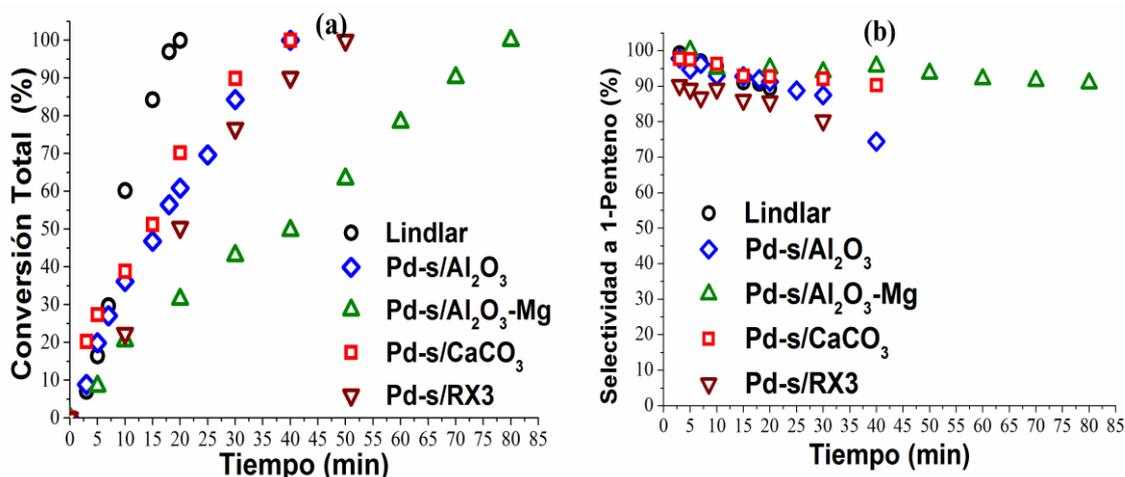


Figura 10.6. Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 % v/v) con catalizadores de Pd-c/S.

En las Figuras 10.7 y 10.8 se muestran los resultados obtenidos en la purificación de 1-penteno en la corriente olefínica C<sub>5</sub> a una relación 90:10 % v/v para los catalizadores sintetizados a partir de la sal PdCl<sub>2</sub>, Pd-s/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3) y Lindlar. En estas se observan los resultados de conversión total (X), selectividad (S) y concentración molar (Mol L<sup>-1</sup>) de reactivos y productos en función del tiempo. En la Figura 10.3 (a), se observa conversiones totales para todos los catalizadores Pd-s/S, obteniéndose un comportamiento similar para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-s/CaCO<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 con conversión total alrededor de 40-50 minutos. En el caso de Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentan la conversión total a tiempo más prolongados de reacción =80 min. Los resultados de igual manera muestran una mayor resistencia en la hidrogenación del alquino en la mezcla con una mayor concentración de alqueno al compararlo con la obtenida para Pd-s/S en la purificación de corriente C<sub>5</sub> a una relación 70:30% v/v.

Mientras que el catalizador comercial de Lindlar presentan la mayor actividad convirtiendo el 1-pentino de la mezcla al menor tiempo 20 min.

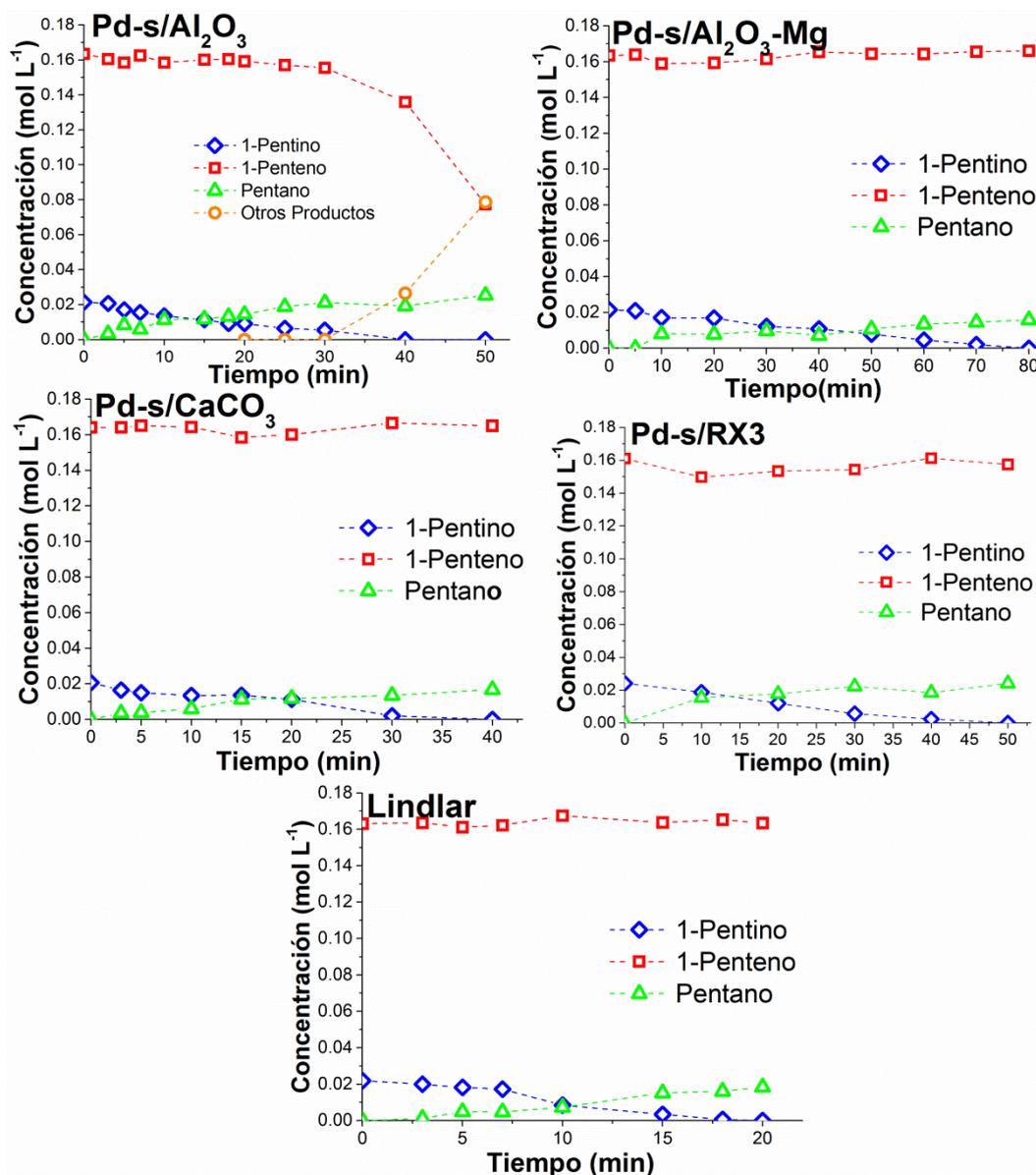


**Figura 10.7.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (90:10 %<sup>v/v</sup>), para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (△), Pd-s/CaCO<sub>3</sub> (□), Pd-s/RX3 (▽) y Lindlar (●).

En la **Figura 10.8** se observa el comportamiento de la concentración de la mezcla 1-Pentino/1-Pentino 90:10 %<sup>v/v</sup>, con los catalizadores Pd-s/S. Se observa la disminución de la concentración del 1-pentino a lo largo del tiempo. El aumento progresivo en la concentración de 1-pentino es menos marcado debido a la elevada concentración inicial de éste en la mezcla, observándose una tendencia decreciente a tiempos más prolongados en la concentración de 1-pentino para Pd-s/RX3. Mientras que Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra una sobrehidrogenación marcada del 1-pentino y 1-pentino en la mezcla, debido a la disminución marcada de la concentración de 1-pentino, y también producto de isomerización 2-pentino.

Si observamos los resultados de selectividad hacia 1-pentino para los catalizadores Pd-s/S, **Figura 10.7 (b)**, se evidencia para Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub> que tuvieron los mayores valores de selectividad 91 y 90%, observándose conservación está a lo largo del tiempo. Mientras que Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 obtuvieron selectividades menores de 74 y 76 %, respectivamente. En la **Figura 10.8** se observa como disminuye la concentración de 1-pentino a elevados tiempos de reacción para los catalizadores Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3, con el aumento de la concentración de pentano y/o 2-pentino, lo que justifica la baja selectividad obtenida para estos catalizadores. En cuanto al catalizador de Lindlar se obtuvieron resultados similares con respecto a Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd-s/CaCO<sub>3</sub>, con selectividad  $\geq 90\%$ , superior a las obtenidas con Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Pd-s/RX3. Comparando con los resultados obtenidos en la mezcla purificada de

mayor concentración de pentino (70:30%<sub>v/v</sub>) se observa una pequeña disminución de los valores de la selectividad.



**Figura 10.8.** Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 %<sub>v/v</sub>) con catalizadores de Pd-s/S.

En la **Tabla 10.2** se observan los valores de selectividad para la reacción de hidrogenación de 1-pentino en la purificación olefínica C<sub>5</sub> para los catalizadores Pd-c/S y Pd-s/S en condiciones de iso-conversión (X= 99.9%). Además se observan los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  y TOF para todos los catalizadores evaluados a una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %<sub>v/v</sub>.

Se encontró el siguiente orden de velocidad de reacción inicial para los catalizadores evaluados en la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 % v/v:

- Catalizadores de Pd-c/S: Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Lindlar > Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Pd-c/CaCO<sub>3</sub>.
- Catalizadores de Pd-s/S: Lindlar > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd-s/CaCO<sub>3</sub> > Pd-s/RX3 > Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg.

Los resultados muestran que al aumentar la relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 % v/v los catalizadores Pd-c/S presentan selectividades ligeramente mayores que los catalizadores de Pd-s/S durante la purificación de 1-penteno de la corriente olefínica C<sub>5</sub>. De manera general, la mayor cantidad de alqueno en la mezcla disminuye de manera significativa la velocidad de hidrogenación del alquino en la mezcla y sobre Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-s/RX3 se genera mayor sobrehidrogenación.

**Tabla 10.2.** Resultados catalíticos de purificación olefínica C<sub>5</sub> con monometálicos de Pd: relación (1-Penteno/1-Pentino) 90:10 % v/v.

Catalizador	Reactivo	t (min)	X (%)	S (%)	r <sup>0</sup> (mol g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90% 1-eno/10% 1-ino	20	99,9	90	90,6	2,4
Pd-c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	90% 1-eno/10% 1-ino	100	99,9	93	24,9	0,7
Pd-c/CaCO <sub>3</sub>	90% 1-eno/10% 1-ino	120	99,9	90	15,8	0,6
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90% 1-eno/10% 1-ino	40	99,9	74	44,0	1,5
Pd-s/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	90% 1-eno/10% 1-ino	80	99,9	91	33,0	1,8
Pd-s/CaCO <sub>3</sub>	90% 1-eno/10% 1-ino	40	99,9	90	41,7	4,0
Pd-s/RX3	90% 1-eno/10% 1-ino	50	99,9	86	35,2	2,3
Lindlar	90% 1-eno/10% 1-ino	20	99,9	90	55,0	23,4

Se destacan los mayores valores de r<sup>0</sup> para Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con resultados buenos en cuanto a la selectividad durante la purificación de 1-penteno, aunque después de la hidrogenación total se observó la producción de 2-penteno y alcano. Por otro lado, los valores de r<sup>0</sup> y TOF para los catalizadores de Pd-c/S fueron menores en comparación con los catalizadores Pd-s/S, pero con S

ligeramente mayores. Adicionalmente, como se ha observado a lo largo de las reacciones de purificación los catalizadores monometálicos de Pd con soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$  mostraron los mayores porcentajes de selectividad, aun con menores valores de  $r^0$  y TOF. En cuanto a Pd-s/RX3 se observó un comportamiento similar en la purificación de la corriente olefínica tanto a una relación de 90:10 %  $v/v$  como a 70:30 %  $v/v$  ofreciendo valores intermedios de  $r^0$  pero valores bajos de selectividad en comparación con todos los catalizadores evaluados.

A partir de estos resultados podemos afirmar que es posible purificar el 1-penteno de la corriente olefínica  $\text{C}_5$  con una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %  $v/v$  con los catalizadores sintetizados, dado que las selectividades son similares o mayores a las obtenidas con el catalizador comercial Lindlar. En este proceso se destacan los catalizadores monometalicos de Pd con soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{CaCO}_3$ .

#### **10.2.1.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Monometálicos de Pd: Efecto del Precursor, Carga, Acidez del Soporte.**

Los resultados indican que todos los catalizadores monometálicos de Pd sintetizados presentan actividad durante la purificación de la corriente olefínica  $\text{C}_5$  a diferentes concentraciones. Se observan selectividades superiores para gran parte de los catalizadores evaluados, lo que sugiere que sus propiedades fisicoquímicas previenen en alguna medida los procesos de sobrehidrogenación e isomerización. En algunos catalizadores se obtuvieron valores de selectividad al producto deseado: 1-alqueno, entre el 90-94 % para las dos relaciones 1-Penteno/1-Pentino estudiadas. Adicionalmente, los resultados demuestran la hidrogenación preferencial del  $\text{C}\equiv\text{C}$  en las mezclas evaluadas con conversiones totales, lo que indica que el alquino tiene la mayor tendencia a ser el primero en reducirse (Figuras de concentración Molar de reactivos y productos). La literatura (Insorn & Kitiyanan, 2015; Jackson et al., 2001; Lopez & Vargas-Fuentes, 2012; McCue et al., 2017; Segura et al., 2007) indica que es importante tener mejores propiedades catalíticas para mejorar principalmente la selectividad, dado que en este tipo de reacción de purificación de mezclas alqueno/alquino, el alquino bloquea eficientemente la readsorción del alqueno en algunos sitios activos lo que ocurre solo a elevada concentración de alquino. Pero algunas propiedades catalíticas como por ejemplo: acidez superficial, tamaño de partícula, dispersión, entre otras pueden tener influencia en procesos indeseados como reacciones de sobrehidrogenación o isomerización de los alquenos. Estos procesos se generan cuando hay entre 30-10% del alquino residual, por lo tanto la selectividad

dependerá plenamente del catalizador (Benavidez et al., 2014; Insorn & Kitiyanan, 2015; Lopez & Vargas-Fuentes, 2012).

Si correlacionamos las propiedades fisicoquímicas encontradas para los catalizadores monometálicos de Pd descritas en el **Capítulo 7**, observamos que para la purificación de la corriente olefínica C<sub>5</sub> tanto para la relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %<sub>v/v</sub> y 90:10 %<sub>v/v</sub>, pequeños tamaños de partículas (**efectos geométricos**) y sitios activos de Pd<sup>0</sup> (**efectos electrónicos**) son los responsables de la alta velocidad de reacción. En este contexto, para los diferentes catalizadores monometálicos de Pd sintetizados se presentaron diferencias. Los catalizadores sintetizados a partir del complejo [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mostraron la mayor actividad y velocidad de conversión; lo cual se correlaciona con los resultados TEM que mostraron menor tamaño de partícula (< 4 nm) y mayor dispersión (**Tabla 7.5, Capítulo 7**), además se evidencia la presencia de especies de Pd<sup>0</sup> superficiales determinada por el análisis XPS (**Tabla 7.6, Capítulo 7**). En el caso de los catalizadores sintetizados a partir de PdCl<sub>2</sub>, Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las propiedades fisicoquímicas muestran relación en cuanto al contenido de Pd encontrado por ICP (**Tabla 7.1**), tamaños pequeños de partícula entre 3,8-10 nm (**Tabla 7.5**) y menor contenido superficial de especies de Pd<sup>0</sup> determinada por el análisis XPS (**Tabla 7.6, Capítulo 7**). Estos resultados muestran mejor o similar velocidad de hidrogenación que el catalizador comercial de Lindlar, el cual presenta muy grandes tamaños de partículas (46 nm) y superficialmente especies de Pd<sup>0</sup> afectadas electrónicamente con el Pb.

Por otro lado, la acidez superficial, tipos de sitios ácidos débiles, intermedios, fuertes (efectos electrónicos), especies superficiales MgO, Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, grupos funcionales (efectos electrónicos); pueden favorecer o desfavorecer la desorción de 1-penteno en la corriente olefínica por lo tanto son responsables de la selectividad durante el proceso de purificación. Los resultados muestran que los catalizadores monometálicos Pd soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y CaCO<sub>3</sub> presentan los mejores resultados en cuanto a selectividad para la purificación de 1-penteno de la corriente olefínica para las dos relaciones 70:30 %<sub>v/v</sub> y 90:10 %<sub>v/v</sub>. Independiente del precursor usado para la preparación, los catalizadores presentaron valores elevados de selectividad ≥ 91 %. Por otro lado, los catalizadores monometálicos de Pd con soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y RX3, presentaron menores valores de selectividad comparados con los demás catalizadores S ≥ 74 %, lo que indica que sus propiedades favorecen de manera más marcada los procesos de sobrehidrogenación e isomerización. Los catalizadores monometálicos de Pd soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> independiente de la sal precursora utilizada, después de la hidrogenación total del alquino de la mezcla, fueron los únicos que generaron 2-penteno producto de isomerización e indeseado.

Los estudios XPS, TPR-H<sub>2</sub> y TPD-Piridina nos ayudan a entender las propiedades, efectos electrónicos y geométricos que tienen relación con los resultados de selectividad en los catalizadores sintetizados. La adsorción/desorción o interacción de olefinas insaturadas se describe a través de efectos de donación y electrodonación de electrones u átomos involucrados en los enlaces (Teschner et al., 2006). Metales como el Pd que tienen alta capacidad de quimisorción de H<sub>2</sub> son afectados en gran medida por estos efectos electrónicos (Teschner et al., 2006). Como consecuencia los soportes utilizados tienen un rol importante en estos efectos electrónicos. En este contexto, los análisis TPD de piridina (**Tabla 7.2**) mostraron que los catalizadores con soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentan principalmente acidez débil lo que favorece la desorción del 1-penteno en la purificación olefínica obteniéndose los valores más altos en selectividad. La alta selectividad en estos catalizadores puede explicarse por los efectos geométricos/estéricos de las especies de superficie de Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que favorecerían la desorción del alqueno y que evitarían la isomerización del mismo. De la misma manera las especies de óxido de magnesio catiónico superficiales favorecen la menor presencia de especies de Cl<sup>-</sup> residual y menor formación de Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> como se determinó por medio de los análisis XPS y TPR-H<sub>2</sub>, favoreciendo los procesos de selectividad. Por otro lado, para los catalizadores con soporte CaCO<sub>3</sub> la naturaleza del soporte es esencialmente básica, como se evidenció en el análisis TPD-(piridina) se presenta en estos catalizadores baja cantidad de acidez débil e intermedia por las especies de Pd impregnadas. Esta distribución de sitios es la que beneficia la selectividad obtenida en estos catalizadores; los grupos carbonato (base de Lewis blanda) evitan la isomerización indeseable. En cuanto a la presencia de Cl<sup>-</sup> residual estos catalizadores tienen alta capacidad adsorbente. El análisis TPR-H<sub>2</sub> de estos catalizadores muestra que los grupos Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> se reducen a temperaturas menores al tratamiento térmico realizado previo al empleo del catalizador. Mientras que el Cl remanente determinado por XPS puede disminuir la actividad de los catalizadores pero no influyen de manera marcada en la selectividad. Además hay que destacar que la presencia de Cl<sup>-</sup> puede inducir efectos electrónicos, algunos reportes (Jackson et al., 2001) muestran que el cloro residual puede debilitar el enlace del alquino terminal, en la superficie aumentando su reactividad. Trabajos realizados anteriormente (Badano et al., 2010) discuten que la presencia de Cl<sup>-</sup> ayuda en gran medida a la selectividad y mejora la estabilidad del catalizador en cuanto a envenenamiento con Azufre, lo cual es de relevancia para los procesos de purificación olefínica industriales.

En cuanto a los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los resultados de TPD de piridina muestran una mayor distribución de acidez media y fuerte para estos catalizadores, es decir acidez del tipo Brönsted. Lo que se vio reflejado en una alta velocidad de reacción inicial de 1-pentino durante

la purificación, pero en estos catalizadores se observó valores menores de selectividad. Los sitios de acidez Brönsted restantes en alúmina pueden proporcionar hidrógeno protónico adicional aumentando la velocidad de hidrogenación de 1-pentino pero también son responsables de los procesos de isomerización y sobrehidrogenación del 1-pentino en la mezcla. Adicionalmente, no hay que descartar los efectos electrónicos generados por especies de Cl y  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  que sí son remanentes en estos catalizadores como se evidenció en los análisis TPR- $\text{H}_2$  y XPS (**Capítulo 7**). Los catalizadores soportados sobre RX3 mostraron la menor performance en cuanto a selectividad con valores  $\geq 80\%$  en la purificación de 1-pentino a ambas relaciones. Como se mencionó en el **Capítulo 6**, el soporte de carbón activado RX3 ofrece gran cantidad de grupos funcionales superficiales que pueden generar o proporcionar sitios de adsorción fuerte del alqueno favoreciendo los procesos indeseados de isomerización y sobrehidrogenación. En cuanto a la presencia de especies de Cl y  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  los resultados de TPR- $\text{H}_2$  mostraron que las mismas tienen mayor resistencia a la reducción (**Figura 7.4**), lo que indicaría que su presencia podría ser responsable de la baja selectividad encontrada en estos catalizadores (Pd-s/RX3). Algunos reportes mostraron el efecto de las propiedades ácidas y básicas en las reacciones de hidrogenación de alquinos y mezclas alqueno/alquino (Benavidez et al., 2014; Feng et al., 2011; He et al., 2015; Ma et al., 2011), observando un aumento marcado en la selectividad hacia la producción de alquenos debido a la baja acidez de la superficie y la fuerte interacción metal-soporte, lo que está en total concordancia con lo que hemos observado. Por otro lado, los resultados obtenidos con los catalizadores monometálicos de Pd evaluados son de gran importancia debido a que no se utiliza la adición de modificadores, obteniéndose buenos valores de selectividad. Algunos reportes muestran el uso de estos modificadores como por ejemplo: moléculas de CO (García-Mota et al., 2010; Nikolaev et al., 2009) o aminas, que se adsorben en los sitios ácidos de Brönsted de los soportes como alúmina y aluminosilicatos, suprimiendo su acción catalítica hacia las reacciones de oligomerización (García et al., 2011; Karakhanov et al., 2019; Nikolaev et al., 2009).

Si comparamos los catalizadores de Pd-c/S y Pd-s/S los resultados muestran diferentes comportamientos en cuanto a la velocidad de hidrogenación siendo mayor en general en los catalizadores Pd-s/S. Mientras que si comparamos los resultados de selectividad, los que presentan una mejor performance son los catalizadores de Pd-c/S. En cuanto a la selectividad este parámetro se ve favorecido por el complejo ion  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  preparado para la impregnación debido a que permite estabilizar las partículas de Pd, impidiendo la aglomeración de partículas, generando una impregnación más localizada. En cuanto a la relación 1-Pentino/1-Pentino evaluada se observó que al aumentar la concentración de 1-pentino en la mezcla (90:10

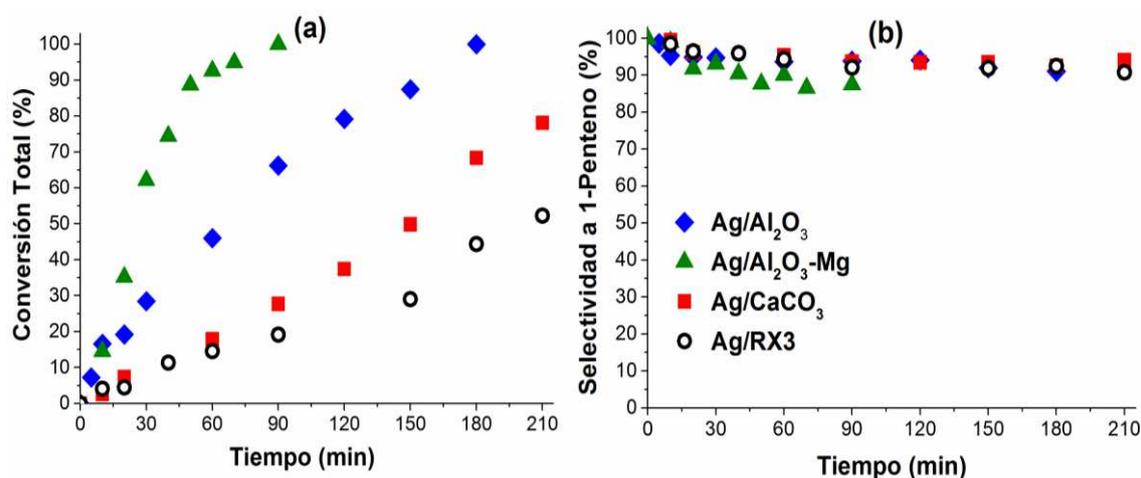
$\% v/v$ ), se evidencian menores velocidades de hidrogenación en los catalizadores monometalicos y se observó una disminución en los valores de selectividad obtenida en algunos catalizadores.

### 10.2.2. Purificación Olefínica C<sub>5</sub> con Monometálicos de Ag

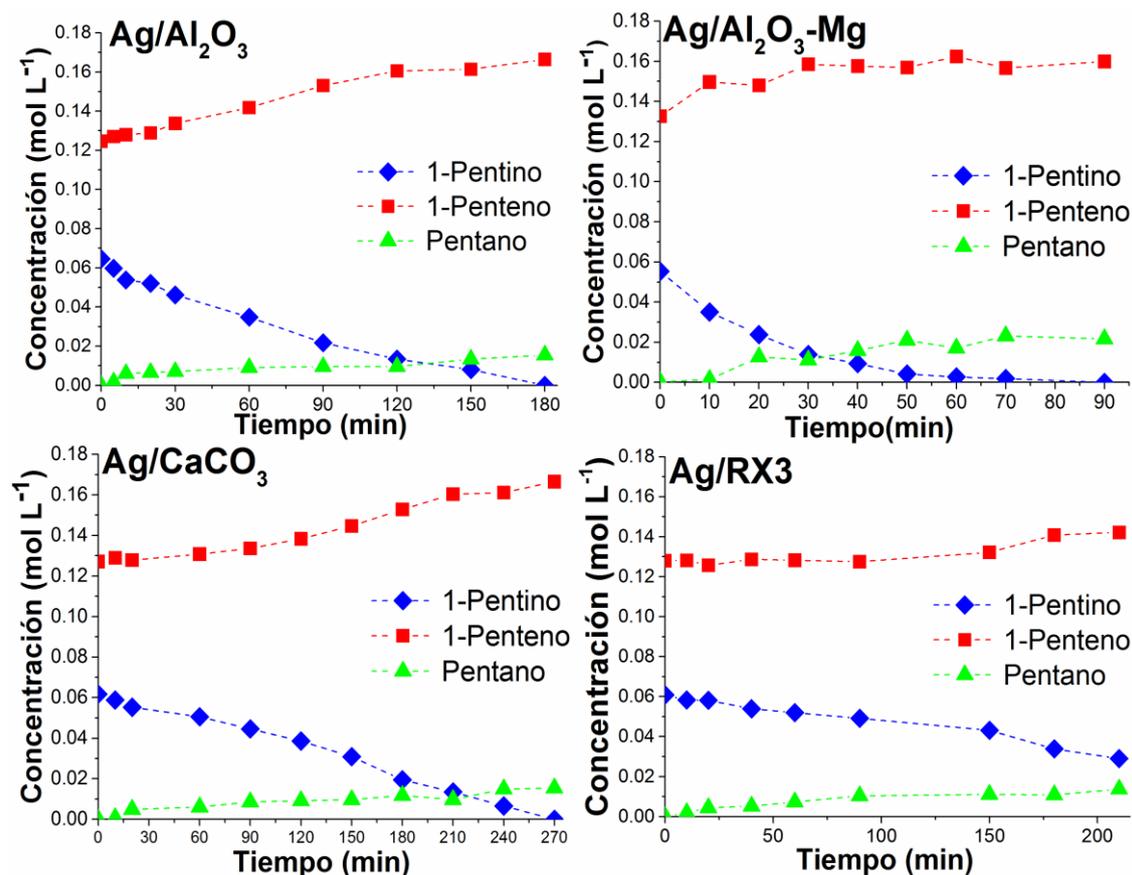
#### D) Purificación olefínica C<sub>5</sub> para una relación (1-Penteno/1-Pentino) 70:30 $\% v/v$ :

Las primeras experiencias de hidrogenación de 1-pentino puro nos mostraron que los catalizadores monometálicos de Ag soportada presentan actividad en la reacción de hidrogenación selectiva. A partir de esto, se estudiaron estos sistemas en la reacción de purificación olefínica con el objetivo de observar su performance en la mezcla reaccionante, para compararla con los catalizadores monometálicos de Pd y el catalizador comercial de Lindlar. De la misma manera, se evaluaron diferentes relaciones 1-Penteno/1-Pentino 70:30 y 90:10  $\% v/v$ .

En las **Figuras 10.9** y **10.10** se presentan los resultados de conversión total (X), selectividad (S) y concentración molar ( $\text{Mol L}^{-1}$ ) en función del tiempo, respectivamente; para la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30  $\% v/v$  con los catalizadores monometalicos de Ag/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3). Durante la purificación de 1-penteno (**Figura 10.9 (a)**) se observan diferentes conversiones totales para los catalizadores. Para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo conversión total del alquino de la mezcla a tiempo relativamente prolongado 90 y 180 min, respectivamente. Mientras que Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 presentan diferentes conversiones a tiempos más prolongados X = 78,0 y 52,3  $\%$  a 210 min, respectivamente. En cuanto al comportamiento de la mezcla 1-Penteno/1-Pentino 30:70  $\% v/v$  en la **Figura 10.10** se observa la variación concentración de la mezcla con los catalizadores Ag/S. Se evidencia la disminución de la concentración del 1-pentino presente en la mezcla a lo largo del tiempo, así como el aumento en la concentración de 1-penteno según el catalizador evaluado. Para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/CaCO<sub>3</sub>, se observa un marcado aumento de 1-penteno en la mezcla, mientras que para Ag/RX3 el aumento es mucho menor debido a la menor actividad de este catalizador en la hidrogenación del alquino.



**Figura 10.9.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Penteno en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (30:70<sup>v/v</sup>), para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲), Ag/CaCO<sub>3</sub> (■) y Ag/RX3 (○).



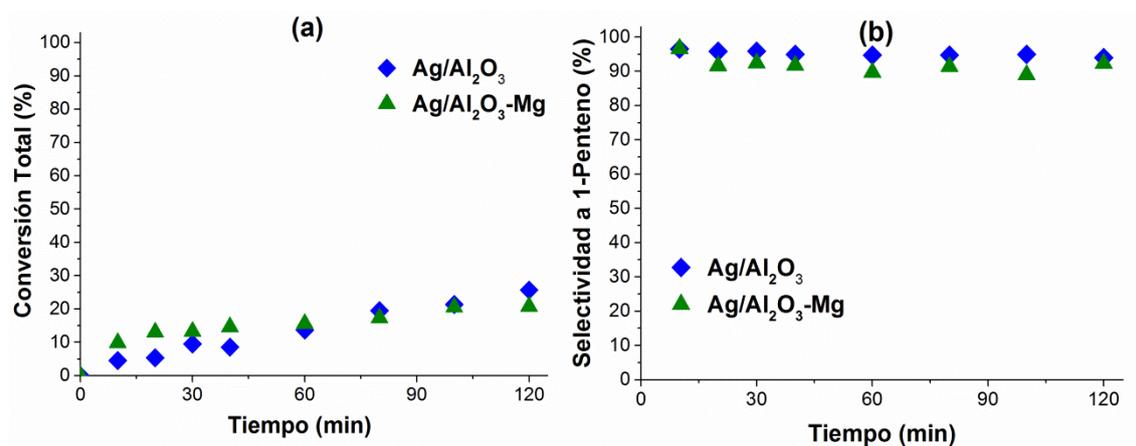
**Figura 10.10.** Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (70:30 %<sup>v/v</sup>) con catalizadores de Ag/S.

En cuanto a la selectividad **Figura 10.9 (b)**, los catalizadores  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ag}/\text{RX3}$  presentaron una selectividad constante a lo largo de la reacción de  $\approx 94\%$ , mientras que  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  muestra una disminución de la selectividad hasta valores relativamente constantes de  $\approx 90\%$ . Los catalizadores evaluados mostraron mejores valores de selectividad comparada a la obtenida con el catalizador comercial de Lindlar.

## II) Purificación olefínica $\text{C}_5$ para una relación (1-Penteno/1-Pentino) 90:10 % $v/v$ :

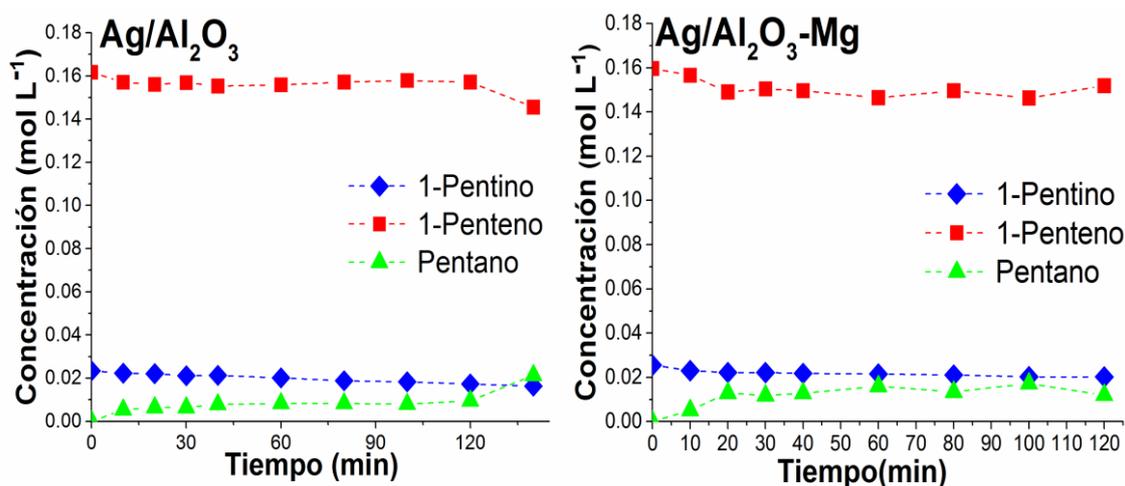
De la misma manera se estudió la purificación olefínica  $\text{C}_5$  a una relación diferente 1-penteno/1-pentino de 90:10 %  $v/v$ . En este contexto, se evaluaron los catalizadores más activos en la purificación olefínica  $\text{C}_5$  a una relación 1-Penteno/1-Pentino de 70:30%  $v/v$ , los cuales fueron  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto con el objetivo de observar la performance de los catalizadores con una mayor concentración de alqueno en la mezcla reaccionante o cuando queda menor cantidad de alquino.

En las **Figuras 10.11** y **10.12** se muestran los resultados obtenidos en la purificación de 1-penteno en la corriente olefínica  $\text{C}_5$  a una relación 90:10 %  $v/v$  para los catalizadores  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las figuras presentan los resultados de conversión total (X), selectividad (S) y concentración molar ( $\text{Mol L}^{-1}$ ) en función del tiempo, respectivamente. Durante la purificación de 1-penteno a una relación 90:10 %  $v/v$  (**Figura 10.9 (a)**) se observa una baja conversión del alquino en la mezcla tanto para  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  como para  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  llegando a una conversión de 21 y 25 % a 120 min, respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a menor capacidad hidrogenante debido a la mayor concentración de alqueno de la mezcla que está adsorbido sobre los sitios activos, imposibilitándose la adsorción del alquino para su posterior hidrogenación. Por la tendencia creciente de la curva se espera que se produzca una hidrogenación total a un tiempo mucho mayor que lo encontrado en otros test catalíticos. En la **Figura 10.12** se observa el comportamiento de la concentración de la mezcla 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %  $v/v$ , con los catalizadores  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En esta figura se observa muy poca variación de la concentración del 1-pentino, un aumento progresivo de la concentración de 1-pentano y una leve disminución en la concentración del 1-penteno a lo largo del tiempo, tendencias que fueron más marcada en  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ .



**Figura 10.11.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Penteno en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (90:10 %<sup>v/v</sup>), para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (▲).

En cuanto a los valores de selectividad **Figura 10.11 (b)**, los catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentaron una selectividad constante a lo largo de la reacción, de 94 % para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una tendencia más decreciente en la selectividad para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg de alrededor de 92 %. Este mismo comportamiento se ve reflejado en el aumento de la concentración de pentano cuando se emplea Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg o una disminución de la concentración de 1-pentino de la mezcla a mayores tiempos de reacción, lo que sugiere una mayor sobrehidrogenación en Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg (**Figura 10.12**).



**Figura 10.12.** Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Pentino/1-Pentino (90:10 %<sup>v/v</sup>) con catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg.

En la **Tabla 10.3** se observan los valores de selectividad en condiciones de iso-conversión. Además se observan los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  para todos los catalizadores Ag/S evaluados en la reacción de purificación olefínica C<sub>5</sub> para una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %  $v_{iv}$  y 90:10 %  $v_{iv}$ . A modo de comparación se tabularon los valores encontrados para el catalizador comercial Lindlar.

Se encontró el siguiente orden de velocidad de reacción inicial para los catalizadores evaluados en la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %  $v_{iv}$ :

- Catalizadores de Ag/S: Lindlar  $\geq$  Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Ag/RX3 >> Ag/CaCO<sub>3</sub>.  
Mientras que se encontró el siguiente orden de velocidad de reacción inicial a una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %  $v_{iv}$ :

- Catalizadores de Ag/S: Lindlar >> Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 10.3.** Resultados catalíticos de purificación olefínica C<sub>5</sub> con monometálicos de Ag.

Catalizador	Reactivo	T (min)	X (%)	S* (%)	r <sup>0</sup> (mol gAg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70% 1-eno/30% 1-ino	180	99,9	94	31,1
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	70% 1-eno/30% 1-ino	90	99,9	90	36,2
Ag/CaCO <sub>3</sub>	70% 1-eno/30% 1-ino	210	78,1	95	7,2
Ag/RX3	70% 1-eno/30% 1-ino	210	52,3	94	17,1
Lindlar	70% 1-eno/30% 1-ino	30	99,9	88	38,7
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90% 1-eno/10% 1-ino	120	25,7	94	2,2
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	90% 1-eno/10% 1-ino	120	21,5	92	3,0
Lindlar	90% 1-eno/10% 1-ino	20	99,9	90	55,0

Los catalizadores de Ag evaluados mostraron mayores valores de selectividad comparada a la obtenida con el catalizador comercial de Lindlar. En cuanto a los valores de  $r^0$  los catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron la mejor actividad cuando se evaluaron a una relación 1-Penteno/1-Pentino de 70:30 %  $v_{iv}$ , incluso con valores similares al catalizador comercial de Lindlar  $\approx$  36 mol gAg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>. Lo que indica una buena performance de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cuanto a actividad y selectividad cuando se purifica el 1-penteno a una relación de 70:30 %  $v_{iv}$ . En el caso de los catalizadores Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3 se observan valores menores de  $r^0$ , pero se conserva la buena selectividad en la purificación hasta 210 min de reacción.

En cuanto a los valores de  $r^0$  los catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron baja actividad cuando se evaluaron a una relación 1-Penteno/1-Pentino de 90:10 %  $v/v$ , los resultados indican una mayor resistencia en la hidrogenación del 1-pentino de la mezcla cuando hay presente mayor cantidad de alqueno. En comparación con el catalizador comercial de Lindlar este ofrece mejor actividad para la purificación de 1-penteno a esta relación. Los resultados sugieren una mayor dificultad en la purificación de 1-penteno con los catalizadores de Ag/S cuando es mayor la concentración de alqueno en la mezcla.

### 10.2.2.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Físicoquímicas de Monometálicos de Ag: Efecto del Metal, Carga, Tamaño de Partícula.

Los resultados muestran diferente actividad para los catalizadores monometálicos de Ag evaluados en la purificación de la corriente olefínica C<sub>5</sub> a diferentes relaciones. Los resultados demuestran la hidrogenación preferencial del C≡C en las mezclas evaluadas y se observan los mejores resultados en cuanto a selectividad con altos valores  $S \geq 90\%$ , para todos los catalizadores evaluados. A partir de los resultados observados previamente se encontraron varias diferencias en cuanto a la actividad catalítica cuando utilizamos diferente relación 1-Penteno/1-Pentino, además una menor velocidad de hidrogenación del alquino de la mezcla, si la comparamos con lo obtenido con los monometálicos de Pd. Este aspecto estaría relacionado con las propiedades conferidas por la fase activa en este caso la plata. De manera similar se observan que estas diferencias también están relacionadas con las propiedades fisicoquímicas encontradas para los catalizadores como tipo de soporte, tamaño de partícula, especies superficiales, descritas en el **Capítulo 7**.

En este contexto, los catalizadores de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg convirtieron al alquino de la mezcla reaccionante 1-Penteno/1-Pentino (70:30 %  $v/v$ ) a menor tiempo comparado con los demás catalizadores de Ag evaluados. Si se compara con los catalizadores monometálicos de Pd, estos últimos presentan mayor actividad con respecto a los catalizadores de Ag confirmando el menor carácter hidrogenante de esta fase activa a las condiciones evaluadas. De la misma manera, pequeños tamaños de partículas (**efectos geométricos**) y el sinergismo entre las especies activas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup> y los soportes (**efectos electrónicos**) son los responsables de la velocidad de reacción observada. Como se evidenció por análisis XPS (**Tabla 7.8.**) en Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg presentan dos especies superficiales que se asignaron a Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup> y Ag<sup>+</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que muestra una alta interacción metal-soporte. También estos catalizadores presentan los tamaños más bajos de partícula determinados por DRX 2,4 y 3,4 nm para Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, respectivamente. La influencia de las especies más dispersas podrían ser causa de estos resultados, aunque más análisis son necesarios para correlacionar este comportamiento. En cuanto a los catalizadores de Ag/CaCO<sub>3</sub> y Ag/RX3, mostraron la menor actividad, esto puede estar relacionado al mayor tamaño de partículas que poseen o al menor sinergismo entre las partículas de Ag y cada soporte.

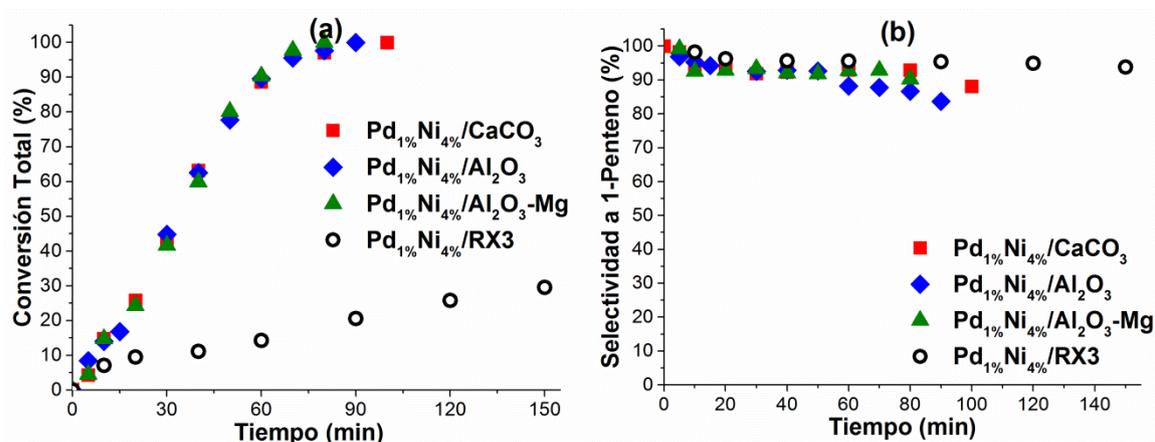
Si observamos los resultados de selectividad como se ha reportado en la bibliografía (Lee et al., 2011; Liu et al., 2017; Oakton et al., 2014) y con respecto a lo obtenido se observaron los mejores resultados de selectividad para todos los catalizadores, lo que indicaría una mejor purificación de 1-penteno con alquinos como impureza. Adicionalmente, cuando se aumentó el contenido de alqueno de la mezcla en la purificación olefínica relación 1-Penteno/1-Pentino (90:10 % %<sub>v/v</sub>), se evidenció una disminución marcada de la actividad catalítica obteniéndose baja conversión del alquino de la mezcla, esto sugiere la adsorción de moléculas de alqueno en sitios activos de Ag que disminuyen la adsorción de especies de H<sub>2</sub> que generan la hidrogenación del alquino.

### 10.2.3. Purificación Olefínica C<sub>5</sub> con Bimetálicos de Pd y Ni

#### D) Purificación olefínica C<sub>5</sub> para una relación (1-Penteno/1-Pentino) 70:30 %<sub>v/v</sub>:

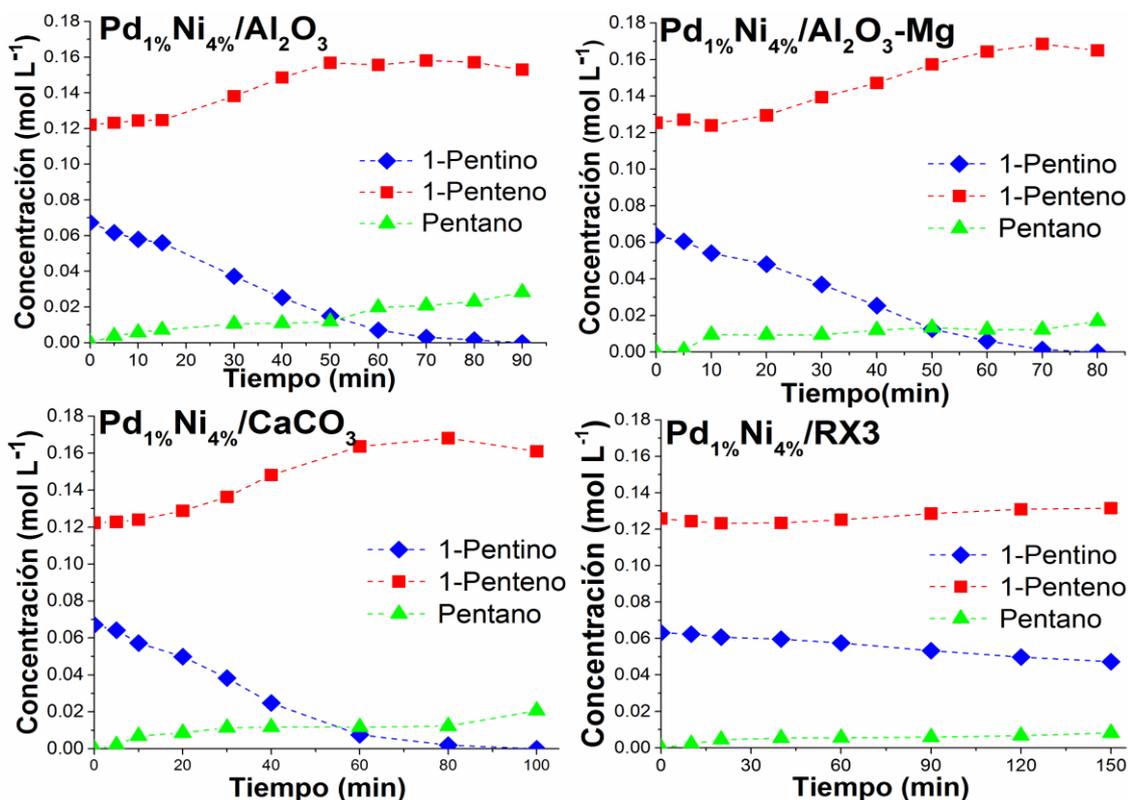
En las **Figuras 10.13** y **10.14** se observan los resultados de conversión total (X) y selectividad (S) y concentración molar (Mol L<sup>-1</sup>) de reactivos y productos en función del tiempo, respectivamente, para la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %<sub>v/v</sub> con los catalizadores bimetálicos de Pd y Ni sintetizados con diferente orden de impregnación Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3). En la purificación de 1-penteno a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 %<sub>v/v</sub> con los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S (**Figura 10.13 (a)**), se contempla una conversión total del 1-pentino de la mezcla muy similar para los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg y Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> alrededor de 90 min. Mientras que para Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3 se evidencia la conversión más baja de 29,5 % a 150 min de reacción; la menor en comparación con todos los catalizadores evaluados. En la **Figura 10.14** se presenta el cambio de la concentración molar de los reactivos y productos para los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S. En esta se contempla la misma tendencia decreciente en la concentración de 1-pentino, lo que indica que para estos catalizadores también se ve favorecido la hidrogenación inicial de alquino de la mezcla, y un aumento progresivo de la concentración de 1-penteno. Como se describió previamente, para el único catalizador que presenta menor

actividad  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$  no se observan notables cambios significativos en la concentración molar de reactivos y productos a lo largo del tiempo.



**Figura 10.13.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica  $\text{C}_5$  1-Pentino/1-Pentino (70:30 %  $v/v$ ), para  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{CaCO}_3$  ( $\blacksquare$ ) y  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$  ( $\circ$ ).

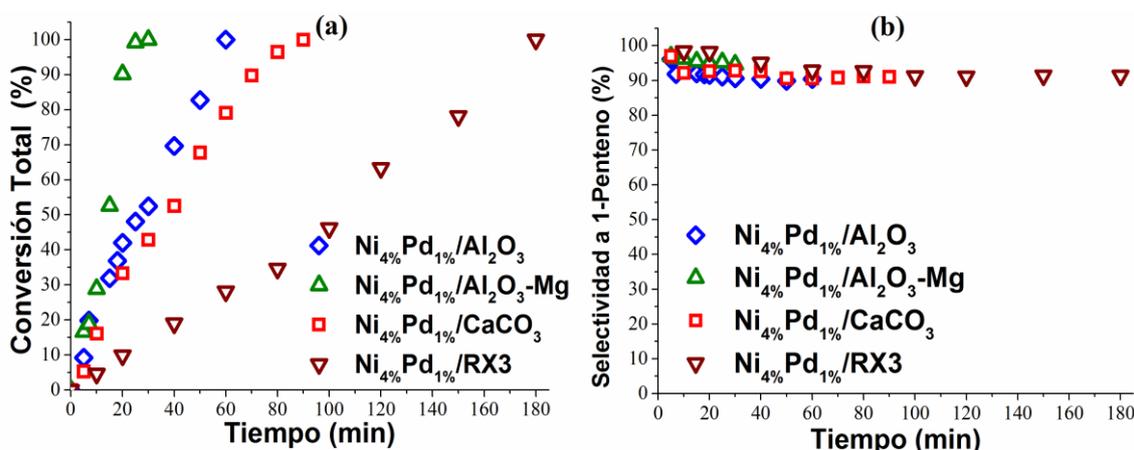
En la **Figura 10.13 (b)**, se muestran los resultados de selectividad obtenida para los catalizadores  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$ . En esta figura se evidencian valores de selectividad altos para los catalizadores bimetalícos evaluados.  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una marcada disminución de la selectividad hasta valores de 84 % al final de la reacción.  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{CaCO}_3$  obtuvieron selectividades superiores en el proceso de purificación de 1-pentino de 93 y 91 %, respectivamente. El catalizador de  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$  se mantiene constante a lo largo de la reacción con una selectividad del 95 %, con una conversión de alrededor de 30%. La caída de selectividad del penteno se relaciona con el aumento de la concentración de pentano a lo largo del tiempo en diferente cantidad para cada catalizador (**Figura 10.14**). Adicionalmente, tiempo después de la hidrogenación total de alquino en la mezcla 1-Pentino/1-Pentino 70:30 %  $v/v$  en  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se observó la formación de 2-pentino.



**Figura 10.14.** Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % v/v) con catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S.

Por otro lado, en las **Figuras 10.15** y **10.16** se observan los resultados de conversión total (X) y selectividad (S) y concentración molar (Mol L<sup>-1</sup>) de reactivos y productos en función del tiempo, respectivamente, para la purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 % v/v con los catalizadores bimetalicos de Pd y Ni sintetizados con diferente orden de impregnación Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3).

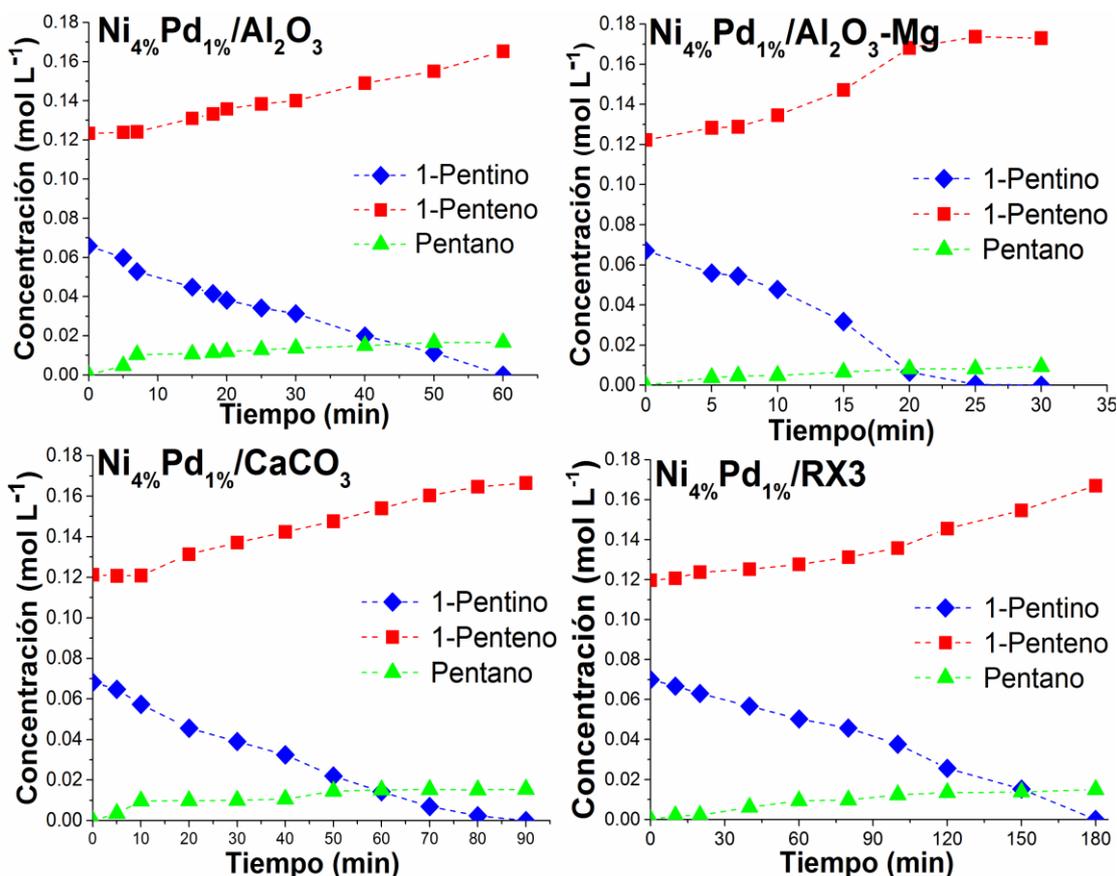
Durante la purificación de 1-penteno a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 % v/v con los catalizadores de Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S (**Figura 10.15 (a)**), se contempla una conversión total del 1-pentino en la mezcla a diferentes tiempos de reacción. Se puede observar el siguiente orden de conversión total de 1-pentino en la mezcla: Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub> >> Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3. En estos catalizadores bimetalicos en donde primero se impregno Ni y posteriormente Pd se evidenció conversiones totales a menores tiempos de reacción en comparación con los bimetalicos Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S (**Figura 10.13**).



**Figura 10.15.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica  $\text{C}_5$  1-Pentino/1-Pentino (70:30 % v/v), para  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ),  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  ( $\triangle$ ),  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{CaCO}_3$  ( $\square$ ),  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{RX3}$  ( $\nabla$ ).

La variación de la concentración molar de los reactivos y productos para los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  se presenta en la **Figura 10.16**. En esta se contempla el comportamiento decreciente en la concentración de 1-pentino en todos los catalizadores. De la misma manera, se observa un aumento progresivo de la concentración molar del 1-pentino. Este comportamiento es similar para todos los catalizadores evaluados en la purificación olefínica  $\text{C}_5$  a una relación 1-Pentino/1-Pentino (70:30 % v/v).

En la **Figura 10.15 (b)**, se observan los resultados de selectividad en función del tiempo obtenida para los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$ , en esta figura se evidencian buenos resultados de selectividad para los catalizadores bimetalicos evaluados. En general, los catalizadores de  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  mostraron una tendencia constante en cuanto a la selectividad a lo largo de la reacción, con valores de selectividad  $\geq 90\%$ , siendo la mayor para el catalizador  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  de 95 % y la menor para  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 90 % pero aun así comparable a la selectividad obtenida con el catalizador de Lindlar. En este contexto se observa que no hay un aumento significativo en la concentración de pentano en la mezcla a lo largo del tiempo como se evidencia en la **Figura 10.16**.



**Figura 10.16.** Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (70:30 % v/v) con catalizadores de Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S.

En la **Tabla 10.4** se observan los valores de selectividad en condiciones de iso-conversión, además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  y TOF para todos los catalizadores bimetalicos evaluados. A modo de comparación se tabularon y compararon los valores encontrados para el catalizador comercial Lindlar. Para la reacción de purificación olefínica C<sub>5</sub> a una relación 1-Penteno/1-Pentino 70:30 % v/v, se encuentra el siguiente orden de velocidad de reacción inicial:

- Catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S: Lindlar > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/CaCO<sub>3</sub> > Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/RX3.
- Catalizadores de Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S: Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg ≥ Lindlar > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/CaCO<sub>3</sub> > Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/RX3.

Los resultados muestran una buena actividad de los catalizadores bimetalicos evaluados, además se observan diferencias en cuanto al orden de impregnación. Se observó valores de  $r^0$  mayores para los catalizadores bimetalicos Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S en comparación con los bimetalicos Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S. El catalizador Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg mostró una performance muy similar a la de los

catalizador monometálico de Pd (Pd-s/S), y mejor a la obtenida por el catalizador comercial Lindlar.

Al comparar los valores de selectividad se evidencian resultados mejores para los bimetálicos con respecto al catalizador comercial de Lindlar y los catalizadores monometálicos de Pd-s/S (Tabla 10.1), principalmente se observa un aumento en la selectividad en catalizadores bimetálicos soportados en  $Al_2O_3$  y RX3.

**Tabla 10.4.** Resultados catalíticos de purificación olefínica  $C_5$  con bimetálicos de Pd y Ni.

Catalizador	Relación 1-eno/1-ino	t (min)	X (%)	S* (%)	$r^0$ (mol gPd <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70:30% v/v	90	99,9	86	22,8	0,7
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	70:30% v/v	80	99,9	93	24,5	0,9
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /CaCO <sub>3</sub>	70:30% v/v	100	99,9	91	19,1	2,0
Pd <sub>(1%)</sub> -Ni <sub>(4%)</sub> /RX3	70:30% v/v	150	29,6	95	4,8	0,4
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70:30% v/v	60	99,9	90	35,3	0,9
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	70:30% v/v	30	99,9	95	39,2	1,2
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /CaCO <sub>3</sub>	70:30% v/v	90	99,9	91	20,2	1,6
Ni <sub>(4%)</sub> -Pd <sub>(1%)</sub> /RX3	70:30% v/v	180	89,0	91	5,9	0,4
Lindlar	70:30% v/v	30	99,9	88	38,7	16,5

## II) Purificación olefínica $C_5$ para una relación (1-Penteno/1-Pentino) 90:10 % v/v:

De igual forma para los catalizadores bimetálicos de Pd y Ni, se estudió la evolución catalítica en la purificación olefínica  $C_5$  a una relación 1-Penteno/1-Pentino de 90:10 % v/v.

En las Figuras 10.17, 10.18 y 10.19, 10.20 se observan los resultados de conversión total (X) y selectividad (S) y concentración molar (Mol L<sup>-1</sup>) de reactivos y productos en función del tiempo para los catalizadores bimetálicos Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S y Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S (S: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, CaCO<sub>3</sub> y RX3), respectivamente. En estas figuras se observan los resultados de la purificación olefínica  $C_5$  a una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 % v/v. Durante la purificación de 1-penteno con los catalizadores de Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S en la Figura 10.17 (a), se observa una mayor dificultad en la hidrogenación del alquino en la mezcla reaccionante, dado que son necesarios tiempos más prolongados para lograr conversión total del 1-pentino. Se puede observar el siguiente orden de

conversión de 1-pentino en la mezcla 1-Pentino/1-Pentino 90:10 % v/v:  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg} \geq \text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{CaCO}_3 > \text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$ .

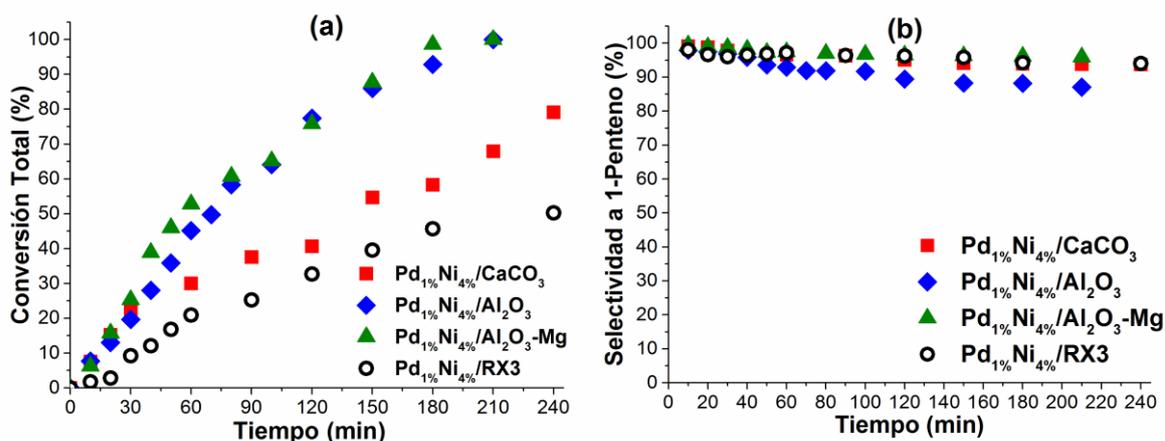


Figura 10.17. (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica  $\text{C}_5$  1-Pentino/1-Pentino (90:10 % v/v), para  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{CaCO}_3$  ( $\blacksquare$ ) y  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$  ( $\circ$ ).

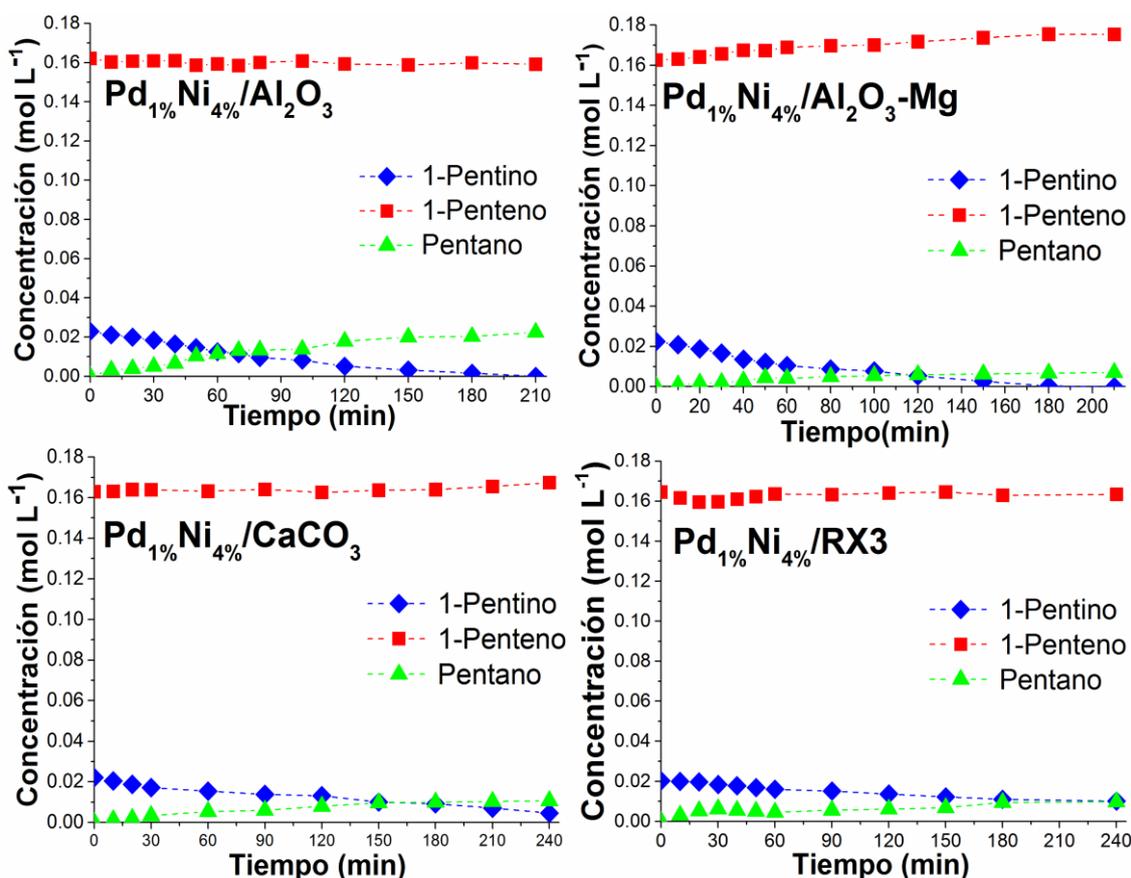
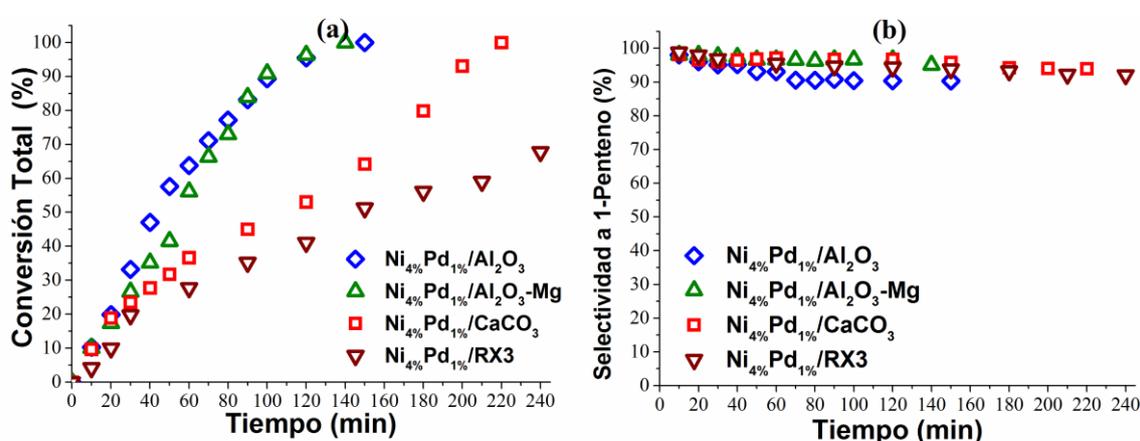


Figura 10.18. Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de  $\text{C}_5$  1-Pentino/1-Pentino (90:10 % v/v) con catalizadores de  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$ .

Se destaca la conversión total para  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con comportamientos muy similares a través del tiempo de reacción. Por otro lado, en el caso de los catalizadores de  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$ , durante la purificación de 1-penteno a una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %<sup>v/v</sup> en la **Figura 10.19 (a)** se observa el siguiente orden de conversión de 1-pentino  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg} \geq \text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{CaCO}_3 > \text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{RX3}$ . En estos catalizadores bimetalicos en donde primero se impregnó Ni y posteriormente Pd se evidenció conversiones totales a menores tiempos de reacción en comparación con los bimetalicos  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$ . Adicionalmente, se evidencia la conversión total del 1-pentino de la mezcla con los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{CaCO}_3$ .



**Figura 10.19.** (a) Conversión Total de 1-Pentino y (b) Selectividad a 1-Pentino en función del tiempo durante la purificación olefínica C<sub>5</sub> 1-Penteno/1-Pentino (90:10 %<sup>v/v</sup>), para  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\diamond$ ),  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  ( $\triangle$ ),  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{CaCO}_3$  ( $\square$ ) y  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{RX3}$  ( $\nabla$ ).

En la **Figura 10.17 (b)**, se observan los resultados de selectividad en función del tiempo obtenidos para los catalizadores  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$ . En esta figura se evidencia que los catalizadores  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ,  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$  mostraron elevada selectividad a 1-penteno ( $\geq 95\%$ ) con una tendencia constante en cuanto a la selectividad a lo largo de la reacción, mientras que  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró una tendencia decreciente con respecto a la selectividad obteniendo un valor de 88 % a conversión total. Además, en la **Figura 10.19 (b)**, se observan los resultados de selectividad en función del tiempo obtenidos para los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$ . En esta figura se evidencia que los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  y  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{CaCO}_3$  mostraron la mayor selectividad en la purificación del 1-penteno a lo largo de la reacción, con valores de selectividad  $\geq 95\%$ , mientras que  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{RX3}$  mostraron una tendencia decreciente con respecto a la selectividad obteniendo un valor de 90 %.

Cuando observamos el comportamiento de la concentración molar ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de reactivos y productos en función del tiempo para los bimetálicos  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$  y  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  en la purificación olefínica  $\text{C}_5$  que se presenta en las Figuras 10.18 y 10.20, respectivamente. El catalizador de  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra el mayor efecto de sobrehidrogenación de las especies de 1-penteno en la mezcla como se observa en la Figura 10.18 se evidencia un mayor aumento en la concentración del pentano en la mezcla reaccionante; además se observa una leve disminución de la concentración de 1-penteno a tiempos más prolongados de reacción, lo que se refleja en una menor selectividad (88%). En el caso de los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  (Figura 10.20), de igual manera se observa menor tendencia a los procesos de sobrehidrogenación aun con la mayor concentración de 1-penteno alimentada, dado que se observa la disminución en la concentración de 1-penteno en todos los catalizadores, con un aumento progresivo de la concentración molar del 1-penteno. Este comportamiento es similar a lo observado con todos los catalizadores evaluados en la purificación olefínica  $\text{C}_5$  para la concertación alquino/alqueno 90:10 %  $v/v$ .

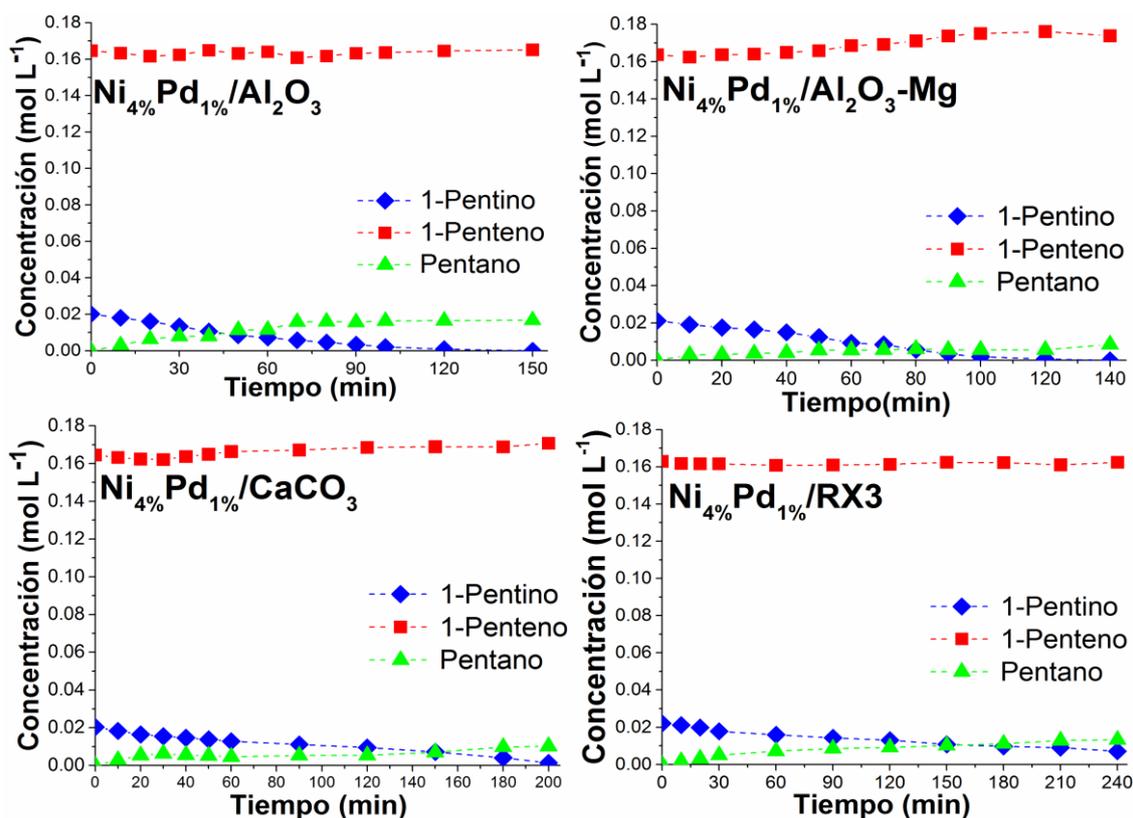


Figura 10.20. Concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo durante la purificación olefínica de  $\text{C}_5$  1-Penteno/1-Penteno (90:10 %  $v/v$ ) con catalizadores de  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$ .

En la **Tabla 10.5** se observan los valores de selectividad en condiciones de iso-conversión, además los valores de la velocidad de reacción inicial  $r^0$  y TOF para todos los catalizadores bimetalicos evaluados, para la reacción de purificación olefínica  $C_5$  a una relación 1-Penteno/1-Pentino 90:10 %  $v/v$ . A modo de comparación se tabularon y compararon los valores encontrados para el catalizador comercial Lindlar. Se encontró el siguiente orden de velocidad de reacción inicial:

- Catalizadores de  $Pd_{1\%}Ni_{4\%}/S$ : Lindlar  $\gg Pd_{1\%}Ni_{4\%}/Al_2O_3-Mg > Pd_{1\%}Ni_{4\%}/Al_2O_3 \approx Pd_{1\%}Ni_{4\%}/CaCO_3 > Pd_{1\%}Ni_{4\%}/RX3$ .
- Catalizadores de  $Ni_{4\%}Pd_{1\%}/S$ : Lindlar  $\gg Ni_{4\%}Pd_{1\%}/Al_2O_3-Mg > Ni_{4\%}Pd_{1\%}/Al_2O_3 > Ni_{4\%}Pd_{1\%}/CaCO_3 > Ni_{4\%}Pd_{1\%}/RX3$ .

Se observó valores de  $r^0$  mayores para los catalizadores bimetalicos  $Ni_{4\%}Pd_{1\%}/S$  en comparación con los bimetalicos  $Pd_{1\%}Ni_{4\%}/S$  para la purificación de 1-penteno a una relación 90/010 %  $v/v$ , una tendencia muy similar a los resultados de purificación a una relación 70:30%  $v/v$ . De acuerdo, a la actividad y selectividad los catalizadores de  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)} / Al_2O_3-Mg$  y  $Ni_{(4\%)}-Pd_{(1\%)} / Al_2O_3$  mostraron mayores selectividades pero menores  $r^0$  y TOF que los catalizadores monometalicos de Pd (Pd-s/S) y catalizador comercial Lindlar (**Tabla 10.2**).

**Tabla 10.5.** Resultados catalíticos de purificación olefínica  $C_5$  con bimetalicos de Pd y Ni.

Catalizador	Relación 1-eno/1-ino	t (min)	X (%)	S* (%)	$r^0$ (mol gPd <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	90:10 % $v/v$	210	99,9	88	3,5	0,1
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	90:10 % $v/v$	210	99,9	96	5,2	0,2
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	90:10 % $v/v$	240	79,1	93	3,6	0,3
<b>Pd<sub>(1%)</sub>-Ni<sub>(4%)</sub>/RX3</b>	90:10 % $v/v$	240	50,3	94	1,3	0,1
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	90:10 % $v/v$	150	99,9	90	6,5	0,2
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg</b>	90:10 % $v/v$	140	99,9	95	6,9	0,3
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/CaCO<sub>3</sub></b>	90:10 % $v/v$	220	99,9	94	4,3	0,5
<b>Ni<sub>(4%)</sub>-Pd<sub>(1%)</sub>/RX3</b>	90:10 % $v/v$	240	67,7	91	3,3	0,2
<b>Lindlar</b>	90:10 % $v/v$	20	99,9	90	55,0	23,4

### 10.2.3.1. Correlación entre Actividad Catalítica y Propiedades Fisicoquímicas de Bimetálicos de Pd y Ni: Efecto del Orden de Impregnación de los Metales.

Los resultados muestran un buen sinergismo entre las nanopartículas de Pd y Ni con sus respectivos soportes para incrementar la selectividad al alqueno, lo que permitió un buen desarrollo catalítico para la purificación de 1-penteno de la corriente olefínica C<sub>5</sub> con las dos relaciones 1-Penteno/1-Pentino. Entender el efecto del orden de impregnación en la síntesis de bimetálicos es de suma importancia debido a que el efecto del segundo metal en sistemas catalíticos bimetálicos se estudia de manera significativa en reacciones de purificación de alquenos conteniendo alquinos como impurezas (Nikolaev et al., 2009). La selectividad en reacciones de hidrogenación de alquino en mezclas en paladio u otros metales del Grupo VIII se puede aumentar mediante la introducción de un segundo metal que también tiene actividad catalítica (Teschner et al., 2008; Teschner et al., 2006). El efecto del segundo metal y otros promotores sobre la eficiencia de la hidrogenación se debe a su efecto sobre las propiedades geométricas y /o electrónicas de los sitios activos del catalizador (Hou et al., 2015; Insorn & Kitiyanan, 2015; Lederhos et al., 2010; Maccarrone et al., 2012). El factor geométrico implica el cambio en el número de sitios activos poliatómicos (conjuntos) en la superficie del catalizador al reemplazar los átomos del metal principal por átomos del otro metal o la aglomeración de los mismos. El desplazamiento de algunos átomos del metal principal desde la superficie del catalizador por los átomos del otro metal disminuye la velocidad de hidrogenación y aumenta la selectividad.

En este contexto, los resultados muestran una disminución en la actividad de los catalizadores bimetálicos en la purificación olefínica C<sub>5</sub>, la cual se atribuyó a la dilución de los átomos de Pd y Ni o pérdidas de diferentes sitios activos por la interacción entre el Pd y Ni. Como se explicó en la **Sección 9.2.3.1, Capítulo 9** de acuerdo al orden de impregnación se puede asumir para los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S un efecto decorativo de los átomos de Ni sobre los de Pd, mientras que para Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S un efecto decorativo de los átomos de Pd sobre los de Ni. Los resultados de actividad mostraron la disminución en la cantidad promedio de los sitios activos disponibles por lo tanto se observó una conversión total de 1-penteno de la mezcla a tiempos más prolongados comparada con los catalizadores monometálicos de Pd. Este comportamiento fue proporcional cuando se cambió la relación 1-Penteno/1-Pentino de 70:30 %<sub>v/v</sub> a 90:10 %<sub>v/v</sub> (**Tabla 10.4 y 10.5**).

En cuanto a los resultados de selectividad se observó un aumento de este parámetro para los sistemas evaluados con respecto a los monometálicos de Pd. De la misma manera, se observó que los catalizadores bimetalicos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mg y  $\text{CaCO}_3$  obtuvieron los mejores valores de selectividad entre 91-95% para la reacción con relación 1-Penteno/1-Pentino de 70:30 %  $v/v$  y entre 93-96% para la reacción con relación 1-Penteno/1-Pentino a 90:10 %. Es importante resaltar que sistemas catalíticos monometálicos de Pd soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y RX3 que presentaron baja selectividad durante la purificación olefínica, tienen un aumento significativo en la selectividad cuando se emplean como bimetalicos de Pd y Ni. Como se observó en el análisis XPS, TEM, TPD-(Piridina) y TPR- $\text{H}_2$  (**Capítulo 8**), los tamaños de nanopartículas determinados y las especies de  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pd}^{\delta+}$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{n+}$  superficiales determinadas, indicarían la influencia electrónica. Como se ha observado a lo largo de la tesis, la acidez superficial y la interacción metal-soporte (IMS) tienen mayor influencia en la selectividad, principalmente los sitios de acidez débil que favorecen la selectividad en los catalizadores bimetalicos. Mientras que se observa que no hay una influencia marcada generada por la presencia de remanentes de Cl residual o especies  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  en los resultados de selectividad.

Si comparamos el orden de impregnación observamos que para los parámetros de velocidad de reacción se nota mayor poder hidrogenante para los catalizadores  $\text{Ni}_{4\%}\text{Pd}_{1\%}/\text{S}$  un donde primero se impregna las especies de Ni y posteriormente las de Pd, donde se encuentran más expuestos los átomos de Pd en la superficie en comparación con  $\text{Pd}_{1\%}\text{Ni}_{4\%}/\text{S}$  el cual tiene mayor disponibilidad de átomos de Ni en la superficie. En cuanto a la selectividad se encontraron resultados similares para los dos sistemas evaluados y solo algunas diferencias ligeras en los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y RX3. Es importante resaltar que todos los catalizadores bimetalicos con soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron producto de isomerización después de la hidrogenación total de alquino de la mezcla. Adicionalmente, se observó un aumento en los resultados de selectividad cuando se aumentó la concentración de alqueno de la corriente olefínica, valores mayores de selectividad se encontraron para la relación 1-Penteno/1-Pentino de 90:10 %  $v/v$  en comparación con la relación 70:30 %  $v/v$ , este podría ser atribuido a la menor cantidad de sitios de hidrogeno disociado en la superficie por el aumento de la concentración de 1-pentino en la mezcla.

### 10.3. Referencias Bibliográficas

- Badano, J. M., Quiroga, M., Betti, C., Vera, C., Canavese, S., & Coloma-Pascual, F. 2010. Resistance to Sulfur and Oxygenated Compounds of Supported Pd, Pt, Rh, Ru Catalysts. *Catalysis Letters*, 137(1): 35-44.
- Benavidez, A. D., Burton, P. D., Nogales, J. L., Jenkins, A. R., Ivanov, S. A., Miller, J. T., Karim, A. M., & Datye, A. K. 2014. Improved selectivity of carbon-supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *Applied Catalysis A: General*, 482: 108-115.
- Bond, G. 2005. Hydrogenation of Alkynes, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*: 395-435. Boston, MA: Springer US.
- Canning, A. S., Jackson, S. D., Monaghan, A., & Wright, T. 2006. C-5 alkene hydrogenation: Effect of competitive reactions on activity and selectivity. *Catalysis Today*, 116(1): 22-29.
- Feng, J.-T., Ma, X.-Y., Evans, D. G., & Li, D.-Q. 2011. Enhancement of Metal Dispersion and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of a Supported Pd Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4): 1947-1954.
- García-Mota, M., Bridier, B., Pérez-Ramírez, J., & López, N. 2010. Interplay between carbon monoxide, hydrides, and carbides in selective alkyne hydrogenation on palladium. *Journal of Catalysis*, 273(2): 92-102.
- García, P. E., Lynch, A. S., Monaghan, A., & Jackson, S. D. 2011. Using modifiers to specify stereochemistry and enhance selectivity and activity in palladium-catalysed, liquid phase hydrogenation of alkynes. *Catalysis Today*, 164(1): 548-551.
- Hamilton, C. A., Jackson, S. D., Kelly, G. J., Spence, R., & de Bruin, D. 2002. Competitive reactions in alkyne hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 237(1): 201-209.
- He, Y., Fan, J., Feng, J., Luo, C., Yang, P., & Li, D. 2015. Pd nanoparticles on hydrotalcite as an efficient catalyst for partial hydrogenation of acetylene: Effect of support acidic and basic properties. *Journal of Catalysis*, 331: 118-127.
- Hou, R., Porosoff, M. D., Chen, J. G., & Wang, T. 2015. Effect of oxide supports on Pd-Ni bimetallic catalysts for 1,3-butadiene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 490: 17-23.
- Insorn, P., & Kitiyanan, B. 2015. Selective hydrogenation of mixed C4 containing high vinyl acetylene by Mn-Pd, Ni-Pd and Ag-Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 256: 223-230.
- Jackson, S. D., Hamilton, C. A., Kelly, G. J., & de Bruin, D. 2001. The Hydrogenation of c-5 Alkynes over Palladium Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 73(1): 77-82.
- Jackson, S. D., & Shaw, L. A. 1996. The liquid-phase hydrogenation of phenyl acetylene and styrene on a palladium/carbon catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 134(1): 91-99.
- Karakhanov, E., Maximov, A., Terenina, M., Vinokurov, V., Kulikov, L., Makeeva, D., & Glotov, A. 2019. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks. *Catalysis Today*.
- Lederhos, C. R., Badano, J. M., Quiroga, M. E., L'Argentière, P. C., & Coloma-Pascual, F. 2010. Influence of ni addition to a low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-heptyne. *Química Nova*, 33: 816-820.
- Lee, J. H., Kim, S. K., Ahn, I. Y., Kim, W.-J., & Moon, S. H. 2011. Performance of Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by the selective deposition of Ag onto Pd in acetylene hydrogenation. *Catalysis Communications*, 12(13): 1251-1254.
- Liu, Y., Zhao, J., He, Y., Feng, J., Wu, T., & Li, D. 2017. Highly efficient PdAg catalyst using a reducible Mg-Ti mixed oxide for selective hydrogenation of acetylene: Role of acidic and basic sites. *Journal of Catalysis*, 348: 135-145.
- Lopez, N., & Vargas-Fuentes, C. 2012. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory. *Chemical Communications*, 48(10): 1379-1391.

- Ma, X.-Y., Chai, Y.-Y., Evans, D. G., Li, D.-Q., & Feng, J.-T. 2011. Preparation and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of Supported Pd Catalyst by the in Situ Precipitation–Reduction Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17): 8693-8701.
- Maccarrone, M. J., Torres, G. C., Lederhos, C., Betti, C., Badano, J. M., Quiroga, M. n., & Yori, J. 2012. Kinetic Study of the Partial Hydrogenation of 1-Heptyne over Ni and Pd Supported on Alumina. In I. Karamé (Ed.), *Hydrogenation*: Ch. 07. Rijeka: InTech.
- McCue, A. J., Guerrero-Ruiz, A., Ramirez-Barria, C., Rodríguez-Ramos, I., & Anderson, J. A. 2017. Selective hydrogenation of mixed alkyne/alkene streams at elevated pressure over a palladium sulfide catalyst. *Journal of Catalysis*, 355(Supplement C): 40-52.
- Murugesan, K., Alshammari, A. S., Sohail, M., Beller, M., & Jagadeesh, R. V. 2019. Monodisperse nickel-nanoparticles for stereo- and chemoselective hydrogenation of alkynes to alkenes. *Journal of Catalysis*, 370: 372-377.
- Nikolaev, S. A., Zhanaveskin, L. N., Smirnov, V. V., Averyanov, V. A., & Zhanaveskin, K. L. 2009. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects. *Russian Chemical Reviews*, 78(3): 231-247.
- Oakton, E., Vilé, G., S. Levine, D., Zocher, E., Baudouin, D., Pérez-Ramírez, J., & Copéret, C. 2014. Silver nanoparticles supported on passivated silica: preparation and catalytic performance in alkyne semi-hydrogenation. *Dalton Transactions*, 43(40): 15138-15142.
- Segura, Y., López, N., & Pérez-Ramírez, J. 2007. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation. *Journal of Catalysis*, 247(2): 383-386.
- Teschner, D., Révay, Z., Borsodi, J., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Milroy, D., Jackson, S. D., Torres, D., & Sautet, P. 2008. Understanding Palladium Hydrogenation Catalysts: When the Nature of the Reactive Molecule Controls the Nature of the Catalyst Active Phase. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(48): 9274-9278.
- Teschner, D., Vass, E., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Schnörch, P., Sauer, H., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Chamam, M., Wootsch, A., Canning, A. S., Gamman, J. J., Jackson, S. D., McGregor, J., & Gladden, L. F. 2006. Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm. *Journal of Catalysis*, 242(1): 26-37.

# CONCLUSIONES

---

Durante el desarrollo del trabajo de esta Tesis, se estudió la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos terminales presentes en corrientes olefínicas (mezclas de alquenos/alquinos) y la hidrogenación selectiva de alquinos puros con catalizadores metálicos soportados. De esta manera se buscó una alternativa frente al catalizador comercial de Lindlar usado de referencia a nivel industrial, el cual presenta ciertas desventajas desde el punto de vista económico (elevada carga, 5 % de Pd), ambiental (contenido de Pb) y operativo (difícil de pelletizar). Los catalizadores sintetizados se evaluaron específicamente en: a) la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos terminales puros con diferente longitud de cadena: 1-Heptino ( $C_7$ ) y 1-Pentino ( $C_5$ ) para la obtención 1-Hepteno y 1-Penteno, respectivamente; b) la reacción de purificación de la corriente olefínica 1-Penteno/1-Pentino a diferentes concentraciones. Dichas reacciones fueron llevadas a cabo en condiciones suaves de reacción T (303 K) y P (150 kPa), las cuales son ambientalmente amigables para los procesos industriales y de química verde.

Para estas reacciones test, se evaluaron los siguientes efectos:

- i) Metal de transición para catalizadores monometálicos de Pd, Ni y Ag (usando sales comerciales de  $PdCl_2$ ,  $NiCl_2$  y  $AgNO_3$  a pH ácido);
- ii) Sal precursora y pH de impregnación para catalizadores monometálicos de Pd (Complejo  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  a pH=10 y  $PdCl_2$  a pH=1);
- iii) Acidez de los soportes para catalizadores monometálicos y bimetálicos (usando Alúmina ( $Al_2O_3$ ), Alúmina modificada con Magnesio ( $Al_2O_3$ -Mg), Carbonato de Calcio ( $CaCO_3$ ) y Carbón Activado (RX3));
- iv) Orden de impregnación para catalizadores bimetálicos Pd-Ni.

Se usó la técnica de impregnación por humedad incipiente para todos los catalizadores, e impregnaciones sucesivas en el caso de los catalizadores bimetálicos. Los materiales fueron secados, calcinados en aire y reducidos en corriente de hidrógeno a diferentes temperaturas, según el catalizador sintetizado

Se estudió la influencia de los factores mencionados sobre la actividad/selectividad de los catalizadores sintetizados, buscando una alternativa al catalizador comercial de Lindlar empleado como referencia para las reacciones estudiadas. En este contexto, se logró purificar la olefina de la mezcla alqueno/alquino (Corriente Olefínica) y obtener alquenos puros mediante la hidrogenación catalítica altamente selectiva y menos contaminante, con varios catalizadores monometálicos de Pd, Ag, Ni y bimetálicos de Pd-Ni.

Diferentes técnicas de caracterización se usaron para determinar las propiedades fisicoquímicas presentes en los catalizadores, tales como: Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>), Desorción a Temperatura Programa con molécula sonda Piridina (TPD-Pir). Estas técnicas permitieron correlacionar las características fisicoquímicas encontradas en los catalizadores sintetizados con los factores que ayudan a controlar y mejorar las propiedades catalíticas de actividad/selectividad para la purificación de la corriente olefínica C<sub>5</sub> (1-penteno/1-pentino) como así también, para la hidrogenación selectiva de alquinos puros de C<sub>7</sub> y C<sub>5</sub>. Todo lo anterior se comparó con el catalizador comercial de Lindlar (usado como referencia).

Para catalizadores monometálicos se evaluó:

*Monometálicos de Pd*

- » Efecto de la sal precursora.
- » Efecto de la carga metálica.
- » Efecto del soporte.

*Monometálicos de Ag y Ni.*

- » Efecto del metal.
- » Efecto de la carga metálica.
- » Efecto del soporte

Para los catalizadores bimetálicos, se evaluó:

- » Orden de impregnación de los metales.
- » Efecto del soporte.

*i) Efecto del Metal de Transición para Síntesis de Catalizadores Monometálicos*

Se emplearon sales comerciales de PdCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> y AgNO<sub>3</sub> a pH ácido y diferentes condiciones de pretratamiento, que permitieron obtener bajas cargas metálicas de fase activa en los catalizadores finales. Los mejores resultados en cuanto a actividad/selectividad para la purificación de la corriente olefínica C<sub>5</sub> (1-penteno/1-pentino) y para la hidrogenación selectiva de alquinos puros, se presentó para los catalizadores monometálicos de Pd, en comparación con los catalizadores monometálicos de Ag y Ni. Se determinó que una favorable adsorción disociativa del H<sub>2</sub> y las adecuadas propiedades electrónicas y geométricas en los catalizadores, son las responsables de aumentar la velocidad de hidrogenación en estos catalizadores. Además, se observaron mejores resultados de

velocidad de reacción y selectividad comparados con los obtenidos para el catalizador comercial de Lindlar. Por otro lado, la acidez superficial, tipos de sitios ácidos débiles, intermedios, fuertes (efectos electrónicos), dispersión (efectos geométricos), especies superficiales: MgO, Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> y/o grupos funcionales (efectos electrónicos); pueden favorecer o desfavorecer la desorción de 1-alqueno tanto en la purificación de corriente olefinica como en la hidrogenación selectiva de alquinos puros, por lo tanto estos factores son responsables de la muy buena selectividad en estos procesos estudiados.

Se evidenció que tamaños de partículas pequeños y especies metálicas superficiales de Pd<sup>0</sup> y Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup>, cuya configuración electrónica es  $d^{10}$ , poseen elevada cantidad de electrones en el orbital  $d$ , que favorecerían la adsorción disociativa del H<sub>2</sub> sobre la superficie, mejorando los procesos de hidrogenación y, por consiguiente, aumentando la velocidad de reacción. En lo referente al tamaño de partícula, no se observó una relación directa con los resultados de selectividad obtenidos, dado que la caracterización de los monometálicos de Pd y Ag indicaron la presencia de nanopartículas metálicas, con tamaños entre 2,9 - 10 y 2,7 - 17,6 nm, respectivamente; mucho menores a las que presenta el catalizador comercial Lindlar (46 nm), y se observaron S ≥ 90%. En este contexto, durante la hidrogenación selectiva de alquinos puros, los mejores catalizadores monometálicos de Pd obtuvieron valores de selectividad al producto deseado, entre el 90-95 % a bajos tiempos de conversión, entre 20-120 min. Mientras que los mejores catalizadores monometálicos de Ag, presentaron valores de selectividad al producto deseado de ≈ 94 % a tiempos de conversión total más prolongados 140-240 min.

El aumento de la concentración de 1-penteno en la mezcla (1-penteno/1-pentino) de 70:30 % v/v a 90:10 % v/v, permitió determinar el efecto de la selectividad al alqueno de los catalizadores evaluados durante la purificación de la corriente olefínica C<sub>5</sub>. En este contexto, se observó que una mayor concentración de alqueno disminuye la velocidad de hidrogenación del alquino en la mezcla en todos los catalizadores mono y bimetalicos evaluados. Este efecto es atribuido a la menor cantidad de centros activos disponibles para la adsorción disociativa del H<sub>2</sub> por la presencia de especies de alqueno adsorbidas sobre los mismos. Adicionalmente, el aumento de la concentración del alqueno en el sistema ocasionó una disminución en la selectividad del producto deseado, lo que fue mucho más evidente en los catalizadores monometálicos de Pd y el catalizador comercial de Lindlar; en comparación con los catalizadores monometálicos de Ag y bimetalicos de Pd-Ni. Esto indica, que el alquino no bloquea eficientemente la readsorción del alqueno en algunos sitios activos, lo que promueve los procesos indeseados de sobrehidrogenación e isomerización.

*ii) Efecto de la Sal Precursora y pH de Impregnación para Síntesis de Catalizadores Monometálicos de Pd*

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pd usando el complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  sintetizado por el grupo a  $\text{pH}=10$  (Pd-c/S) y la sal  $\text{PdCl}_2$  a  $\text{pH}=1$  (Pd-s/S), con baja carga metálica: 0,4% y 1% másico, respectivamente. Al evaluar el efecto del precursor en estos catalizadores monometálicos de Pd, se observó que un mejor sinergismo se da entre las nanopartículas de Pd y los soportes cuando el precursor del complejo metálico es impregnado, debido a los mejores efectos geométricos y electrónicos presentados. Se observó que los catalizadores de baja carga ( $\cong 0,4\% \text{ m/m}$ ) sintetizados a partir del precursor complejo  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (Pd-c/S) tienen los menores tamaños de partículas, mayores porcentajes de dispersión metálica y menor acidez total en comparación con los catalizadores sintetizados a partir de  $\text{PdCl}_2$  ( $\cong 1\% \text{ m/m}$ ) (Pd-s/S). Lo que en gran parte explica la buena performance de los catalizadores Pd-c/S en las dos reacciones de hidrogenación de alquino puro o de las mezclas estudiadas.

*iii) Efecto de la Acidez de los Soportes*

Se evaluó el efecto de la acidez del soporte usando Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Alúmina modificada con Magnesio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ), Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y Carbón Activado (RX3). En todas las reacciones, se observó un marcado efecto de la acidez superficial y tipo de acidez (Lewis/Brönsted) de los soportes presentes en los catalizadores de Pd. Independientemente del precursor usado, catalizadores con acidez débil predominante ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ) o básicos ( $\text{CaCO}_3$ ) favorecen la adsorción del 1-alquino a través del  $\text{C}\equiv\text{C}$  (sitio básico de Lewis muy blando), y a su vez favorecen la desorción rápida del 1-alqueno (sitio básico de Lewis blando) una vez formado. Esto aumenta la selectividad al producto deseado en los procesos de purificación de 1-Penteno e hidrogenación de alquinos puros. Por el contrario, los catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y RX3, mostraron elevada velocidad de reacción pero una disminución de la selectividad, debido a que ambos soportes tienen elevada acidez fuerte y moderada, principalmente acidez Brönsted. Estos sitios por un lado aportarían  $\text{H}^+$  capaces de aumentar la velocidad de hidrogenación, pero también promueven mayor tiempo de residencia de 1-alqueno en la superficie catalítica afectando los procesos de desorción generando sobrehidrogenación e isomerización o la formación de “Green-oil” a nivel superficial que podría desactivar el catalizador.

Se logró purificar el 1-penteno de la corriente olefínica  $C_5$  (1-penteno/1-pentino), mediante la transformación altamente selectiva del 1-pentino en la mezcla. A partir de estos resultados se observó una hidrogenación preferencial del  $C\equiv C$  en las mezclas, lo que indica que el alquino tiene la mayor tendencia a ser el primero en reducirse. Los catalizadores de Pd soportados en  $Al_2O_3$ -Mg y  $CaCO_3$  presentaron los mayores valores de selectividad al producto deseado, entre el 90-94% para las dos concentraciones (1-eno/1-ino) estudiadas 70:30 %  $v/v$  y 90:10 %  $v/v$ , respectivamente. Mientras que, los catalizadores de Ag soportados en  $Al_2O_3$  y  $Al_2O_3$ -Mg lograron valores similares de selectividad para la concentración (1-eno/1-ino) 70:30 %  $v/v$ . Estos resultados muestran mejor performance en cuanto a la selectividad comparado con los resultados obtenidos para el catalizador comercial de Lindlar ( $\approx 90\%$ ).

En la hidrogenación de alquinos terminales puros con diferente longitud de cadena ( $C_5$  o  $C_7$ ) con catalizadores monometálicos de Pd, se observó que el 1-Heptino puede aislar centros activos de Pd, dado que puede adsorberse de manera tanto perpendicular como paralela, lo que ocasiona una disminución en su actividad catalítica.

Los catalizadores de Ag/S, mostraron menores o similares velocidades de hidrogenación de 1-Pentino en comparación con los catalizadores monometálicos de Pd y el catalizador comercial de Lindlar. Sin embargo, se observaron altos valores de selectividad hacia la producción del 1-penteno. Los mejores resultados en cuanto a actividad/selectividad se encontraron en los catalizadores de Ag/ $Al_2O_3$  y Ag/ $Al_2O_3$ -Mg, lo que nos indica un buen efecto sinérgico entre las partículas de Ag con dichos soportes. Para estos catalizadores, se encontraron dos especies activas superficiales:  $Ag^0/Ag^+$  y sitios electrodeficientes AgO- $Al_2O_3$  ( $Ag^{\delta+}$ ), que favorecen por un lado la adsorción disociativa del  $H_2$  sobre orbitales  $d$  del primero, y la adsorción del alquino con la posterior desorción del alqueno sobre el segundo, ocasionando una elevada selectividad hacia el alqueno, pero originando una disminución en la velocidad de hidrogenación del alquino puro.

*iv) Efecto del Orden de Impregnación para Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni.*

Durante la purificación olefínica  $C_5$  (mezcla alqueno/alquino) y la hidrogenación selectiva de alquinos se observó una disminución en la velocidad de hidrogenación en los catalizadores bimetálicos evaluados, este comportamiento respecto del monometálico de Pd (Pd-s/S) se atribuyó al bloqueo de algunos sitios de Pd con especies de Ni o en forma inversa. Mediante el análisis de caracterización, se encontró que las propiedades catalíticas están directamente relacionadas con la

interacción metal-metal, metal-soporte, distribución espacial y estados electrónicos del Pd y Ni. En estos catalizadores, la presencia del Ni modifica el estado electrónico y la actividad de las especies de paladio, disminuyendo así su velocidad de reacción, pero se observó un aumento en la selectividad hacia la producción del 1-alqueno, producto deseado en los dos procesos estudiados. Los efectos catalíticos anteriormente nombrados varían de acuerdo al orden de impregnación de las fases activas en los soportes catalíticos.

Al evaluar el orden de impregnación de los metales de Pd y Ni, se observó que los parámetros de velocidad de hidrogenación son diferentes de acuerdo a la variación en la impregnación del segundo metal, siendo mucho menores cuando el Ni queda más expuesto. En este contexto, se evidencia un mayor poder hidrogenante para los catalizadores Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S, donde primero se impregnan las especies de Ni y posteriormente las de Pd. En este caso, se encuentran más expuestos los átomos de Pd en la superficie. De acuerdo a este orden de impregnación y a las propiedades fisicoquímicas determinadas por los resultados de caracterización, se asumió para los catalizadores Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S un efecto decorativo o core-shell de los átomos de Ni sobre los de Pd, mientras que para Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S un efecto decorativo o core-shell de los átomos de Pd sobre los de Ni. Por otro lado todos los catalizadores bimetalicos preparados presentaron muy buenas selectividades; superiores o comparables a las obtenidas con el catalizador de Lindlar.

Se determinó que la velocidad de reacción de hidrogenación en la purificación olefínica y en la hidrogenación selectiva de alquinos con los catalizadores bimetalicos, se ve favorecida cuando se obtienen menores tamaños de partículas y mayor interacción metal-metal, metal soporte. La presencia de diferentes especies Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup>, Pd<sup>n+</sup>, Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>n+</sup> indicarían diferentes interacciones electrónicas entre el Pd y el Ni (Metal-Metal). Mientras que la obtención de nanopartículas metálicas con un tamaño promedio entre 3 y 10 nm aproximadamente indicarían diferentes interacciones electrónicas/geométricas Metal-Soporte. En los catalizadores bimetalicos preparados se observaron menores tamaños de partículas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg; y mayores valores para los soportados sobre CaCO<sub>3</sub> y RX3. En este contexto, se observó una mayor velocidad de hidrogenación para los sistemas Ni-Pd soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, esto se relacionó con las propiedades fisicoquímicas determinadas por XPS, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-Pir, que mostrarían un buen sinergismo en Pd-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos sistemas favorecen la adsorción del alquino sobre la superficie (Pd<sup>δ+</sup>, Pd<sup>n+</sup> y Ni<sup>n+</sup>) y podrían ser las especies activadas, Pd<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup>, los que favorecen la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>.

En cuanto a los resultados de selectividad en los procesos evaluados con los catalizadores bimetalicos, se logró purificar el 1-penteno de la corriente olefínica C<sub>5</sub> (1-penteno/1-pentino) mediante la transformación altamente selectiva del 1-pentino de la mezcla. Los catalizadores bimetalicos soportados presentaron elevados valores de selectividad al producto deseado, entre el 90-96 % para las dos concentraciones (1-eno/1-ino) estudiadas 70:30 % v/v y 90:10 % v/v, respectivamente. Lo que sugiere que los catalizadores bimetalicos sintetizados (Pd<sub>1%</sub>Ni<sub>4%</sub>/S y Ni<sub>4%</sub>Pd<sub>1%</sub>/S) durante la presente Tesis son altamente selectivos para la purificación olefínica, eliminando de una manera ambientalmente amigable, los alquinos de las corrientes olefinicas. Las selectividades de los catalizadores bimetalicos resultaron mayores o comparables con las obtenidas para el catalizador comercial de Lindlar ( $\approx 90\%$ ) y para algunos catalizadores monometalicos de Pd.

De la misma manera se logró obtener alquenos a partir de la hidrogenación de alquinos puros con valores de selectividad entre 85 - 93%, valores similares o menores en comparación con los monometalicos de Pd y el catalizador comercial de Lindlar. En este contexto, los catalizadores bimetalicos de Pd y Ni, la acidez superficial, la interacción metal-soporte (IMS) tienen la mayor influencia en la selectividad, como se observó a lo largo de las reacciones de hidrogenación, en especial los sitios de acidez débil favorecen la selectividad en los catalizadores. Adicionalmente, se observa que no hay una influencia marcada generada por la presencia de remanentes de Cl residual o especies Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> en los resultados de selectividad. Es importante resaltar que todos los catalizadores bimetalicos con soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron producto de isomerización después de la hidrogenación total de alquino de la mezcla, los cuales fueron originados por los sitios ácidos de Brönsted que favorecieron la adsorción del alquino, la hidrogenación y la isomerización del alqueno sobre estos sitios activos.

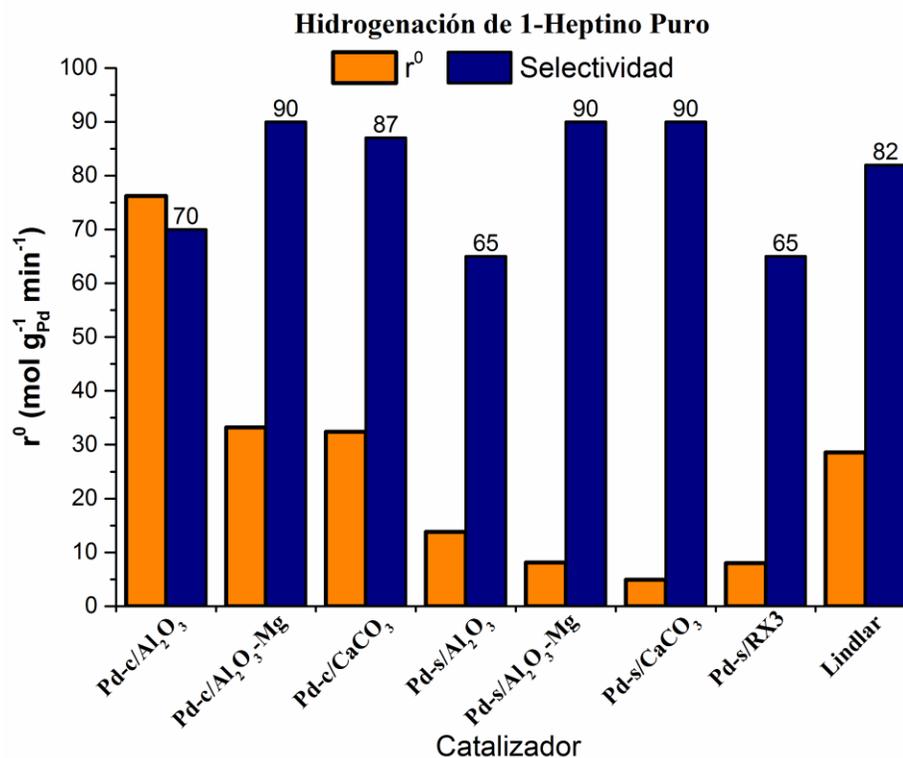
Se evaluó el *catalizador de Lindlar* por ser un clásico referente para las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos. Este catalizador presentó a diferentes tiempos una elevada conversión total de 99,9% para los alquinos puros evaluados y el alquino presente en la mezcla. Este comportamiento se atribuye a la buena interacción entre el Pd y Pb como se observó en los resultados de caracterización se encontraron especies de Pd<sup>0</sup> en la superficie que favorecen los procesos de hidrogenación. Además, se observó una elevada selectividad de alrededor de 90 % en los procesos estudiados, como se observó en el análisis TPD-pir, la características básicas del CaCO<sub>3</sub> presente en este catalizador favorece la selectividad. Cabe aclarar que el catalizador de *Lindlar* presenta varias desventajas como: elevado costo, contaminación con especies de Pb lo que

impide su uso en las industria alimenticia, dificultad de ser pelletizado, entre otros. Comparando este clásico catalizador, a iguales condiciones de operación, con los catalizadores preparados y evaluados durante la presente Tesis, se puede concluir que los catalizadores sintetizados *Pd-c/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg*, *Pd-s/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg*, *Pd-c/CaCO<sub>3</sub>* y *Pd-s/CaCO<sub>3</sub>* han obtenido conversiones mayores a menores tiempos de reacción, lo que significa mayor velocidad de reacción de hidrogenación. 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 las reacciones en estudio y alternativos a este catalizador.

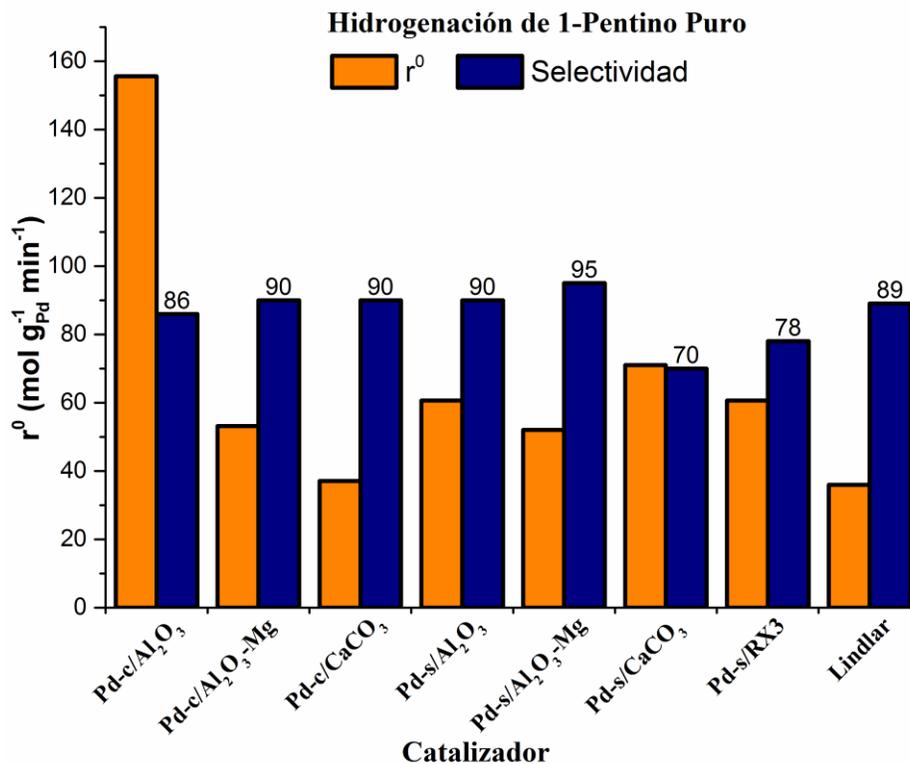
A continuación se presentan en forma comparativa las velocidades iniciales de hidrogenación del alquino y las selectividades de los diferentes catalizadores estudiados en la presente tesis:

**a. Hidrogenación de alquinos Puros.**

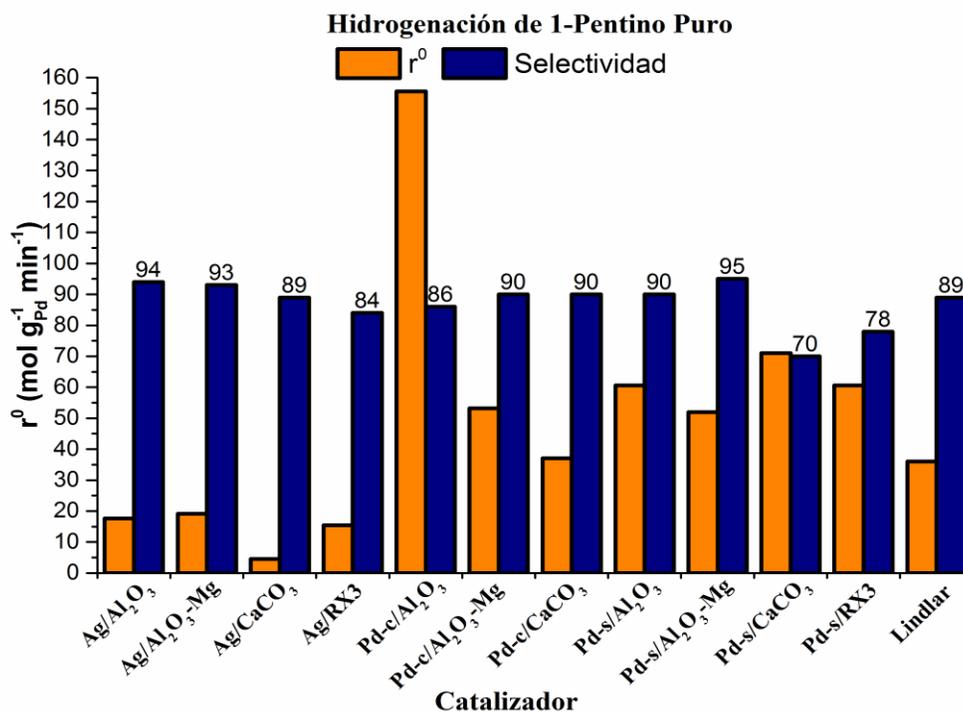
*Hidrogenación de 1-Heptino C<sub>7</sub>, Catalizadores Monometálicos de Pd.*



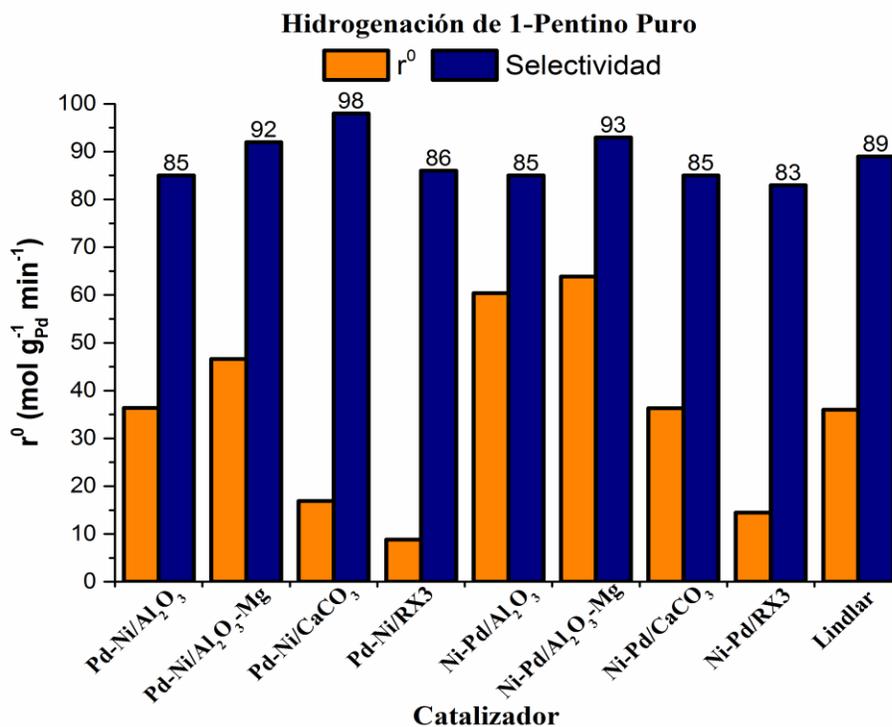
Hidrogenación de 1-Pentino C<sub>5</sub>, Catalizadores Monometálicos de Pd.



Hidrogenación de 1-Pentino C<sub>5</sub>, Catalizadores Monometálicos de Pd y Ag.

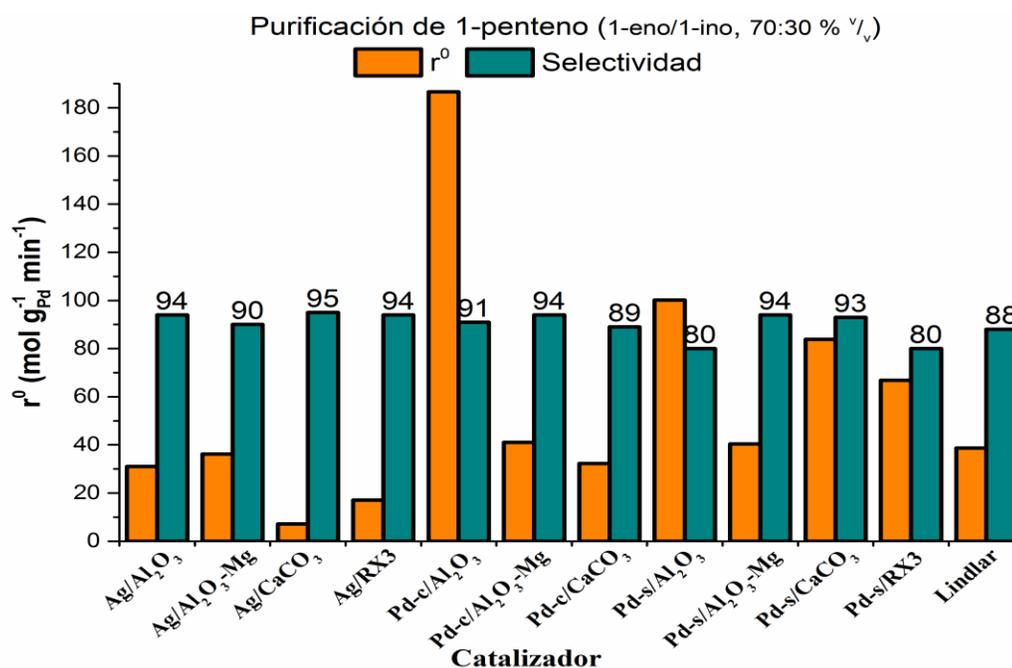


*Hidrogenación de 1-Pentino C<sub>5</sub>, Catalizadores Bimetálicos de Pd y Ni*

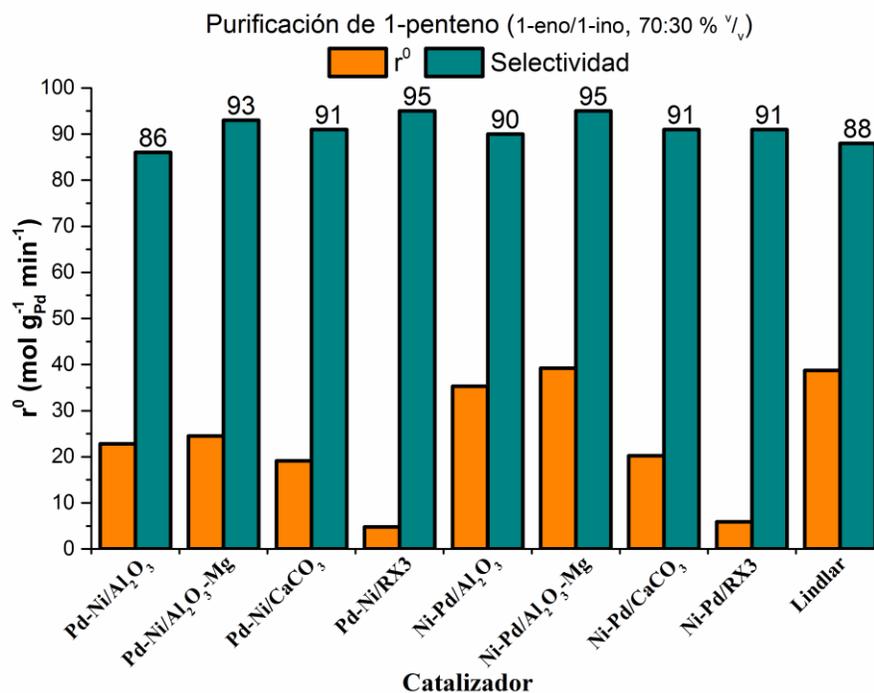


**b. Purificación de Corriente Olefínica C<sub>5</sub>.**

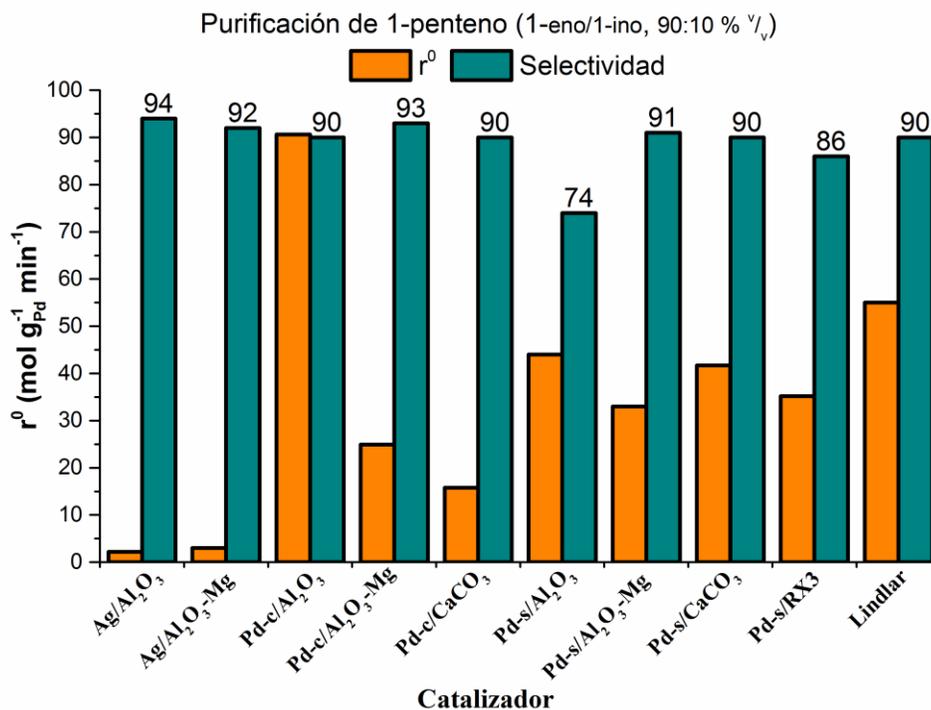
*Purificación olefínica C<sub>5</sub>, Concentración (1-pentino/1-pentino) 70:30 % v/v con Catalizadores Monometálicos de Pd y Ag.*



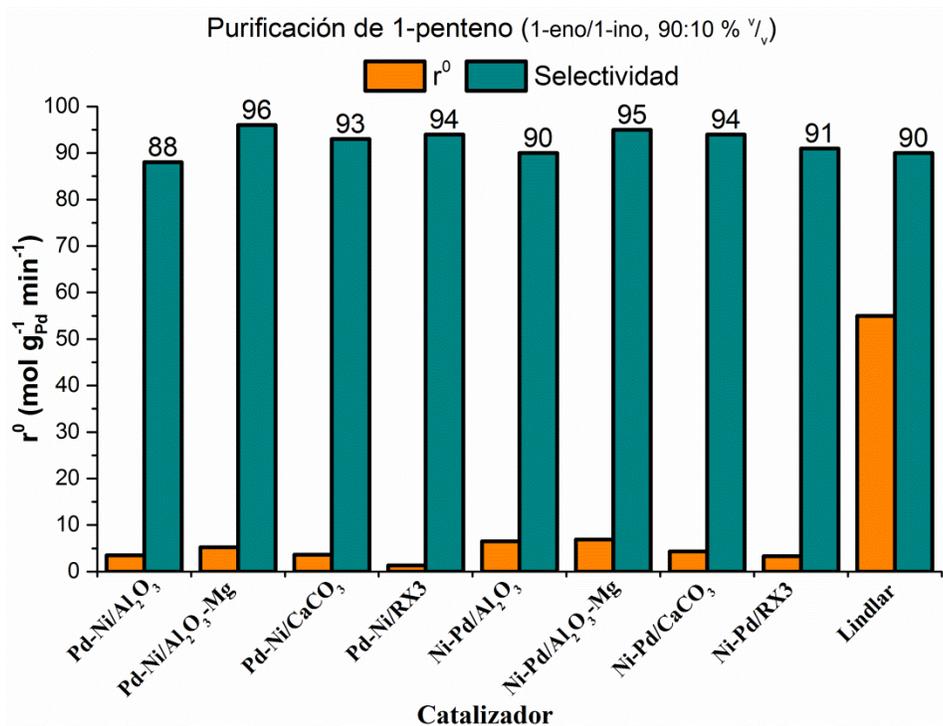
Purificación olefínica C<sub>5</sub>, Concentración (1-penteno/1-pentino) 70:30 % v/v, con Catalizadores Bimetálicos de Pd y Ni.



Purificación olefínica C<sub>5</sub>, Concentración (1-penteno/1-pentino) 90:10 % v/v, con Catalizadores Monometálicos de Pd y Ag.



Purificación olefínica C<sub>5</sub>, Concentración (1-penteno/1-pentino) 90:10 % v/v, con Catalizadores Bimetálicos de Pd y Ni.



# FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

---

---

En las futuras líneas de investigación se ha propuesto estudiar la purificación de alquenos ahora en sistema continuo (condiciones utilizadas a escala industrial para la producción de alquenos con los catalizadores previamente estudiados en fase líquida en sistemas batch (discontinuo) en la presente tesis que presentaron buenas actividades y selectividades. Además, dado que las alimentaciones utilizadas presentan compuestos sulfurados que pueden envenenar los sitios activos, se realizarán estudios de desactivación de catalizadores y se buscarán catalizadores que sean además sulforresistentes. Este análisis permitirá optimizar los parámetros de diseño del catalizador, las condiciones de operación del proceso y obtener los mejores resultados en la purificación de corrientes olefínicas a escala industrial. A partir de este se pretende seguir valorizando y purificando diferentes corrientes olefínicas industriales, no solo la estudiada en la presente tesis (Corriente C<sub>5</sub>), sino también Corrientes C<sub>7</sub> y C<sub>2</sub>, en la cual se encuentren alquinos como impurezas y que mediante hidrogenación selectiva catalítica en reactores continuos bajo condiciones suaves de T y P, sean eliminadas.

A partir de lo anterior y los resultados obtenidos en la tesis, se propondrán los siguientes objetivos específicos en la futura línea de investigación:

- Estudiar la reacción de purificación en flujo continuo de diferentes corrientes olefínicas (1-alquenos) en presencia de alquinos como impurezas, de gran importancia en la fabricación de polímeros de buena calidad. Para tal fin en un reactor trickle bed se purificarán corrientes líquidas de mezclas de: 1-penteno/1-pentino (C<sub>5</sub>), 1-hepteno/1-heptino (C<sub>7</sub>), acetileno/etileno (C<sub>2</sub>).
- Evaluar el comportamiento de catalizadores monometálicos (Pd, Ag) y bimetálicos (Pd-Ni) de baja carga metálica, sobre soportes de diferente acidez como: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con Mg y CaCO<sub>3</sub>. Los mismos demostraron ser activos y selectivos en condiciones suaves en un reactor batch (discontinuo).
- Complementar la caracterización de los catalizadores a base de Ag con el propósito de correlacionar los resultados de actividad catalítica y selectividad obtenidos en la tesis con por ej. las propiedades de tipo de sitio activo, acidez del catalizador, tamaño de partículas.

- Estudiar el comportamiento de otros catalizadores propuestos bimetálicos de Pd-Ag y Ni-Ag soportados, en la reacción de purificación en flujo continuo de las diferentes corrientes.
- Optimizar las condiciones de operación y reacción del reactor trickle bed cocorrente flujo descendente a escala laboratorio.
- Correlacionar los resultados de actividad catalítica en los procesos de purificación con las propiedades físico-químicas de los catalizadores evaluados.
- Evaluar la resistencia a venenos sulfurados usando cantidades variables de tiofeno o tiofano, entre otros. Dado que en estos procesos, la corriente a purificar tiene origen petroquímico.