

ESTUDIO CATALÍTICO DEL SISTEMA Pd-Fe SOPORTADO EN CARBÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE CROTONALDEHIDO

Thais Linares F.^[1], Alfonso Garrido S., Manuel Otiniano C.^[1], P. Reyes^[2]

¹Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú

²Universidad de Concepción, Concepción-Chile

RESUMEN

Se preparó un catalizador bimetalico de Paladio-Hierro soportado en carbón por el método de impregnación, seguido de un posterior secado y calcinación. La caracterización se realizó por DRX, DTP de hidrógeno, TPR, BET y TEM. El análisis de actividad se realizó con la reacción de hidrogenación del crotonaldehido, obteniéndose una selectividad hacia butanol del 23,65%.

Palabras clave: Catálisis, catalizador bimetalico, hidrogenación, crotonaldehido.

ABSTRACT

It was prepared a bimetallic palladium-iron catalyst with support in carbon by the method of impregnation, following of drying and calcinations. The catalyst was characterized by DRX, Hydrogen DTP, TPR, BET and TEM. The test of the activity was made with the reaction of the hydrogenation of crotonaldehyde, obtained a selectivity to butanol of 23,65%.

Keywords: Catalysis, Bimetallic catalyst, Hydrogenation, Crotonaldehyde.

I. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores bimetalicos son un tópic de gran interés en catálisis debido a su gran impacto industrial y al interés científico del tema debido a que el comportamiento de las especies bimetalicas difiere frecuentemente de sus componentes. Las primeras aplicaciones comerciales significativas de catalizadores bimetalicos fueron en el uso de sistemas de Pt-Re y Pt-Ir en el reformado de nafta; y más recientemente, Ni-Cu y Ni-Cu-Co fueron aplicadas para la hidrogenación de aromáticos y olefinas de alto peso molecular en la industria de solventes.

Si bien la adición de un segundo componente para un catalizador monometalico es un

método conocido para la modificación de la selectividad y actividad. Muchos reportes han sido publicados sobre catalizadores basados en Pd bimetalicos y modificados para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos saturados.

En el presente trabajo se estudia la selectividad de un catalizador frente a un reactivo con dos grupos hidrogenables obteniéndose que, para este sistema soportado en carbón, la selectividad se ve dirigida hacia el doble enlace C=C. Si bien es cierto la obtención de alcoholes insaturados es de gran interés, no se debe dejar de dar importancia a la de los alcoholes saturados usados como solventes y en la síntesis de muchos otros compuestos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

La preparación del catalizador, así como los análisis por Rayos X, se realizaron en los laboratorios de la UNMSM. Los otros análisis y la actividad se realizaron en la Universidad de Concepción, Chile.

El catalizador fue preparado por el método de impregnación con la relación metálica del sistema Pd-Fe, con un 2% en peso de Pd y un 1% en peso de Fe, soportados sobre carbón. La preparación se realizó utilizando como sales precursoras las soluciones de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en cantidades adecuadas para lograr los porcentajes en peso mencionados anteriormente (relación peso 2/1 de Pd/Fe) en el soporte. La impregnación se realizó a una temperatura de 353 K, secando luego, por 2 horas, a 373 K; y calcinando, posteriormente, por 3 horas 823 K.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reducción a temperatura programada (TPR)

El espectro de TPR (Gráfico N.º 1). Se observa que el catalizador soportado en carbón presenta un pico a una temperatura bastante baja, la cual se atribuye a la absorción de H_2 para formar el β -hidruro de paladio³. 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 β -hidruro de paladio antes formada.

A la temperatura entre 331 K a 370 K se observa un pico con un hombro saliente; este pico se asigna a la reducción de Paladio y el hombro sobresaliente es atribuido a la reducción de la fase producto de la interacción de los dos metales presentes Pd-Fe^[3].

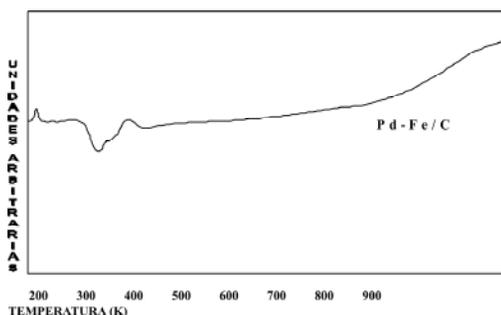


Gráfico N.º 1. Reducción a temperatura programada.

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^[3].

DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE H_2 Y CO

Se observan dos máximos de desorción ubicados en 350 K y 620 K. En la Tabla N.º 1 se presentan los resultados de los cálculos efectuados a partir de los datos obtenidos de los análisis de quimisorción y desorción de H_2 y CO .

Existe una mayor adsorción de H_2 , esto se atribuye a la naturaleza orgánica del soporte y a que posee variadas fortalezas ácidas que consisten de ambos sitios ácidos Lewis y Bronsted^[4], los cuales pueden considerarse como sitios aceptores para el spillover de H_2 sobre el carbón^[5]. La superficie metálica se encuentra con una alta dispersión lo que concuerda con lo expuesto en bibliografía^[5].

En el caso de la adsorción de CO , estos resultados se explicarían a la menor facilidad de acceso de las moléculas de CO en los microporos del carbón y a la falta del efecto spillover.

Tabla N.º 1. Resultados para el catalizador preparado.

Catalizador	Moléculas $\text{H}_2/\text{g cat.}$	S_M (m^2/g)	d (Å)	H/Pd	Moléculas $\text{CO}/\text{g cat.}$
Pd.Fe/C	$1,07 \times 10^{19}$	84,42	40	0,189	$1,00 \times 10^{19}$

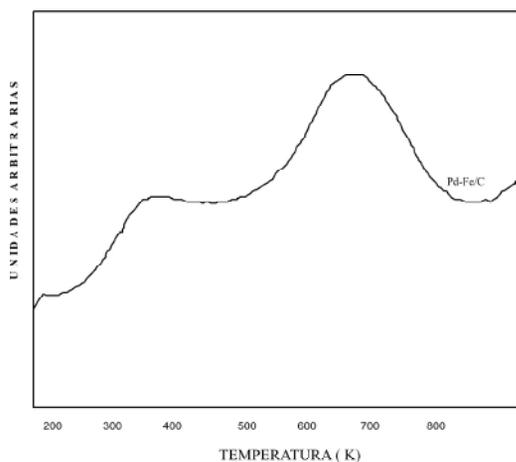


Gráfico N.º 2. DTP Hidrógeno.

Tabla N.º 2. Área superficial del catalizador.

Catalizador	Superficie B.E.T. (m ² /g)	Superficie soporte (m ² /g)
Pd-Fe/C	807,2704	900

ÁREA SUPERFICIAL (B.E.T.)

El área superficial se presenta en la Tabla N.º 2. 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.

ACIDEZ SUPERFICIAL (DTP- NH₃)

En el Gráfico N.º 3 se presenta el espectro del análisis de desorción a temperatura programada del amoníaco. Considerando que las temperaturas de desorción están relacionadas con la fuerza de los sitios, los sitios ácidos débiles presentan una desorción de NH₃ a bajas temperaturas; en cambio, los de mayor fuerza lo hacen a temperaturas más elevadas.

Se puede observar que 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 N.º 3.

La cantidad adsorbida de amoníaco se puede relacionar con el área superficial expuesta del soporte. Se observa en la Tabla N.º 3 que el área superficial es grande pero la cantidad adsorbida es 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.

Tabla N.º 3. Adsorción de NH₃.

Catalizador	Acidez NH ₃ (μmoles/m ²)
Pd-Fe/C	0,012

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 siguiente Tabla N.º 4.

Tabla N.º 4. Diámetro del catalizador.

Catalizador	d (Å)
Pd-Fe/C	142,9

Se puede observar que existe una gran diferencia con respecto al diámetro del cristal obtenido a partir de la quimisorción de hidrógeno; esto podría explicarse, pues es solo una estimación del tamaño real del cristal metálico.

Tabla N.º 5. Resultados de la hidrogenación.

Temperatura(K)	Crotonaldehído (%)	Butiraldehído (%)	Butanol (%)
299	94.03	5.97	--
318	91.10	8.85	--
353	68.90	27.11	--
373	66.88	34.20	--
393	55.46	44.54	--
413	42.38	57.62	4.72
433	34.88	65.12	6.75
453	31.28	58.60	8.86
473	27.83	62.06	10.11
493	26.88	59.57	13.55
513	24.69	59.80	18.52

ANÁLISIS DE ACTIVIDAD

En el análisis de actividad, se observa como productos de la hidrogenación del crotonaldehído a compuestos tales como butiraldehído y butanol.

El porcentaje de conversión del crotonaldehído respecto a la temperatura a estos productos se presenta en la tabla siguiente,

Tabla N.º 6. Selectividad del Pd-Fe/C.

Temperatura (K)	Butiraldehído (%)	Butanol (%)
297	100.00	--
313	100.00	--
353	100.00	--
373	100.00	--
393	100.00	--
413	92,43	7,57
433	90,60	9,39
453	86,87	13,13
473	85,99	14,01
493	81,47	18,53
513	76,35	23,65

el catalizador fue previamente reducido a 573 K in situ.

Se puede observar que la selectividad está dirigida hacia butiraldehído y butanol. La conversión hacia butanol aparece a una temperatura de 413 K con una conversión del 4,72%, llegando a una conversión máxima de 18,52% a una temperatura de 513 K. La hidrogenación en este caso es hacia el doble enlace >C=C< antes que hacia el carbonilo. Puede atribuirse a la baja temperatura de reducción del catalizador en el estudio realizado; pues a temperaturas mayores, la selectividad a crotilalcohol se incrementa^[1].

IV. CONCLUSIONES

Los soportes juegan también un papel muy importante en la actividad y selectividad de los catalizadores. Entre los primeros efectos podemos observar los grados de dispersión que se logran sobre ellos, resultados mostrados en la Tabla N.º 1. Un trabajo de Merlen y colaboradores^[6] muestra como conclusiones la relación entre fases metal-metal promotor y metal-óxido de metal promotor y los efectos estructurales y electrónicos de aleación con respecto al tamaño y dispersión de las partículas cristalinas.

En el análisis de actividad, se ha podido observar que hay una gran selectividad hacia el enlace saturado; lo que es de esperar, pues es el más fácilmente hidrogenable, En el estudio de un sistema parecido con Pt-Fe/C, se ha logrado la hidrogenación del enlace carbonilo^[2], esto podría explicarse al gran poder hidrogenante que posee el platino y su temperatura alta de hidrogenación en comparación al paladio.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Benedetti A *et al.* Catal Lett 1991; 10:215-224.
- [2] English y Lercher *et al.* J Catal 1997; 166:25-35.
- [3] Srinivas S, Kanta P. J Catal 1994; 148:470-477.
- [4] Sokol'skii DV *et al.* React Kinet Catal Lett 1987; 33:399.
- [5] Delbecq F y Sautet P. J Catal 1995; 152:217.
- [6] Merlen E *et al.* J Catal 1996; 159:178-188.
- [7] Coloma F. Applied Catal. A: General 1997; 150:165-183.
- [8] Vannice y Sen. J Catal 1989; 115:65-78.
- [9] Coloma F *et al.* Applied Catalysis A: General 1997; 150:165-183.
- [10] English y Lercher *et al.* J Catal 1997; 166:25-35.
- [11] Coloma F *et al.* Applied Catalysis A: General 1996; 148:63-80.
- [12] Benedetti A *et al.* Catal Lett 1991; 10:215-224.
- [13] Guzzi, Laszlo, Catal Rev Sci Eng 1981; 23(3):329-376.
- [14] Srinivas S, Kanta P. J Catal 1994; 148:470-477.
- [15] Merlen E *et al.* J Catal 1996; 159:178-188.
- [16] Sepulveda J y Figoli N. Actas Simposium Iberoamericano de Catálisis. Argentina, 1994.
- [17] Special Periodical Reports (Eds. J. Spivey) Vol 1, The Society of Chemistry, London; 1994; p. 318,
- [18] Bond *et al.* Summary of Techniques. Structure of Metallic Catalysts. pp. 364-371.
- [19] Guerrero - Ruiz, Sepulveda - Escibano y Rodriguez - Ramos. Applied Catal A: General 1992; 81:81-100.
- [20] Gallezot P y Richard D. Catal Rev Sci Eng 1998; 40(1&2):81-126.
- [21] Sokol'skii DV *et al.* React Kinet Catal Lett 1987; 33:399.
- [22] Delbecq F y Sautet P. J Catal 1995; 152:217.