

## CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICO Pd-Fe SOBRE DIFERENTES SOPORTES

Th. Linares F.<sup>1</sup>, Alberto Garrido Sch.<sup>2</sup>

### RESUMEN

Se estudiaron catalizadores bimetalicos de Pd-Fe sobre diferentes soportes tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, C, TiO<sub>2</sub> y MgO, los que fueron preparados por el método impregnación en una relación de 2/1 de Pd/Fe, la caracterización se realizó por DRX, DTP de hidrógeno, TPR, BET y TEM. Los resultados muestran una alta área superficial, una alta dispersión de los metales, con cristales pequeños y la presencia de dos tipos de centros ácidos.

**Palabras clave:** Catalizadores, caracterización, bimetalicos, Pd-Fe.

### CHARACTERIZATION OF Pd-Fe BIMETALLIC CATALYSTS ON DIFFERENT SUPPORTS

### ABSTRACT

Pd-Fe bimetallic catalysts were studied on different supports such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, C, TiO<sub>2</sub> and MgO, which were prepared by the impregnation method at a ratio of 2/1 of Pd/Fe. The characterization was performed by XRD, DTP of hydrogen, TPR, BET and TEM. The results show a high surface area, high dispersion of metals with small crystals and the presence of two types of acid centers.

**Keywords:** Catalysts, characterization, bimetallic Pd-Fe.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los alcoholes insaturados son uno de los grupos más importantes de los compuestos para la industria, especialmente para la síntesis de la química fina. La hidrogenación catalítica de aldehído  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados para producir alcoholes insaturados no es fácil, dado que preferentemente se reduce el doble enlace olefínico, por ambas consideraciones cinética y termodinámica, y el rendimiento de alcoholes insaturados es usualmente baja<sup>[1]</sup>.

Los catalizadores metálicos usados para este tipo de reacciones comúnmente como se enunció anteriormente hidrogenan el

C=C, por lo que se da el uso de promotores, los cuales otorgan selectividad hacia el carbonilo.

El paladio y platino son unos de los más importantes metales en la hidrogenación, la facilidad de hidrogenar selectivamente olefinas, es el desarrollo de muchas investigaciones. El hidruro de paladio es uno de los intermediarios, el cual controla la selectividad en la hidrogenación del acetileno<sup>[2]</sup>.

El objetivo más difícil en la hidrogenación intramolecular selectiva es la de direccionar la hidrogenación hacia los enlaces carbonilos de moléculas que contienen también dobles enlaces C=C o anillos aromáticos<sup>[3]</sup>.

1 Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Departamento de Química Orgánica, tlinaresf@unmsm.edu.pe

2 Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Departamento de Operaciones Unitarias, cgarridos@unmsm.edu.pe

La reacción de hidrogenación de aldehidos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados conducen a dos productos primarios de reacción: el aldehído saturado y el alcohol insaturado.

El uso de paladio con promotor de hierro es el tema de estudio en este trabajo, usándose diferentes soportes y su comportamiento frente a la reacción de hidrogenación del crotonaldehído. Observándose una tendencia a la formación de butiraldehído y un bajo porcentaje de conversión a crotilalcohol en algunos catalizadores, compuesto de interés debido a su uso en la industria farmacéutica.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los cinco catalizadores fueron preparados por el método de impregnación con una relación 2/1 de Pd /Fe, soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , C,  $\text{TiO}_2$  y MgO. La preparación se realizó utilizando las soluciones acuosas de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en cantidades adecuadas para lograr las relaciones mencionadas anteriormente en cada uno de los soportes. La impregnación se realizó a una temperatura de 353 K, secándolos luego por 2 horas a 373 K y calcinándolas posteriormente por 3 horas a 823 K.

## 3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de Reducción a Temperatura Programada (TPR), Desorción de Gases de  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$ , Superficie B.E.T, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de rayos X (DRX).

## 4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Para los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , MgO, C, se observa en la Fig. que presentan un pico a una temperatura bastante baja, formada por el  $\beta$ -hidruro de paladio<sup>[4]</sup>. Otro pico negativo a una temperatura cercana a 340 K, indicaría la desorción del

hidrógeno que se produce por la descomposición de la fase del  $\beta$ -hidruro de paladio antes formada.

A la temperatura entre 331 K a 370 K se observa el pico de reducción de Paladio y un hombro sobresaliente que es atribuido a la reducción de la fase producto de la interacción de los dos metales presentes Pd-Fe<sup>[4]</sup>.

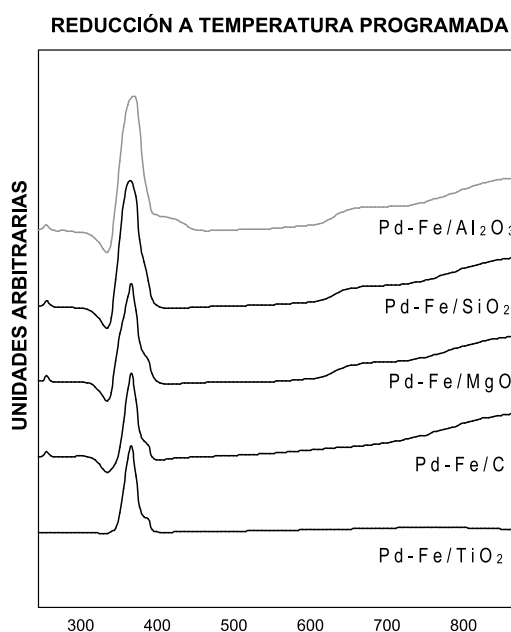


Figura 1. Reducción a Temperatura Programada.

También se observan dos picos cercanos a las temperaturas de 673 K y 850 K, respectivamente, que se asignan al paso de reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y posteriormente a Fe [8] y se presenta con mayor intensidad en las muestras soportadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , MgO.

Para el caso del catalizador soportado en titanio, no se observa ningún pico a temperaturas superiores a los 600 K, esto se explicaría debido a la naturaleza del soporte que tiende a cubrir parcialmente los sitios metálicos y evitaría la reducción de estos<sup>[5]</sup>.

En el caso del espectro del catalizador soportado en carbón el pico ubicado a los 673 K, se encuentra en menor intensidad mostrándose sí el de mayor temperatura a 850 K, esto se explicaría por la contaminación de la superficie metálica por partículas pequeñas

de carbón, que pueden ser formadas de grupos funcionales de carbón, debido a su naturaleza orgánica, durante el tratamiento de reducción<sup>[6]</sup>.

### 5. DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE H<sub>2</sub>

Se observan dos máximos de desorción ubicados en 350 K y 620 K. En la Tabla 1, se reportan los datos de superficie metálica, obtenidos por esta técnica.

Tabla 1

Catalizadores	S <sub>M</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Pd-Fe/TiO <sub>2</sub>	2.05
Pd-Fe/C	84.42
Pd-Fe/MgO	29.35
Pd-Fe/SiO <sub>2</sub>	10.23
Pd-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.12

Para el soportado en carbón posee una mayor superficie metálica, lo que se podría explicar ya que existe una mayor absorción de H<sub>2</sub>, atribuida a la naturaleza orgánica del soporte y a que posee variadas fortalezas ácidas que consisten de ambos sitios ácidos Lewis y Bronsted<sup>[7]</sup> y los cuales pueden considerarse como sitios aceptores para el spillover de H<sub>2</sub> sobre el carbón<sup>[8]</sup>. La superficie metálica se encuentra con una mayor dispersión, o que concuerda con lo expuesto en bibliografía<sup>[8]</sup>.

En el soportado en TiO<sub>2</sub>, el menor valor de superficie metálica podría explicarse a la menor cantidad de moléculas de H<sub>2</sub> absorbido en comparación a los demás catalizadores se atribuye a que podría existir poca exposición de la superficie metálica, la cual estaría cubierta por el titanio, efecto que anteriormente explicaba los análisis de TPR<sup>[5]</sup>.

Para los soportados en MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, la adsorción de hidrógeno muestra valores

intermedios de superficie metálica a lo reportado para los catalizadores anteriores.

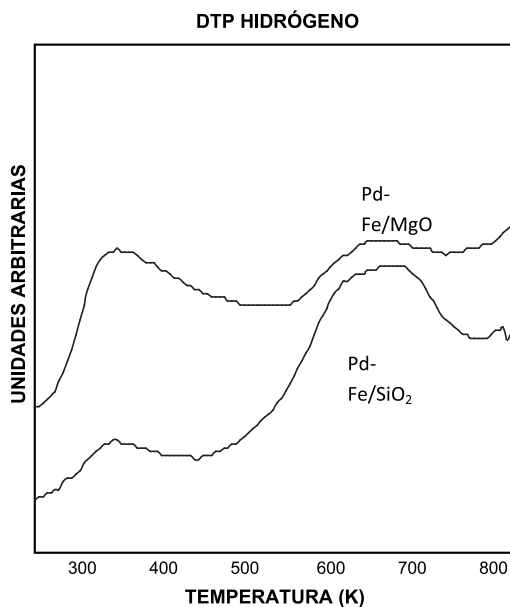
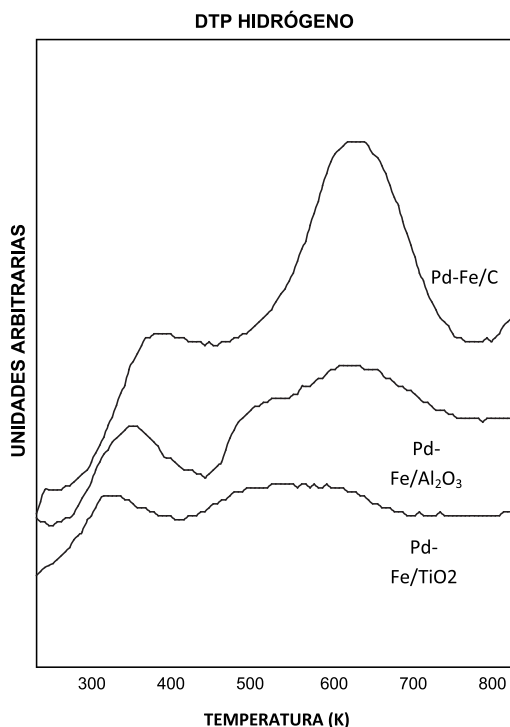


Figura 2. DTP de hidrógeno.

### 6. ÁREA SUPERFICIAL (B.E.T.)

El área superficial para los catalizadores bimetalicos se tiene en la Tabla 2.

Tabla 2

Catalizadores	Superficie B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)
Pd-Fe/C	807.27
Pd-Fe/SiO <sub>2</sub>	168.34
Pd-Fe/MgO	42.94
Pd-Fe/TiO <sub>2</sub>	8.91
Pd-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.59

Se observa que el área disminuye con respecto al área del soporte, debido a que probablemente estén cubiertos algunos poros por los gránulos metálicos soportados en su superficie.

### 7. ACIDEZ SUPERFICIAL (DTP NH<sub>3</sub>)

En la Figura 3, se presentan los espectros del análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco. Considerando que las temperaturas de desorción están relacionadas con la fuerza de los sitios, los sitios ácidos débiles presentan una desorción de NH<sub>3</sub> a bajas temperaturas, en cambio los de mayor fuerza lo hacen a temperaturas más elevadas.

Se puede observar que los espectros de los catalizadores soportados, presentan dos máximos de desorción. Para la primera desorción este oscila entre 350 a 450 K y para la segunda desorción se tiene que los picos oscilan entre las temperaturas de 590 a 710 K.

De este análisis se calcula la cantidad adsorbida de amoníaco a partir de los datos obtenidos de adsorción de amoníaco, desorción de amoníaco y superficie del catalizador (B.E.T.), los cuales se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Catalizadores	Superficie B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	Acidez NH <sub>3</sub> (μMoles/m <sup>2</sup> )
Pd-Fe/C	807.2704	0.012
Pd-Fe/SiO <sub>2</sub>	168.3385	0.035
Pd-Fe/MgO	42.9431	0.270
Pd-Fe/TiO <sub>2</sub>	8.9116	0.321
Pd-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.5927	0.700

La cantidad adsorbida de amoníaco, se puede relacionar con el área superficial expuesta del soporte, por ejemplo, para el caso del catalizador soportado en carbón, se observa en la que el área superficial es grande pero la cantidad adsorbida bastante pequeña, esto podría explicarse debido a la presencia de poros (microporos y macroporos) en la superficie del carbón y que probablemente moléculas de amoníaco adsorbidas inicialmente estén colocadas en la entrada de algunos de ellos, impidiendo así, la entrada a otras moléculas, por lo que el catalizador no adsorbe la cantidad suficiente de amoníaco, sabiendo también que la naturaleza del soporte es orgánica.

El caso del catalizador soportado en alúmina tiene una adsorción mucho mayor debido a que el óxido de aluminio es un ácido Lewis y a pesar de tener un área pequeña la adsorción es alta.

Asimismo, si tomamos en cuenta el área superficial del catalizador, la adsorción de amoníaco en el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> debería ser mayor que la adsorción en el catalizador soportado en alúmina, pero debido a la naturaleza del soporte en éste último se observa una mayor adsorción.

Se tiene en general de acuerdo a la adsorción de amoníaco una acidez decreciente considerando los soportes, como se indica a continuación:



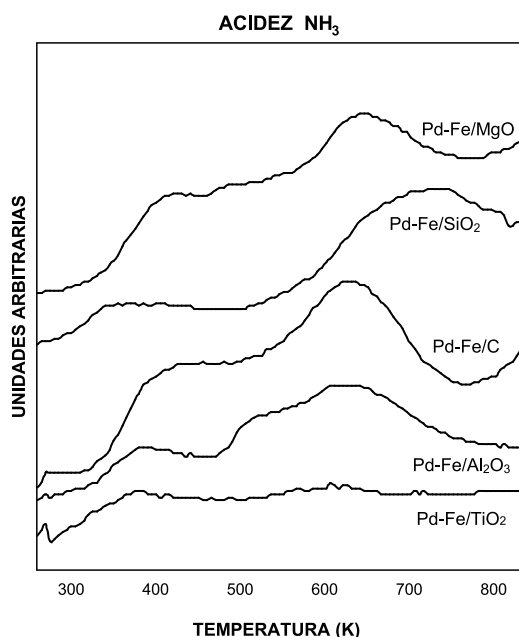


Figura 3. Análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco.

### 8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La estimación por rayos X del diámetro de cristal metálico se puede determinar por el método de Debye Scherrer. Estos se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4

Catalizadores	d ( Å )
Pd-Fe/TiO <sub>2</sub>	227.4
Pd-Fe/C	142.9
Pd-Fe/MgO	260.9
Pd-Fe/SiO <sub>2</sub>	321.2
Pd-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	373.2

Se tiene para esta técnica que el tamaño de cristal decrece de acuerdo a la siguiente serie:



### 9. CONCLUSIONES

Se determinó el grado de reducibilidad de los catalizadores con lo que se determinó que a una temperatura de 600 K el paladio en los catalizadores es reducido en su totalidad. Se puede observar en el gráfico de TPR para los catalizadores bimetalicos, la reducción de Pd a una temperatura que oscila en los catalizadores de 300 K a 340 K, la reducción de hierro aparece a cerca de 700 K, para los soportados en alúmina, sílice, y oxido de magnesio, el catalizador soportado en carbón tiene una reducibilidad de hierro mucho mayor cercano a 800 K, asimismo se puede observar la aparición de un pico cercano al pico del paladio asumiéndose este a la aleación formada por hierro-paladio, y el pico a la temperatura de 700 K al hierro sin interacción con el paladio. Se puede observar en el catalizador soportado en Titanio la presencia de un solo pico, el cual se atribuye a la reducción de la aleación de paladio y hierro, no observándose hierro sin interacción. El análisis realizado a los catalizadores monometálicos de paladio se observa en comparación a los bimetalicos una reducción en la temperatura de reducción estando el hierro presente. En el catalizador de alúmina se tiene la desaparición de un pico esto se puede explicar debido a la formación de un oxido de Pd-Fe que tiene una baja temperatura de reducibilidad.

El análisis de superficie de los catalizadores por B.E.T., nos presenta valores menores a las áreas de los soportes, esto se puede explicar por la disminución de poros debido a la deposición en estos de partículas metálicas.

El análisis de desorción de hidrógeno nos dio una estimación de la superficie metálica y dispersión metálica en la superficie de los catalizadores, calculándose así el tamaño de cristal de paladio. La acidez en los catalizadores evaluada por desorción de amoníaco está relacionada con la fuerza de los sitios, los ácidos débiles presentan desorción a baja temperatura en cambio los de mayor fuerza a temperaturas más elevadas, presentaron los espectros como se observa dos

máximos de desorción entre 400 y 700 K, mostrándose en la tabla anterior la cantidad adsorbida ( $\mu\text{moles NH}_3/\text{m}^2 \text{ cat.}$ ) para cada catalizador soportado en diferente soporte.

El análisis de difracción de rayos X nos reporta tamaños que de una manera se parecen a los reportados por desorción de hidrógeno. La fase metálica se encuentra bastante dispersa en el catalizador.

#### 10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Coloma F. App. Catal. A: General 150 165-183, 1997.
- [2] Pinna F. *et al.*, *J. Catal.* 150, 356-367, 1994.
- [3] Vannice and Sen, *J. Catal.* 115, 65-78, 1989.
- [4] Benedetti A. *et al. Catalysis Letters* 10, 215-224, 1991.
- [5] Guzzi, Laszlo, *Catal Review. Sci. Eng.*, 23(3), 329-376, 1981.
- [6] Srinivas, S., Kanta Rao P., *J. Catal.* 148, 470-477, 1994.
- [7] Merlen E. *Et al.*, *J. Catal.* 159, 178-188, 1996.
- [8] Sepulveda, J. and Figoli N. Actas Simposium Iberoamericano de Catálisis Argentina, 1994.