



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

HIDROGENACION SELECTIVA DE FENILACETILENO EN Pd/Al₂O₃
EFECTO DE LA ADICION DE Pt, DEL TAMAÑO DE PARTICULA
Y ENVENENAMIENTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA

P R E S E N T A:

Q. I. JOSE LUIS RODOLFO BENITEZ AGUILAR

MEXICO, D. F.

ABRIL DE 1993

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Cromatografía de Gases de la División de Química Analítica del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Alicia del Angel Montes, a quien expreso mi agradecimiento por su valiosa orientación en el desarrollo de esta Tesis.

A los Drs. Ricardo Gomez Romero e Isaac Schifter Secora por haber aceptado ser sinodales en la presente Tesis.

A las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo y a todas aquellas personas que desinteresadamente participaron en el desarrollo de esta Tesis.

D E D I C A T O R I A

CON CARIN̄O

A MIS PADRES

HERMANOS

SOBRINOS

A ROSA MARIA

I N D I C E

| | pag. |
|---|------|
| Resumen | 1 |
| Objetivos | 2 |
| CAPITULO I | 3 |
| 1.1. Generalidades | 3 |
| 1.1.1. Efecto de adición de monóxido de carbono | 7 |
| 1.1.2. Influencia de la dispersión | 7 |
| 1.1.3. Efecto de la acidez | 8 |
| 1.1.4. Efecto del envenenamiento | 9 |
| 1.1.5. Adición de iones metálicos | 11 |
| 1.1.6. Efecto de la aleación de Pd con otros metales | 11 |
| 1.2. Bibliografía | 12 |
| CAPITULO II | 15 |
| 2.1. Preparación de catalizadores | 15 |
| 2.1.1. Catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd/Al ₂ O ₃ | 15 |
| 2.1.2. Envenenamiento de catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ y SiO ₂ | 17 |
| CAPITULO III | 19 |
| 3.1. Caracterización de los catalizadores | 19 |
| 3.1.1. Quimisorción | 19 |
| 3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión | 21 |
| 3.2. Bibliografía | 22 |
| CAPITULO IV | 23 |
| 4.1. Medidas de las propiedades catalíticas | 23 |
| 4.1.1. Condiciones de reacción | 24 |
| 4.1.2. Cálculos | 25 |
| CAPITULO V | 27 |
| 5.1. Efecto de la adición de Pt al Pd/Al ₂ O ₃ en la hidrogenación de fenilacetileno | 27 |
| 5.1.1. Introducción | 27 |
| 5.1.2. Resultados y discusión | 28 |

| | | |
|----------|---|----|
| 5.1.3. | Conclusiones | 34 |
| 5.2. | Bibliografía | 36 |
| | CAPITULO VI | 38 |
| 6.1. | Efecto de la dispersión y soporte | 38 |
| 6.1.1. | Introducción | 38 |
| 6.1.2. | Resultados y discusión | 39 |
| 6.1.3. | Conclusiones | 44 |
| 6.2. | Bibliografía | 45 |
| | CAPITULO VII | 46 |
| 6.1. | Efecto del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y tiofeno | 46 |
| 6.1.1. | Introducción | 46 |
| 6.1.2. | Resultados y discusión | 47 |
| 6.1.2.1. | Envenenamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 47 |
| 6.1.2.2. | Envenenamiento por tiofeno | 51 |
| 6.1.3. | Conclusiones | 52 |
| 6.2. | Bibliografía | 53 |
| | CAPITULO VIII | 54 |
| 8.1. | Conclusiones generales | 54 |

RESUMEN

Se estudio la hidrogenación selectiva de fenilacetileno en catalizadores de Pd/Al₂O₃, el efecto de adición de Pt, el tamaño de partícula en la actividad y selectividad tanto en catalizadores soportados Al₂O₃ como SiO₂ y por último el envenenamiento con (NH₄)₂SO₄ y tiofeno.

La dispersión metálica (%D) se determinó por gravimetría utilizando el método de titulación hidrógeno-oxígeno. Los diámetros promedio de partícula fueron determinados por Microscopía Electrónica en un equipo de transmisión Jeol 100CX.

La determinación de la actividad catalítica se llevo a cabo en un reactor diferencial a baja conversión (<15%) en la mayoría de los casos. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: Presión parcial del fenilacetileno de 6.6 torr, presión parcial de hidrógeno 760 torr, masa del catalizador 0.050-0.015 gr. y temperatura de reacción 45°C.

En base a los resultados concluimos que: a) la actividad del Pd es mayor que la del Pt en catalizadores soportados en Al₂O₃, mientras que la selectividad hacia estireno es menor en Pd que en Pt, probablemente a la menor formación de residuos carbonaceos en la superficie, el cual es mayor en Pt; b) En los catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ se observo un efecto de segregación del Pt a contenidos \geq 35% de Pt; c) La actividad en los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ y Pd/SiO₂ no se ven afectados por el tamaño de partícula, ni se observa efecto de soporte en la selectividad del Pd en Al₂O₃ ó SiO₂; d) Hay un aumento de la selectividad en función del tiempo, debido a que se depositan especies oligoméricas; e) La selectividad inicial en catalizadores envenenados de baja dispersión es menor que en catalizadores no envenenados; f) Los catalizadores envenenados con

CAPITULO I

1.1. GENERALIDADES

El grupo funcional $RC=CR$ es de gran interés en la síntesis orgánica, su gran versatilidad ha sido el resultado de la facilidad con el cual se puede formar enlaces $C=C$ y $C-C$ (1). La reacción de semi-hidrogenación fué descubierta por Sabatier y Senderens (2) y la estereoselectividad fué estudiada primero por Paal y Hatmann en 1909 (3). Ambas selectividad y estereoselectividad han sido el objetivo de varias publicaciones.

La producción de etileno en una planta típicamente petroquímica contiene de 0.1% a 3% de acetileno, como una impureza. Si se desea usar la corriente de etileno para la producción de polímeros ú otras operaciones petroquímicas, entonces es necesario reducir el nivel de acetileno a 5 ppm (4,5).

La polimerización de acetileno ocurre como una reacción lateral no deseada, produciendo un oligómero llamado "Aceite Verde" de alto peso molecular el cual es continuamente drenado de los reactores. Este material es el responsable de la desactivación de los catalizadores, los catalizadores deben ser regenerados cada 6 a 18 meses y pueden durar hasta 6 años (6). Para el caso del contenido de acetileno en butadieno, para ser polimerizado, debe ser mas bajo que 100 ppm, para evitar el envenenamiento del catalizador. Para esto la eliminación selectiva de trazas de acetileno en presencia de dobles enlaces es por tanto relevante para la industria de la polimerización (7). La manufactura de butenodiol, para una mejor materia prima en la síntesis de insecticidas y vitamina B_6 , es también de interés industrial y que pueden ser obtenidos de acetileno.

sulfato y tiofeno, se observa un aumento en la selectividad en función del tiempo.

O B J E T I V O S

Los objetivos de la reacción de hidrogenación selectiva de fenilacetileno en $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ son los siguientes:

1.- Estudiar la influencia del Pt en las propiedades catalíticas de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la hidrogenación de fenilacetileno.

2.- Determinar la posible formación de aleaciones Pt-Pd en estos catalizadores soportados en Al_2O_3 .

3.- Estudiar el efecto del tamaño de partícula del Pt y del Pd soportados en Al_2O_3 , en la actividad y selectividad para la hidrogenación de fenilacetileno.

4.- Estudiar el efecto del soporte en las propiedades catalíticas del Pd.

5.- Investigar el efecto de los venenos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y tiofeno en catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pd/SiO_2 .

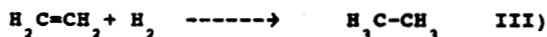
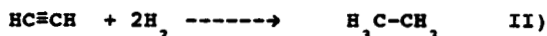
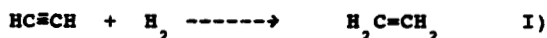
Los catalizadores coloidales de Pd (no soportados), fueron los mas comúnmente usados hasta 1900, después estos catalizadores llegaron a ser obsoletos. La alternativa fue el catalizador Pd/Al₂O₃ que es altamente selectivo y estereoselectivo en reacciones en fase vapor.

Los catalizadores Lindlar e Isler han sido usados por varios investigadores para este tipo de procesos (8,9). El catalizador de Pd aún cuando es muy selectivo hacia la semi-hidrogenación del triple enlace, no reúne los requerimientos industriales y debe ser modificado para incrementar su selectividad, por uno de los seis procedimientos generales siguientes:

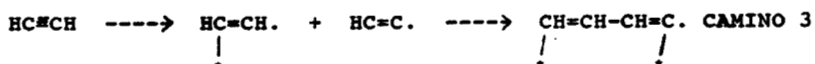
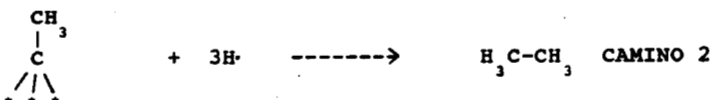
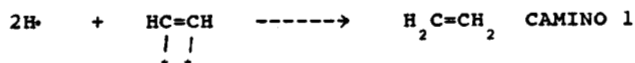
- 1) Por adición de monóxido de carbono (10).
- 2) Variando la dispersión y tamaño de partícula del Pd (11).
- 3) Modificando su acidez, la cual promueve la formación de oligómeros (12).
- 4) Por adición de bases orgánicas y sulfuros (13).
- 5) Por adición de varios iones metálicos (14).
- 6) Por aleación de Pd con otros metales semejantes como Cu, Ag ó Pb (15).

Cada uno de estos seis procedimientos para mejorar la selectividad se discutirá mas adelante.

La hidrogenación de acetileno puede involucrar tres tipos de reacciones:



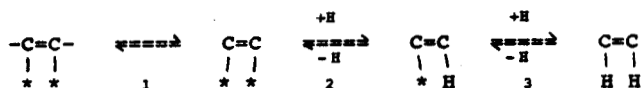
La velocidad de la tercera etapa es algunas veces dos órdenes de magnitud más alta que la etapa I. Cada una de estas reacciones de hidrogenación siguen tres posibles caminos de reacción:



El camino 1 toma lugar a través de la adsorción asociativa de acetileno produciendo la semi-hidrogenación selectiva. El camino 2 involucra la reacción de acetileno con el hidrógeno adsorbido sobre el catalizador para formar una especie etilidina responsable para la formación del alcano y así reduciendo la selectividad. El camino 3 implica la adsorción disociativa de acetileno resultando la formación de especies de polímeros C_4 . Los catalizadores comerciales son desactivados como un resultado de la migración del polímero formado en la superficie catalítica y la consecuente ocupación de los sitios activos del Pd.

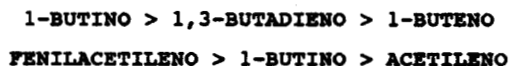
Comportamiento cinético: G. Cocco y col. (16) encontró que la reacción de hidrogenación de fenilacetileno y estireno pueden ser expresados como de orden cero. Estos valores fueron obtenidos de mediciones volumétricas basadas sobre el consumo de hidrógeno. Este mismo orden de reacción lo obtuvo M.A. Aramendia y col. (17), cabe aclarar que estas dos hidrogenaciones fueron utilizando diferentes solventes. En todos los experimentos cinéticos la hidrogenación de fenilacetileno a un tiempo infinito da un solo producto, la formación de etilbenceno. Este orden de reacción da a suponer el mecanismo de

Horiuti-Polanyi:



Si la etapa tres es lenta, el resultado de la ecuación cinética incluye la densidad de superficie de los sitios libres, el cual es una función del alquino y concentración de hidrógeno y varía de un valor máximo a cero, como el alcance de la adsorción incrementa (experimentalmente se ha encontrado que la adsorción de alquino es más fuerte que la de hidrógeno).

Ahora comparemos el orden de reacción para diferentes tipos de compuestos, para el caso de acetileno, 1-buteno, 1,3-butadieno que son de orden cero, pero para el caso de 1-butino tiene un aparente orden negativo (el 1-butino es casi completamente transformado a butano). La velocidad de hidrogenación es más alta para 1-buteno que para 1,3-butadieno. J.P. Boitiaux (18) menciona que estos últimos ejemplos, pueden ser explicados, mediante la fuerza de adsorción que tenga cada compuesto con la superficie, así los alquinos se adsorben más fuertemente que las diolefinas, y éstos, a su vez, se adsorben más fuertemente que las olefinas. Así podemos construir una supuesta orden de adsorción de compuestos insaturados.



Los últimos ejemplos lo podemos explicar, debido a su peso molecular (o punto de ebullición) y número de insaturaciones que tenga el compuesto, tomando en cuenta el grupo funcional.

1.1.1. EFECTO DE ADICION DE MONOXIDO DE CARBONO.

Industrialmente el CO es usado para la modificación y el control de selectividad. McGown (19) estudió la cinética de hidrogenación selectiva de acetileno y encontró que, aunque el CO inhibe ambos, el consumo de acetileno y la formación de etano, incrementa la selectividad. Esto lo explica Guzzi (20), debido a que el CO se quimisorbe fuertemente, disminuyendo el número de sitios responsables para la formación de especies etilidinas ó estéricamente impide la reacción superficial conduciendo a que las especies en la superficie disminuya el contenido de acetileno, reduciendo así la formación de etano.

1.1.2. INFLUENCIA DE LA DISPERSION

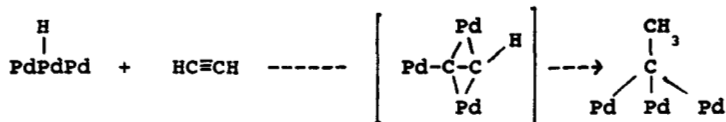
G. Cocco (16) estudió la influencia de la dispersión del metal sobre la selectividad de hidrogenación de fenilacetileno a estireno catalizado por Pd soportado, encontrando que los catalizadores con mejor dispersión metálica, aumentan la selectividad, aunado también a una baja presión de hidrógeno.

Ponec y col. (21) estudiaron la selectividad como una función de la conversión a diferentes tamaños de partícula para la hidrogenación de acetileno a etileno: se observó que en partículas pequeñas la conversión aumenta, aunado a un aumento en la selectividad, en partículas grandes al aumentar la conversión la selectividad permanece constante. Existe una ligera tendencia a bajar la selectividad en dispersiones altas (pequeñas partículas), estas partículas son menos sensibles al depósito de carbón (26). Para el caso de catalizadores con Ir la selectividad a estireno incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye.

Boitiaux (18) también estudió la variación del TON (s^{-1}) como

una función de la dispersión metálica, en la hidrogenación de 1-buteno, 1,3-butadieno y 1-butino. El TON permanece constante para el caso de 1-buteno y 1,3-butadieno con diferentes dispersiones metálicas, y en el caso de 1-butino al aumentar la dispersión disminuye el TON, lo cual indica que a altas dispersiones baja la velocidad de hidrogenación para el alquino. Es claro que la reacción de hidrogenación del grupo alquino se ve afectado por la influencia del tamaño de partícula.

Para aquellos que tienen pobre dispersión, el grupo acetileno puede interaccionar con varios átomos de Pd adyacentes. La quimisorción delocalizada puede conducir a un tiempo grande de residencia sobre la superficie, y por tanto, la adsorción disociativa en los vacancias puede facilitar la ruptura de los enlaces C-H, así la adsorción de hidrógeno origina la formación de especies alquilidinas, cuya hidrogenación produce exclusivamente etano (11).



1.1.3. EFECTO DE LA ACIDEZ

Efecto de la actividad catalítica en la hidrogenación de fenilacetileno también se ve afectada por la acidez del soporte (22), al incrementar la acidez aumenta la actividad. Para el caso de la hidrogenación de acetileno, tanto la conversión como la selectividad, también es afectada por la acidez, por ejemplo, el Pd en soportes ácidos da baja selectividad. Esto puede ser el resultado de una clara relación entre acidez y la formación de especies de polímeros y la subsecuente migración de hidrógeno del metal a estas especies a través del efecto spillover, así reduce la selectividad. El soporte alcalino es probablemente la mejor dirección para proceder a mejorar

la catálisis de hidrogenación selectiva y aumento de la actividad. Se han estudiado diferentes soportes en la hidrogenación del grupo funcional acetileno, teniendo que la mayor selectividad se da para el $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ y para otros soportes en forma decreciente se tiene, la fibra de carbón, sílica y carbosieve.

1.1.4. EFECTO DEL ENVENENAMIENTO.

Referente al envenenamiento de los catalizadores para el aumento de selectividad, ya sea agregando aminas ó sulfuros, se ha observado con respecto a la adición de aminas para envenenar el catalizador, la quinolina es la que da mejor selectividad, ésto se debe a que modifica la velocidad del triple y doble enlace, mientras la velocidad del triple enlace es incrementado, probablemente como resultado de ser menos adsorbido y para el doble enlace disminuye su velocidad. Podemos decir que los compuestos de nitrógeno son promotores de selectividad de la hidrogenación del grupo acetileno a su correspondiente olefina. Boitiaux (23) también estudió el efecto de la piperidina sobre la hidrogenación de 1-butino, encontrando que a altas dispersiones la piperidina incrementa el turnover en un factor de 4 a 5, provocando fuertemente la inhibición de la subsecuente hidrogenación de 1-buteno. Esto es debido a que la piperidina actúa como un ligando, reduciendo la fuerza de adsorción de los hidrocarburos.

En el caso de envenenamiento con sulfuro en catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ involucra dos tipos de átomos de azufre: una forma lábil en equilibrio con el veneno alimentado y una fuerte e irreversible adsorción responsable para la incompleta regeneración del catalizador. Esto sugiere que las propiedades electrónicas de Pd son modificadas en el proceso de regeneración del envenenamiento, y que ellos son muy importantes en la actividad catalítica (24).

Haciendo un parentesis, hablaremos del envejecimiento del catalizador, que debido a formación de compuestos oligoméricos de alto peso molecular en la superficie y depósitos carbonáceos dentro de los poros (25), bloqueando sitios activos provocando la desactivación, pero los depósitos de capas carbonaceas aumentan la selectividad a etileno (21).

Para el caso de catálisis heterogénea, el uso de diferentes disolventes no se ve afectado considerablemente los coeficientes de adsorción de los reactivos y productos, pero los disolventes menos polares producen mayor selectividad, aunado a una disminución de la velocidad inicial.

Con respecto a la morfología del catalizador se encuentra que en partículas pequeñas hay formación de aglomerados bimetalicos de Pt-Pd (26), esto se logra mediante una cuidadosa cantidad de ambos elemento al mismo tiempo (27), de igual manera se pueden encontrar partículas de Catalizadores de desintegración de lecho fluidizado (F.C.C.) en un amplio rango de temperatura.

Es bien conocido que la actividad y selectividad de estos catalizadores dependen del método de preparación del catalizador, de las condiciones de pretratamiento, del tipo del soporte usado, y de las características de dispersión. Así tenemos que la dispersión está estrechamente relacionada con la naturaleza del soporte, El pretratamiento catalítico de éste, está principalmente enfocado sobre el efecto de H_2 , O_2 , CO y los reactivos (25,28), por ejemplo, el incremento de la actividad con el pretratamiento en presencia de H_2 y el incremento en la selectividad (particularmente a bajos niveles de conversión con fenilacetileno), todo esto es bien conocido y que la naturaleza de especies activas en catalizadores de Pd soportado cambian dependiendo del tratamiento y las características del catalizador conduciendo un cambio en la actividad y selectividad. Se ha demostrado que a $300^\circ C$ en corriente de aire hay formación de PdO

y que facilmente se reduce en hidrógeno a temperatura ambiente (29). Esto no sucede en el caso de platino, ya que para oxidarlo se necesita temperatura mas alta.

Se conocen dos tipos de hidruro-Pd (α y β) que son formados durante la hidrogenación y también hay una posibilidad de transición continua de β -Pd-H a α -Pd-H, de estos dos tipos de hidruros-Pd los sitios α son selectivos para la formación de olefinas, mientras que los tipos β promueven la formación de alcanos.

1.1.5. ADICION DE IONES METALICOS

Poco se ha escrito con respecto a la adición de iones metálicos. G. Carturan y col.(22), encontraron que se producen cambios en la composición y propiedades catalíticas con la adición de iones metálicos, en el caso del óxido de sodio (Na_2O), fué agregado a catalizadores de Pd y Pt (preparados por el método sol-gel), observando que al aumentar el contenido de Na_2O disminuye la actividad en la hidrogenación del fenilacetileno, teniendo a su vez similares selectividades, esto lo correlacionaron con la acidez del soporte con la concentración de Na_2O .

1.1.6. EFECTO DE LA ALEACION DE Pd CON OTROS METALES

Muchos trabajos han mostrado que las aleaciones pueden cambiar drásticamente los patrones de selectividad del metal individual. Se ha establecido que el efecto predominante ya conocido y bien estudiado sistema de aleaciones, es el llamado efecto de ensamble de tamaño. La aleación cambia la configuración, composición y disponibilidad del grupo de sitios contiguos de átomos del metal activo, requerido para una reacción dada. Para el caso de hidrogenación de acetileno hay una diferencia, el mejor catalizador

para la selectividad hacia el etileno es $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, pero este depende sobre el remplazo del etileno adsorbido (un intermediario conduce a la hidrogenación completa) de la superficie por etino (acetileno), la selectividad es entonces determinada por la relación del calor de adsorción de ambos, acetileno y etileno, ya que en muchos casos el calor de adsorción no es marcadamente influenciada por la aleación, solamente otros factores que reemplazan el cambio de selectividad por aleación. Por ejemplo, el cobre muestra una baja, pero no obstante buena medida de actividad en la hidrogenación de acetileno, en contraste con el oro que es completamente inactivo. Combinando iridio con ambos Cu y Au tienen el mismo efecto, la selectividad a etileno aumenta por aleación, sin embargo es más pronunciado con el Cu, que con el Au; los bimetalicos de Cu son más activos (30). Por último, en la hidrogenación de acetileno hay al menos dos efectos importantes que determinan la selectividad a etileno. El primero es el tamaño de ensamble de grupo, el cual conduce a un incremento en la selectividad a etileno, cuando el promedio de tamaño de grupo disminuye. Este puede ser realizado por disminución de la partícula ó por aleación con un metal inactivo. Este efecto fue encontrado ser importante con catalizadores de Ir. El segundo efecto es debido a el depósito de capas carbonaceas sobre la superficie del metal. Un aparente efecto de tamaño de grupo es inducido por estas capas. El depósito de capas carbonaceas da un incremento en la selectividad a etileno y es asimismo también sensible al tamaño de partícula (21).

1.2. BIBLIOGRAFIA

- 1.- R.A. Raphael, Acetylene in Organic Synthesis, Academic Press, New York, 1955, p.56
- 2.- P. Sabatier and J.B. Senderens, C.R. Acad Sci., Ser. C., 128(1899)1173; 131(1900)40.
- 3.- C. Paal y W Hatmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 42(1909)3930.

- 4.- Nasi, M.; Alikoski, M.; White D.C., Hydrocarbon Process., june, 1985,p.57
- 5.- C.E. Gigola, H.R. Aduriz and P. Bodnariuk, Applied Catalysis,27(1986)113
- 6.- Huang,W., Hydrocarbon Process., octubre, 1979.p.131
- 7.- I. Kummerow, D.L. Trimm and M.S. Wrainwright, Appl Catal., 27(1986)161
- 8.- I. Heilbron, E.R.H. Jones, J.B. Toogood and B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 88(1949)1827.
- 9.- O. Isler, W. Huber, A. Ronco and M.Kofler, Helv. Chim. Acta., 30(1947)1911.
- 10.- W.T. McGown, C. Kemball and D.A. Whan, J. Catal., 51(1978)173.
- 11.- A Sarkani, A.H. Weiss y L. Guzzi, J. Catal., 98(1986)550.
- 12.- R.P. Denkewicz, A.H. Weiss y W.L. Kranich, J. Wash. Acad. Sci., 74(1984)19.
- 13.- J.P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, Appl. Catal., 15(1985)317.
- 14.- B.T. Mallat, S. Szabo y J. Petro, J. Acta Chim. Hungar., 119(1985)127.
- 15.- S. Leviness, V. Nair, A.H. Weiss, Z. Schay y L. Guzzi, J. Mol. Catal., 25(1984)131.
- 16.- G. Facchin y G. Cocco, J. Catal. 76(1982)405
- 17.- M.A. Aramendia, V. Borau, C.M. Marinas, Appl. Catal., 63(1990)375.
- 18.- J.P. Boitiaux, J. Cosyns y E. Robert Appl. Catal. 32(1987)145
- 19.- McGown, W.T. Kemball y Whan,D.A., J. CATAL., 51(1978)173.
- 20.- J. Margitfalvi y L. Guzzi.,J.Catal.72(1981)185.
- 21.- A.J. Den Hartog, M. Deng, F. Jongerius y V. Ponec J. of Molecular Catal. 60(1990)99
- 22.- G. Carturan, G. Facchin., J. of Non Crystalline Solids., 48(1982)219
- 23.- J.P. Boitiaux, J. Cosyns y S. vasudevan, Appl. Catal.,15(1985)317.

- 24.- Pablo C. L'Argentiere y Nora S. Fùgoli Appl. Catal., 61(1990)275.
- 25.- John M. Moses, Alvin H. Weiss y Karoly Matusek., J. Catal., 86(1984)417.
- 26.- Journal of Catalysis 64(1980)487.
- 27.- G. Cocco, G Carturan, S. Enzo, y L.Schiffini, J. Catal., 85(1982)405.
- 28.- J. Margitfalvi y L. Guzzi, J. Catal., 72(1981)185.
- 29.- H. Chen y L. D. Schmidt J. Catal., 56(1979)198.
- 30.- Tanaka, K.I. y K. Tamaru, J. Catal., 2(1963)366.

C A P I T U L O I I

2.1. PREPARACION DE CATALIZADORES

2.1.1. CATALIZADORES DE Pt, Pd y Pt-Pd/Al₂O₃

Los catalizadores monometálicos y bimetalicos fueron preparados por impregnación y coimpregnación, respectivamente; el soporte utilizado fué alúmina Spheralite SCS-250, malla 230-270 con una área B.E.T. de 250 m²/g. (Rhone-Poulenc). El soporte fue sometido a un tratamiento térmico de 400°C a 450°C durante 12 Hrs., a una velocidad de calentamiento de 3°C/min en una corriente de aire de 1 ml/seg.

La solución de impregnación fué preparada con ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆ · 6H₂O) y cloruro de paladio (PdCl₂) de Merck, Grado Analítico.

Una vez preparados los catalizadores en las concentraciones deseadas tanto los monometálicos como los bimetalicos, se procedió a secarlos durante 12 Hrs a una temperatura de 100°C a 110°C en aire. Posteriormente fueron reducidos en un reactor de lecho fijo, al cual se le hizo pasar un flujo de H₂ a una velocidad de 1 ml/seg, calentando a una razón de 3°C/min, hasta alcanzar la temperatura de 400°C, la cual se mantuvo durante 2 Hrs. Posteriormente se disminuyo la temperatura lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente sin eliminar el flujo de H₂. Las concentraciones de los metales para los catalizadores preparados se encuentra en la Tabla 1.

Para estudiar el efecto del tamaño de partícula y soporte, en catalizadores de Pd, se prepararon por el método de impregnación, los siguientes catalizadores (Tabla 2). La sílice que se utilizó fué la Ketjen F-2 de 380 m² / g. y para el caso del catalizadore Pd al 0.2% se utilizó α-Al₂O₃. En estos dos últimos catalizadores se les hizo el

TABLA 1
CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES Pt, Pd, Pt-Pd/Al₂O₃ Y Pd/SiO₂

| CATALIZADOR | % METAL | | % ATOMICO | | A.S.T. | SOPORTE | % D | Φ | Φ̄ |
|-------------|---------|-----|-----------|------|--------|----------------------------------|-------|------|-----|
| | Pt | Pd | Pt | Pd | | | | | |
| A2 | 0.3 | | 100 | | 3.7E18 | γ Al ₂ O ₃ | 39.8 | 26 | 24 |
| A1 | 1.0 | | 100 | | 9.9E18 | γ Al ₂ O ₃ | 32.2 | 31 | 28 |
| A | 3.0 | | 100 | | 1.2E19 | γ Al ₂ O ₃ | 12.7 | 80 | 115 |
| AB1 | 4.0 | 1.0 | 68.6 | 31.4 | 9.2E18 | δ Al ₂ O ₃ | 5.1 | 202 | 91 |
| AB2 | 3.0 | 2.0 | 45.0 | 55.0 | 8.9E18 | γ Al ₂ O ₃ | 4.3 | 238 | 100 |
| AB3 | 1.5 | 1.5 | 35.3 | 64.7 | 8.8E18 | γ Al ₂ O ₃ | 6.7 | 156 | 87 |
| AB4 | 2.0 | 3.0 | 26.7 | 73.3 | 1.6E19 | δ Al ₂ O ₃ | 7.1 | 146 | 89 |
| AB5 | 1.0 | 4.0 | 12.0 | 88.0 | 1.7E19 | γ Al ₂ O ₃ | 6.6 | 160 | 69 |
| B | | 3.0 | | 100 | 1.1E19 | γ Al ₂ O ₃ | 6.5 | 157 | 102 |
| B1 | | 1.0 | | 100 | 7.5E18 | γ Al ₂ O ₃ | 13.2 | 80 | 74 |
| B2 | | 0.3 | | 100 | 6.0E18 | δ Al ₂ O ₃ | 35.5 | 30 | 40 |
| B3 | | 0.2 | | 100 | 5.7E18 | α Al ₂ O ₃ | 50 | 21 | 65 |
| B4 | | 0.1 | | 100 | 5.7E18 | γ Al ₂ O ₃ | 100.0 | < 10 | 20 |
| B5 | | 3.0 | | 100 | 1.3E19 | SiO | 7.4 | 137 | 115 |
| B6 | | 0.5 | | 100 | 2.8E19 | SiO | 100.0 | 10 | 20 |
| B7 | | 0.1 | | 100 | 5.7E18 | SiO ₂ | 100.0 | < 10 | 20 |

MINIMO DE TAMAÑO DE PARTICULA DETECTABLE 20 Å POR M.E.

A.S.T = ATOMOS SUPERFICIALES TOTALES POR gr DE CATALIZADOR

Φ = TAMAÑO DE PARTICULA POR QUIMISORCION

Φ̄ = TAMAÑO DE PARTICULA POR MICROSCOPIA ELECTRONICA

% D = PORCIENTO DE DISPERSION

TABLA 2
CATALIZADORES Pt, Pd EN Al_2O_3 Y Pd/ SiO_2

| CATALIZADOR | % METAL | | SOPORTE |
|-------------|---------|-----|------------------|
| | Pt | Pd | |
| A2 | 0.3 | | δAl_2O_3 |
| A1 | 1.0 | | δAl_2O_3 |
| A | 3.0 | | δAl_2O_3 |
| B | | 3.0 | δAl_2O_3 |
| B1 | | 1.0 | δAl_2O_3 |
| B2 | | 0.3 | δAl_2O_3 |
| B3 | | 0.2 | αAl_2O_3 |
| B4 | | 0.1 | δAl_2O_3 |
| B5 | | 3.0 | SiO_2 |
| B6 | | 0.5 | SiO_2 |
| B7 | | 0.1 | SiO_2 |

mismo tratamiento que a la $-Al_2O_3$.

2.1.2. ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES Pd/ Al_2O_3 Y Pd/ SiO_2

Los catalizadores que se envenenaron fueron los de la Tabla 2. El envenenamiento de dichos catalizadores se hizo en base al 10% de

los sitios activos (obtenidos por quimisorción). El veneno utilizado fué una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Merck, Grado Analítico).

Considerando que para cada sitio activo le corresponde un átomo de azufre, se procedió a envenenar dichos catalizadores agregando la cantidad exacta de azufre a cada uno de ellos, y agitando durante 3 Hrs; posteriormente se secaron durante 12 Hrs. a temperatura de 100°C - 110°C en una mufla. La reducción de estos catalizadores se hizo a las mismas condiciones que los primeros. Para el caso del envenamiento con tiofeno, se discutira en la parte experimental.

C A P I T U L O I I I

3.1. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

La importancia de los catalizadores soportados, es la de conservar la actividad catalítica específica (de los compuestos activos, tanto metales como óxidos metálicos) característica del componente en su estado puro y que, al ser depositado en el soporte, aumenta varias veces el valor de su superficie activa, debido posiblemente a la textura del soporte. Esta situación debe ser considerada, sobre todo, cuando se emplean metales preciosos.

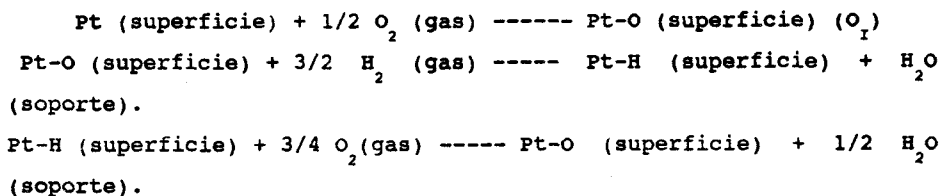
Para comprender la naturaleza del acto catalítico y la dependencia de la actividad con respecto a la dispersión y distribución del componente activo sobre el soporte, es por tanto indispensable la determinación de la superficie, así como la dispersión y distribución de los componentes activos. Esto se lleva a cabo fundamentalmente por tres métodos: QUIMISORCION SELECTIVA DE LOS GASES, MISCROSCOPIA ELECTRONICA y DIFRACCION DE RAYOS-X. De los tres métodos el más usado, es la adsorción química, debido a que su aplicación es más amplia (1) y es posiblemente el único viable, cuando el tamaño de partícula es tal que resulta difícil ser detectado por métodos físicos. En este trabajo solamente se realizaron la microscopía electrónica y la quimisorción.

3.1.1. QUIMISORCION

El método utilizado para determinar la superficie activa fué la titulación oxígeno-hidrógeno, método propuesto por Benson y Boudart (4,5), el cual consiste en determinar la adsorción irreversible del H_2 por un método indirecto que consiste en efectuar una reacción entre

el oxígeno e hidrógeno adsorbido sobre la superficie metálica con la formación de agua que queda retenida en el soporte.

las ecuaciones propuestas son las siguientes:



Las determinaciones se realizaron en un equipo gravimétrico utilizando una electrobalanza Cahn RG-UHV (2,3). Para dicho estudio se requiere que la superficie del catalizador esté limpia, tal que permita determinar la interacción adsorbato-adsorbente. Esto se logra mediante la degasificación del catalizador a temperaturas elevadas.

Todos los catalizadores antes de realizar la quimisorción se les realizó una limpieza de la superficie (en situ) en un flujo de H_2 a una velocidad de 1 ml/seg., calentando la muestra a una velocidad de aproximadamente $7^\circ\text{C}/\text{min.}$, hasta llegar a la temperatura de 400°C para la reactivación del catalizador, manteniendo por 1:30 Hrs., transcurrido este tiempo se degasifica por un tiempo similar y a la misma temperatura. Finalmente se enfría el catalizador a 70°C que es la temperatura a la cual se realizó la Titulación Estequiométrica. Los valores del $\text{H}_2\text{-O}_2$ quimisorbido fueron calculados de la quimisorción irreversible de ambos gases obtenidos a temperatura de 70°C y una presión de 100 torr.

Para el cálculo del número de sitios activos, se utilizó la estequiometría H/M igual a 1 para Pt y Pd.

Se realizó también la quimisorción de CO con el objeto de comparar los resultados obtenidos por titulación $\text{H}_2\text{-O}_2$. Esta se llevó

a cabo también a la temperatura de 70°C y 100 torr de CO, usando una estequiometría CO/M = 1. Los valores obtenidos fueron comparables.

En base a los resultados obtenidos se procedió a calcular los Atomos Superficiales totales (A.S.T.), tamaño del cristal (ϕ) y porcentaje de dispersión (% D), para su cálculo se utilizarón las siguiente ecuaciones (Ver Tabla 1).

$$\text{A.S.T.} = (\text{me})(\text{No})/\text{M}$$

A.S.T. = Atomos Superficieles Totales por gramo de catalizador

me = Es la masa molecular del O₂ quimisorbido por la muestra, en gramos de O₂ por gramo de catalizador

No = Número de Avogadro (6.023X10²³ moleculas)

M = Segun la ecuación de Benson y Boudart es de 3/4 (4).

$$\%D = (\text{A.S.T.})(100)/(\text{A.T.})$$

%D = Por ciento de Dispersión

A.T. = Atomos Totales

$$\phi = (\text{K})/(\%D)$$

K = Constante (teniendo un valor de 1016A para el Pt y 1058A para el Pd)

3.1.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

La microscopía electrónica en sus varias formas llega a ser una técnica instrumental muy fuerte para el estudio de catalizadores soportados (6). La información a cerca de la distribución del tamaño de partícula, disposición de partícula y estructura de la partícula

para aquellos cercanos a los 15 Å, aunque se puedan observar agregados de átomos extremadamente pequeños en el orden de 10 Å ó menos.

El equipo utilizado fué un Jeol-100CXII por el cual se obtuvieron las distribuciones de tamaño de partícula metálica, tanto para los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en alúmina como para los de sílice (ver Tabla 1). Se midieron aproximadamente 400 partículas en cuatro campos diferentes. Para calcular el diámetro medio superficial ($\bar{\phi}$), se utilizó la siguiente ecuación .

$$ds = \frac{\sum ni(di)^3}{\sum ni(di)^2}$$

ds - Diámetro medio superficial

di = Diámetro medio

ni = No. de partículas

3.2. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Moller, J; "Selective Chemisorption Methods for the Determination of Metal Surface Area in multicomponent catalysis"; Rev. Pure Appl. Chem, 19(1969)151.
- 2.- Fuentes, S., Tesis ESQUIE (1974)
- 3.- Francisco, T., tesis U.A.P. (1989).
- 4.- Benson, J.E., y Boudart, M., J. Catal., 4(1965)704
- 5.- Benson, J.E., Hwang, H.S., y Boudart, M., J. Catal., 30(1973)146
- 6.- Anderson, J., y Mac Donald. R., J. Catal., 19(1970)227

CAPITULO IV

4.1. MEDIDAS DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS

Cumpliendo con nuestros objetivos, para la determinación experimental de la actividad y selectividad en la semi-hidrogenación de fenilacetileno se utilizó el sistema mostrado en la Figura 1.

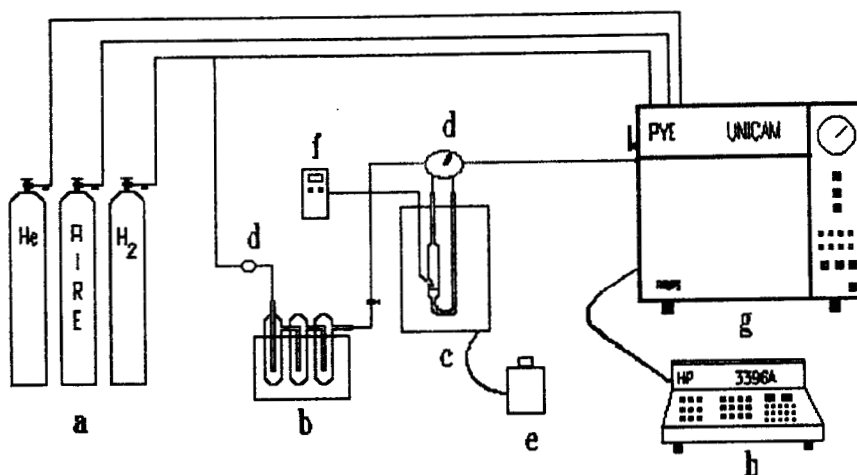


FIGURA 1

a) CILINDRO DE H_2 , N Y AIRE; b) SATURADOR; c) REACTOR DIFERENCIAL DE LECHO FIJO; d) VALVULA DE AGUJA; d') VALVULA DE CUATRO VIAS; e) REOSTATO; f) LECTOR DE TEMPERATURA; g) CROMATOGRAFO DE GASES; h) INTEGRADOR

Tanto el cromatógrafo de gases, así como el tren catalítico se acoplan mediante una valvula de inyección, instalada en el cromatógrafo.

El cromatógrafo fue un Pye Unicam serie 204 con detector de ionización de flama, a éste equipo se le acoplo un sistema para utilizar una columna capilar HP-1 12m X 0.2mm X 0.33 μ m de película (HP. Part. No. 19091-60312), y utilizando una integradora H.P. 3393A.

Las condiciones de trabajo para el cromatógrafo fueron:

Temperatura de la columna 65°C.

Tiempo 10 min.

Temperatura del detector 300°C.

Temperatura del inyector 250°C.

Carrier 1 ml/min. (He)

Split vent 100 ml/min.

Make up 30 ml/min.

Flujo de H₂ 40 ml/min.

Flujo de aire 400 ml/min.

Fenilacetileno marca Merck (98.7%).

H₂ marca Infra (grado cromatográfico).

4.1.1. CONDICIONES DE REACCION

Se uso un reactor diferencial de lecho fijo donde se colocaron las muestras de catalizador, realizando el siguiente tratamiento térmico. Se colocaron entre 5-15 mg. (aproximadamente) de catalizador, realizando una rampa de temperatura de 3°C./min., con un flujo de H₂ de 1 ml/seg., hasta alcanzar la temperatura de 400°C, la cual se mantuvo por un tiempo de 2 hrs.. Una vez activado el catalizador se procedio a enfriarlo hasta tener la temperatura de reacción, en flujo de H₂, se procedió a poner el flujo de H₂ en el

saturador (3.3 ml/seg.) y la presión parcial del fenilacetileno en el saturador de 6.62 torr (a 14°C). Manteniendo por un lapso de 10 min. para equilibrio de las condiciones ya mencionas, y comenzar la evaluación del catalizador. Una vez que se inicio la reacción, esperamos a que se sature la línea (por donde pasara el reactivo, más los productos formados), de productos para poder determinar las actividades.

4.1.2. CALCULOS

La siguiente ecuación es utilizada para obtener la actividad específica:

$$V = \frac{F}{22400} \frac{Pv}{760} \frac{1000}{M} \frac{298}{T} \frac{\%C}{100}$$

F = Flujo de hidrógeno que pasa por el saturador (ml/seg)

Pv = Presión de vapor del reactivo en el saturador (en torr)

M = Masa del catalizador en mgs.

T = Temperatura ambiente (°K).

%_TC = Porcentaje de conversión total

V = Velocidad de reacción mol/gr. cat. seg.

Para los calculos para obtener la actividad por sitio T.O.F. se uso la expresión matematica:

$$T.O.F = \frac{(V) \times (No)}{A.S.T.}$$

V = Velocidad mol/gr. seg

No = Número de Avogadro

A.S.T. = Atomos Superficiales Totales

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactante transformado, es decir.

$$\% Se = \frac{\% C_i \times 100}{\% C_T}$$

$\% C_i$ = Porcentaje de conversión del producto "i" reportado directamente del cromatograma.

$\% C_T$ = Porcentaje de conversión total.

$\% Se$ = Porcentaje de selectividad.

C A P I T U L O V

5.1. EFECTO DE LA ADICION DE Pt AL Pd/Al₂O₃ EN LA HIDROGENACION DE FENILACETILENO

5.1.1 INTRODUCCION

Los sistemas bimetalicos han sido ampliamente estudiados en catálisis (1,2), sistemas de aleaciones de 2 metales como son la combinación de metales del grupo IB y del grupo VIII o la combinación de 2 metales del grupo VIII. Recientes informes describen un amplio rango de grupos de experimentos correspondientes a su preparación, caracterización, y estabilidad (3,4). La reactividad de estas aleaciones, ha sido también probada en reacciones de isomerización (5), hidrogenólisis (5), intercambio de deuterio (6), y reacción de hidrogenación (7) etc.

Se ha mostrado que las aleaciones pueden cambiar el patrón de selectividad de metales individuales dramáticamente (8), estos catalizadores cambian la configuración, composición y disponibilidad del ensamble de sitios junto al átomo del metal activo requerido para que una reacción dada ocurra. En muchos casos cuando un metal activo del grupo VIII es aleado con un metal inactivo del grupo Ib se observa una disminución en la selectividad hacia la reacción de hidrogenólisis, sin embargo, hay excepciones en este patrón general. Por ejemplo en el sistema Pt/Cu la selectividad hacia la hidrogenólisis, incrementa con el aumento de la concentración del Cu (9). En el caso de la aleación de Ir/Au, la selectividad aumenta a etileno en la hidrogenación selectiva de acetileno (10).

Por otro lado la hidrogenación selectiva de compuestos altamente insaturados ha sido el objetivo de numerosos estudios a causa de su importancia comercial y fundamental. Este tipo de reacciones han sido

estudiadas principalmente en metales como Pd, Pt, Rh e Ir soportados en Al_2O_3 , se ha encontrado que el Pd es el catalizador mas activo ($\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh, Ir}$) y el mas selectivo hacia productos parcialmente hidrogenados reduciendo la hidrogenación total (10,11).

Sin embargo las aleaciones de metales han sido menos estudiadas en esta reacción. Entre estas podemos mencionar la aleacion de Ni-Co (no soportada), en la hidrogenacion de acetileno. los resultados mostrarón que la actividad primero disminuye con un aumento de cobalto, esta disminución es seguida por un aumento de actividad a 58 % de Cobalto. En el caso de la aleación de Ir/Au, la selectividad a etileno aumenta, en la hidrogenación selectiva de acetileno (12).

Los catalizadores no soportados de Pt/Pd han sido también empleados en la hidrogenación selectiva de alquinos. Se observó que la relación atómica y la extensión de la absorción son parámetros que afectan la selectividad (13).

El objetivo de este estudio es la de determinar el efecto (de la adición de Pt al $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ en la actividad y selectividad). En este caso ambos metales son conocidos como catalizadores de hidrogenación, resulta interesante ver como el efecto del segundo metal puede afectar las propiedades catalíticas del $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$.

5.1.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de actividad y selectividad para los diferentes catalizadores estan reportados en la Tabla 3. Se presentan dos catalizadores monometálicos de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ y los bimetalicos $\text{Pt-Pd/Al}_2\text{O}_3$ a diferentes contenidos de Pt y Pd. Todos los catalizadores monometálicos y bimetalicos presentan baja dispersión lo que permite una comparación entre ellos.

TABLA 3

EFECTO DE LA ADICION DE Pt AL Pd/Al₂O₃ EN LA HIDROGENACION
DE FENIL ACETILENO A UNA TEMPERATURA DE 45°C

| CATALIZADOR | % ATOMICO | | Vo | T.O.F | % D | % Se * ESTIRENO |
|-------------|-----------|------|---------|-------|------|--------------------|
| | Pt | Pd | | | | |
| A | 100 | | 8.28E-6 | 0.42 | 12.7 | 100 |
| AB1 | 66.6 | 31.4 | 1.42E-5 | 0.93 | 5.1 | 92.4 |
| AB2 | 45.0 | 55.0 | 6.75E-6 | 0.46 | 4.3 | 100 |
| AB3 | 35.3 | 64.7 | 5.91E-6 | 0.40 | 6.7 | 100 |
| AB4 | 26.7 | 73.3 | 8.81E-5 | 3.32 | 7.1 | 74.0 |
| AB5 | 12.0 | 88.0 | 6.83E-5 | 2.42 | 6.6 | 67.2 |
| B | | 100 | 9.72E-5 | 5.32 | 6.5 | 77.7 |

* LA DIFERENCIA ES ETILBENCENO

% D = dispersion

Vo = mol/gr. cat. seg

T.O.F. = molec./sitio seg.

El Pd presenta una mayor actividad que el platino en la hidrogenación de fenilacetileno, siendo esta diferencia de aproximadamente un orden de magnitud, esta mayor actividad del paladio en la reducción de triples enlaces ha sido ampliamente reportada (11). Boiteaux, en la hidrogenación de hidrocarburos altamente insaturados encuentra que la reacción toma lugar entre las especies adsorbidas (14), dando una actividad máxima para una fuerza optima de quimisorción. J. Cosyns reagrupando los metales del grupo VIII de acuerdo al período a que corresponden (15), encuentra que se obtiene una curva volcánica en donde se observa que el Ru, Rh y Pd

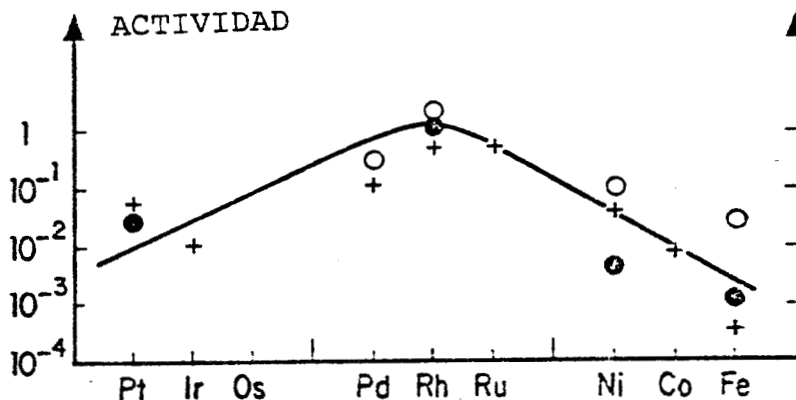


FIGURA 2 TIPICA CURVA VOLCANICA PARA LA HIDROGENACION DE ETILENO SOBRE DIFERENTES METALES DEL GRUPO VIII(15)

son los metales que mayor actividad presentan. Este tipo de curva ha sido reportada para la hidrogenación de etileno (Figura 2)(15).

Por otro lado Bond (16) sugiere que la fuerza de adsorción esta determinada por el calor de hidrogenación a la próxima forma insaturada, por ejemplo, el acetileno y el aleno estan más fuertemente adsorbidos en la superficie que las especies menos insaturadas, etileno y propileno respectivamente (Tabla 4). Las altas energias de activación que presentan, concuerdan con una molécula fuertemente adsorbida (Tabla 4), siendo esta energía mayor en Pt/Al₂O₃ que en Pd/Al₂O₃. De igual manera el fenilacetileno se adsorbe más fuertemente en la superficie que el estireno, el calor de hidrogenación del primero es mucho mayor que el segundo (Tabla 4). Este hecho concuerda con diversas observaciones generalizadas bien conocidas de que el alquino esta más fuertemente adsorbido que la olefina correspondiente (15). La adsorción demasiado fuerte del alquino resulta en una hidrogenación más lenta comparada con la correspondiente olefina.

TABLA 4

CALORES DE HIDROGENACION Y ENERGIA DE ACTIVACION EN LA HIDROGENACION DE MOLECULAS ALTAMENTE INSATURADAS (18)

| | CALOR DE HIDROGENACION kcal/mol | ENERGIA DE ACTIVACION APARENTE kcal/mol | |
|----------------|------------------------------------|--|-----------------------------------|
| | | Pt/Al ₂ O ₃ | Pd/Al ₂ O ₃ |
| ACETILENO | 41.7 | 17.6 | 12.0 |
| ALENO | 41.7 | 17.1 | 12.3 |
| ETILENO | 32.6 | 9.9 | 8.4 |
| PROPILENO | 29.9 | | 11.7 |
| FENILACETILENO | 70.7 | 11.5 * | 8.5 ♣ |
| ESTIRENO | 28.6 | | |

♣ RESULTADOS DEL PRESENTE TRABAJO

Las energías de activación aparente para la hidrogenación de fenilacetileno en Pt y Pd son respectivamente 11.5 y 8.5 Kcal/mol esta diferencia entre las energías de activación de ambos metales indica una diferencia en reactividad, lo cual concuerda con una mayor actividad mostrada por el paladio en esta reacción.

Con respecto a la selectividad (Tabla 3) hacia el producto parcialmente hidrogenado, estireno, se observa que en Pt es mayor que en Pd, esta mayor selectividad del Pt esta en contraposición con lo reportado en la bibliografía, donde se ha encontrado que el Pd es más selectivo hacia la especie parcialmente hidrogenada en la

hidrogenación de acetileno, el orden para algunos metales es $Pd > Pt > Rh > Ru > Os > Ir$ (11). esta diferencia en selectividad también ha sido explicada debido a una interacción diferente entre las especies adsorbidas y el metal.

Las medidas de actividad y selectividad reportadas en el presente trabajo se realizaron a los 3 minutos de comenzada la reacción. Graficando los resultados de Pt y Pd en función del tiempo Figura 3 se observa que la selectividad para el Pd evoluciona en función del tiempo, comenzando en 77 (a los 3 min.) y llegando a 85 después de una hora de reacción. Para el Pt la selectividad es máxima (100) desde los 3 minutos y estable en el mismo periodo tiempo. De acuerdo con Ponac (17) la alta selectividad encontrada en Pt y Pd puede tener su origen en el depósito de residuos parcialmente polimerizados.

Según estos autores en Pd (y Pt) en la reacción de hidrogenación de acetileno, una parte es convertida en producto oligómero el cual puede adsorberse más fuertemente en la superficie metálica formando una capa que modifica la selectividad.

Es posible que esta especie de producto oligómero sea más fuertemente adsorbida en la superficie de Pt que en la de Pd, resultando de una mayor adsorción del reactivo en el primero, favoreciendo enlaces múltiples M-C. Esto sugeriría, que en el caso del Pt la formación de una capa superficial del oligomero se realiza, desde los primeros instantes de la reacción, mientras que en Pd este recubrimiento se lleva a cabo progresivamente. En la Figura 4, esta graficada la selectividad en función del tiempo para los primeros 3 minutos de reacción, estas determinaciones se hicieron por el método de inyección a pulsos con el fin de obtener valores de selectividad muy al inicio de la reacción. En la Figura 4 podemos ver que la selectividad al minuto y medio (el valor mas próximo al tiempo cero que se pudo medir) es de 50.6, estabilizandose en 59 a los 2 minutos.

EFFECTO DE LA SELECTIVIDAD EN FUNCION DEL
 TIEMPO DE LOS CAT. Pt, Pd, Pt-Pd/Al₂O₃

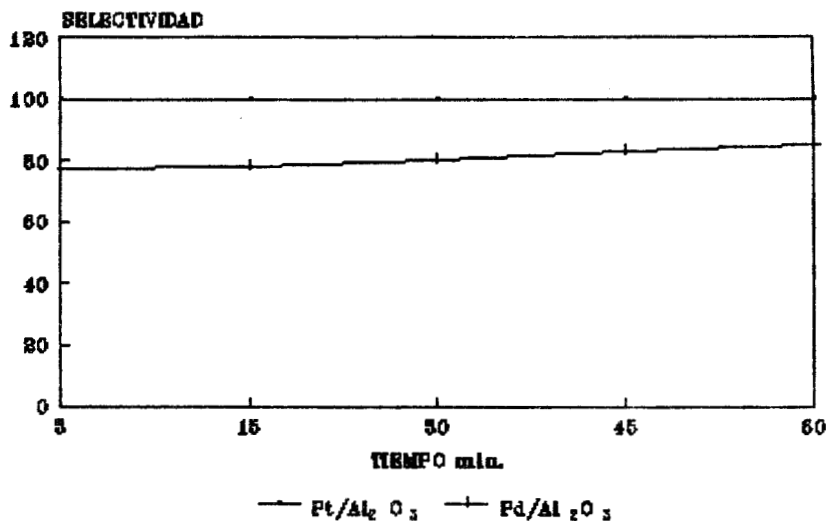


FIGURA 3

EFFECTO DE LA SELECTIVIDAD EN FUNCION DEL
 TIEMPO PARA LOS PRIMEROS 3 min. DEL
 CATALIZADOR Pd/Al₂O₃

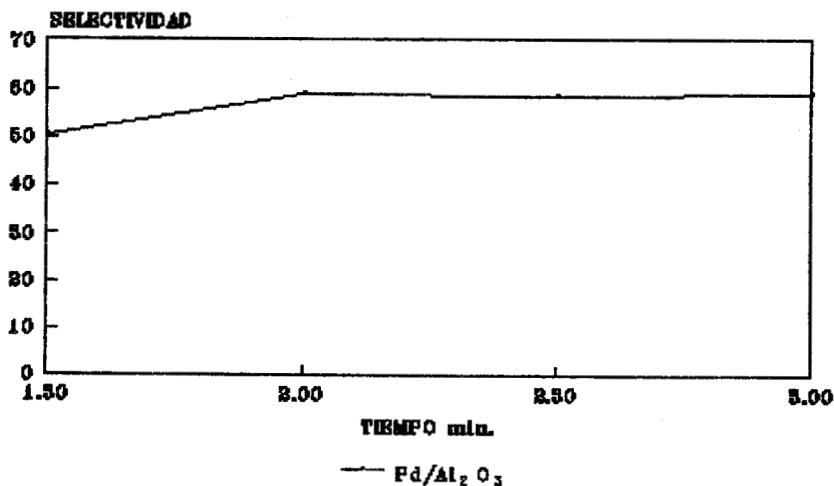


FIGURA 4

Estos valores de selectividad son inferiores al valor de 3 minutos obtenidos en un sistema continuo. El método de inyección a pulsos limita la formación de la capa carbonacea en la superficie del metal, modificando por consiguiente la selectividad.

La adición del Pt presenta un efecto importante en la actividad y selectividad. La actividad del Pd disminuye con el contenido metálico del Pt, llegando a ser del mismo orden que la del Pt (Figura 5). En cuanto a la selectividad se observa la misma tendencia al adicionar el Pt al Pd, la selectividad tiende a ser como la de Pt (Figura 6). En ambos casos el fenómeno se observa a contenidos de Pt iguales o mayores que 35% atómico. Este comportamiento de la actividad y selectividad indica que existe una segregación del Pt a partir de estos contenidos, obteniéndose la actividad y selectividad del metal que este en la superficie. Trabajos publicados en este sistema han mostrado que existe una segregación de uno de los metales la cual se produce después del proceso de reducción con hidrógeno (18).

Sin embargo a partir de estos resultados difícilmente se puede hablar de una modificación de tipo electrónico entre los dos metales, en el catalizador AB4 se observa un comportamiento diferente, este presenta una mayor actividad que los de la serie estudiada, sin embargo esto no justifica ninguna especulación en este sentido ya que la selectividad no se ve alterada.

5.1.3. CONCLUSIONES

En conclusión podemos mencionar que:

a) La actividad del Pd/Al₂O₃ es mayor que la del Pt/Al₂O₃, esta diferencia en actividad puede estar relacionada a una diferencia de interacción molécula-reactivo-metal

b) Contrariamente, la selectividad hacia estireno es menor en

EFFECTO DE LA ADICION DE Pt AL Pd
EN LA ACTIVIDAD POR SITIO

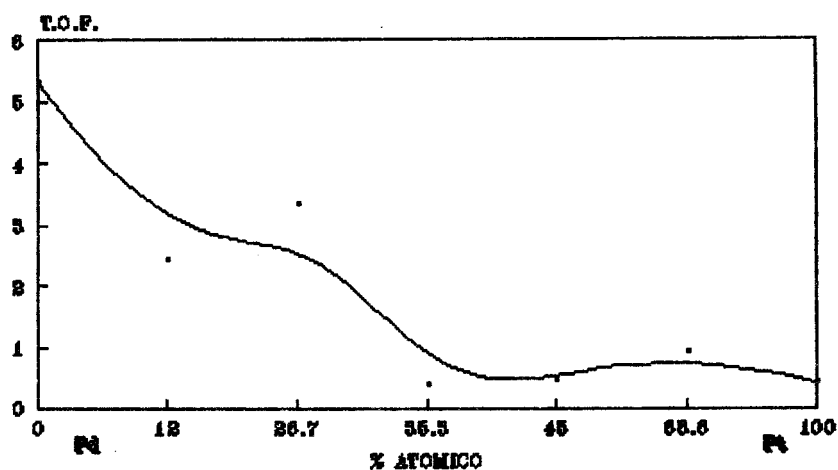


FIGURA 5

EFFECTO DE LA ADICION DEL Pt AL Pd
EN LA SELECTIVIDAD

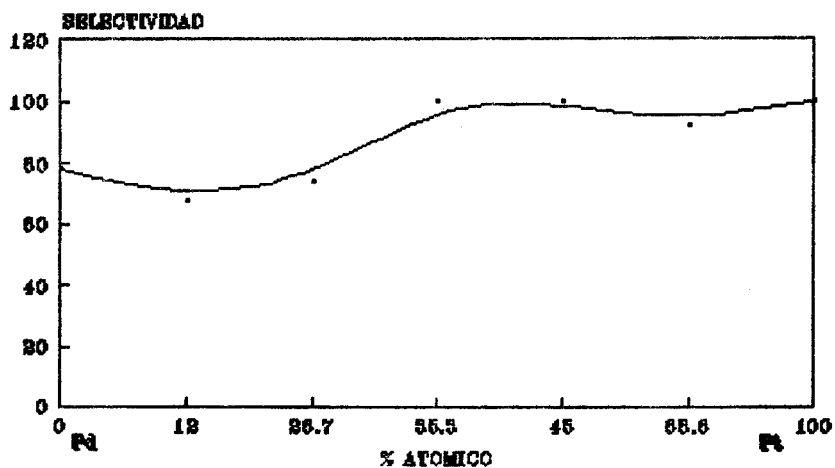


FIGURA 6

Pd/Al₂O₃ que Pt/Al₂O₃, la menor selectividad en Pd tiene su origen probablemente a la menor capacidad en la formación de un residuo carbonaceo en la superficie, el cual puede ser mayor en Pt

c) En los catalizadores bimetalicos Pt-Pd los valores de actividad y selectividad muestran que en estos catalizadores existe un fenomeno de segregación de Pt a contenidos $\geq 35\%$ de Pt.

5.3. B I B L I O G R A F I A

- 1.- Sinfelt, J.H., J. Catal.,29,(1973)308
- 2.- Allison, E.G., y Bond, G.C., Catal. rev. 7,(1973)233
- 3.- Cocco, G., Galvagno, S., y Parravano, G., J. Catal 64,(1980)405
- 4.- Wang, T., y Schmidt, L.D., J. Catal. 56,(1979)430
- 5.- Karpinski, Z., y Koscielski, T., J.Catal. 63(1980)313
- 6.- Guczi, L., y Karpinski, T., J. Catal. 56,(1979)438
- 7.- Gomez, R., Fuentes, S., Fernandez del Valle, F. J., Campero A., J. Catal. 38,(1975)47.
- 8.- Ponec, V., Adv. Catal. 32,(1983)149.
- 9.- Botman, M.J.P., H.C. de Jongste y V. Ponec, J. Catal 89,(1981)9
- 10.- J. Sheridan y W.D. Reid, J. Chem. Soc. 2962(1952).
- 11.- G.C. Bind y R.s. Mann, J. Chem. Soc. 3566(1959).
- 12.- Den Hartog, A.J. Deng, M. Jongerius, F. y Ponec V., J. of Molec. Catal., (1990)99.
- 13.- Aramendia, A., Borau, V., Jimenez, C y Urbano, F.J., Appl. Catal.,63(1990)375.
- 14.- Boiteaux, J.p., Cosyns, J. y Vasudevan, Appl. Catal, 15(1985)317.
- 15.- J. Cosyns, Cataluse par le metaux(1984), CNRS edition, p. 371.
- 16.- Bond, J.C., Catalysis by Metals Academic Press, edition 1962, p. 306.
- 17.- Den Hartog, A.J., Deng, M., Jongerius, F., y Ponec, V., J. Molec. Catal. 60(1990)99.
- 18.- Flitcroft, T.L., Skinner, H.A., y Whiting, M.C., Trans. Faraday

Soc. 53, (1957)784; Filtcroft , T.L., y Skinner, H.A., Trans. Faraday
Soc. 54(1858)47.

C A P I T U L O VI

6.1. EFECTO DE LA DISPERSION Y SOPORTE

6.1.1. INTRODUCCION

Industrialmente se usan catalizadores soportados de Pd sobre alúmina de baja area superficial, con un contenido metálico en un rango de 0.01% a 0.1%. Esto nos da la idea que para tener una buena selectividad es necesario tener una alta dispersión (1,2).

Carturan y Col.(1) han encontrado una considerable reducción en la selectividad para la semi-hidrogenación de fenilacetileno con el incremento de tamaño promedio de partícula de los cristales soportados de Pd. Este comportamiento ha sido relacionado con la presencia de hidrógeno disuelto en las grandes partículas metálicas. Mas recientemente la hidrogenación de 1-butino sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃ a diferentes dispersiones fué estudiada por Boitiaux y col. (3). Encontraron que el turnover disminuye cuando la dispersión metálica se incrementa. Sin embargo, algunos butanos fueron formados desde el inicio de la reacción, la selectividad a 1-buteno permanecio alta entre 0% y 90% de conversión para todos los ejemplos. En este caso el efecto del tamaño de partícula sobre la actividad específica fué explicada por la formación de un complejo en la superficie de 1-butino con pequeñas partículas.

Respecto al soporte, hay pocos estudios donde se haya investigado el fenómeno. Anteriormente se mencionó que la hidrogenación de fenilacetileno se ve afectada por la acidez del soporte (4), el estudio en varios soportes mostro que el orden decreciente para una mayor selectividad fue el siguiente, α Al₂O₃, sílica y carbosieve. Contrario a esto Boitiaux (3), explica que la influencia del soporte en la actividad y selectividad debe ser muy

baja, y que pueden ser explicados por otros factores.

El objetivo en esta parte es la de estudiar como afecta la dispersión en la actividad y selectividad Pt y Pd soportados en alumina y en sílice.

6.1.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pt y Pd soportados en Al_2O_3 y SiO_2 a dispersiones diferentes con el fin de estudiar el efecto del tamaño de partícula y del soporte en la hidrogenación de fenilacetileno.

En la Tabla 5, se reportan las actividades, dispersiones, tamaño de partícula y selectividad de los catalizadores. Como se vio en el capítulo anterior, la actividad que presenta el Pd es superior a la del Pt por un orden de magnitud, aproximadamente sin importar el soporte. No se observa un efecto importante de la dispersión en la actividad catalítica en ambos sistemas Pt y Pd.

En los catalizadores de Pt/ Al_2O_3 se reportan variaciones máximas de un factor 4 en el TOF. Sin embargo estas oscilaciones pueden considerarse dentro del rango de error permitido, aunque podemos notar una ligera tendencia de menor actividad en partículas pequeñas. De igual manera en los catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y Pd/ SiO_2 , la actividad no varía con el tamaño de partícula, es del mismo orden en los dos soportes. En relación a los resultados de selectividad, la formación de estireno resulta ser independiente del tamaño de partícula para el Pt (en el rango de partícula medido, 26-80 Å), el valor de selectividad es de 100%. Por el contrario en el Pd, se observa un efecto importante de la dispersión, las pequeñas partículas son menos selectivas hacia estireno sin importar el soporte. Este resultado contrasta con los obtenidos por algunos

TABLA 5

EFECTO DE LA DISPESION Y SOPORTE EN CATALIZADORES
Pt, Pd EN Al_2O_3 Y Pd/ SiO_2 A UNA TEMPERATURA DE 45 C

| CATALIZADOR | % METALICO Pt Pd | SOPORTE | Vo | T.O.F | Ea | % D | ϕ | % Se ESTITRENO |
|-------------|---------------------|------------------|---------|-------|------|------|--------|-------------------|
| A2 | 0.3 | γAl_2O_3 | 1.65E-6 | 0.27 | 18.0 | 39.8 | 26 | 100 |
| A1 | 1.0 | γAl_2O_3 | 1.71E-6 | 0.10 | 20.5 | 32.2 | 31 | 100 |
| A | 3.0 | γAl_2O_3 | 8.28E-6 | 0.42 | 11.5 | 12.7 | 80 | 100 |
| B | 3.0 | γAl_2O_3 | 9.72E-5 | 5.32 | 8.5 | 6.5 | 157 | 77.7 |
| B1 | 1.0 | γAl_2O_3 | 7.70E-5 | 6.18 | 5.4 | 13.2 | 80 | 32.5 |
| B2 | 0.3 | γAl_2O_3 | 6.99E-5 | 7.01 | 13.5 | 35.5 | 30 | 22.0 |
| B4 | 0.1 | γAl_2O_3 | 7.29E-5 | 7.71 | 17.1 | 100 | < 10 | 74.3 |
| B3 | 0.2 | αAl_2O_3 | 9.18E-7 | 0.10 | 35.0 | 50 | 21 | 100 |
| B5 | 3.0 | SiO_2 | 1.38E-4 | 6.41 | 9.2 | 7.4 | 137 | 82.7 |
| B6 | 0.5 | SiO_2 | 2.33E-4 | 5.00 | 8.0 | 100 | 10 | 26.4 |
| B7 | 0.1 | SiO_2 | 1.86E-6 | 0.20 | 26.0 | 100 | < 10 | 100 |

ϕ = Tamano de Particula (Quimisorcion)

% D = dispersion

Vo = mol/gr. cat. seg

T.O.F. = molec./sitio seg.

Ea = Kcal/ mol

autores, quienes sostienen que la mayor selectividad se obtiene en catalizadores de Pd altamente disperso y soportados en $Al_2O_3(1)$.

Algunos autores relacionan ésta mayor selectividad a la formación de una fase de hidruro (1,5). Carturan y Col. observaron en la hidrogenación de fenilacetileno, en catalizadores Pd soportados a diferentes dispersiones, que se produce estireno en catalizadores de alta dispersión y etilbenceno en los de baja dispersión. En

partículas grandes se forma el hidruro β mientras que en las partículas pequeñas se forma el hidruro α (5).

Sin embargo Vasudevan y Col. (6) estudiando la reacción de hidrogenación de butino sobre $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, observaron, que la selectividad disminuye al aumentar la dispersión metálica. Este efecto fue explicado por la formación de un complejo estable de los hidrocarburos reaccionantes con las pequeñas partículas metálicas; otros autores asocian esta disminución a la desaparición de la fase hidruro (7).

El papel de esta fase hidruro es misteriosa y contraversial. La disminución en la selectividad en nuestro caso difícilmente se puede interpretar debido a la formación de este hidruro en pequeñas partículas, ya que se sugiere que este favorece la formación de la especie deshidrogenada, sin embargo en nuestro catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa mas bien una baja selectividad hacia ese producto, esto se observa no solo en $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sino que este resultado es reproducido también en catalizadores de Pd/SiO_2 . Por lo que consideramos que la formación del hidruro, si es que la hay, no es un factor determinante para explicar la selectividad. Por otro lado, Ponec y Col. (8) sugiere que la mayor selectividad del Pt y Pd es mas bien el resultado del depósito de capas carbonaceas en la superficie del metal que a un efecto de dispersión y de la absorción de hidrógeno. En nuestra opinión la explicación de nuestro resultados entraran en este contexto.

Las diferencias de selectividad observadas podrian explicarse por un depósito de oligómeros en la superficie del metal. Sin embargo, el depósito de estos oligómeros no solo ocurriria en las partículas metálicas sino que también se depositarían en cantidades importantes en el soporte como ha sido propuesto (9): La formación de especies deshidrogenadas, producidas en un catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleva a la acumulación de coque en el metal y en el soporte a través

de la polimerización. Se ha mostrado que la mayor parte de este depósito esta localizado en el soporte. La cantidad de coque depositado depende además de la naturaleza del soporte. Así en un soporte ácido (silice-alumina), la cantidad depositada es 23 veces mayor que en soporte no ácido. Sin embargo a bajas temperaturas y en un soporte no ácido, la cantidad de especies deshidrogenadas depositadas en el metal aumenta (9). Si esto es cierto entonces el orden creciente del depósito de esta especie oligomérica en el metal sera: Pd/ γ Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/ α Al₂O₃. En el Pd/ γ Al₂O₃ la cantidad de coque formado en el metal sera menor, disminuyendo la desactivación de las partículas metálicas. En nuestro caso la baja selectividad del Pd en γ Al₂O₃ puede originarse en este fenómeno (Tabla 1). Además como es bien sabido (9,10), las pequeñas partículas son menos sensibles a la desactivación por depósito de carbón, de ahí que la menor selectividad hacia la formación de estireno se observe en estos catalizadores.

La Figura 7, muestra la evolución de la selectividad a estireno en función del tiempo, este efecto, se manifiesta en todos los catalizadores. Este cambio de selectividad es debido, probablemente, a la formación de una capa carbonacea en función del tiempo, la cual llega a modificar la selectividad (8). Contrariamente en un soporte no ácido como la α alumina, el depósito de coque en el metal aumenta por lo que debería observarse una selectividad diferente. En la Tabla 5 se reporta un catalizador de Pd soportado en α alumina de 50% de dispersión (B3), y efectivamente la selectividad que presenta es de un 100% a estireno en los primeros instantes de reacción, lo que indica que el soporte juega un papel importante en la selectividad. Este resultado concuerda con lo observado en la literatura en donde se utiliza generalmente este tipo de soportes.

La silice puede considerarse como un soporte no ácido o al menos de una acidez menor que la de γ Al₂O₃, por lo que se debería esperar una selectividad intermedia entre las aluminas. Contrariamente a lo

**SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES
Pd/Al₂O₃ DE DISPERSION VARIABLE EN
FUNCION DEL TIEMPO**

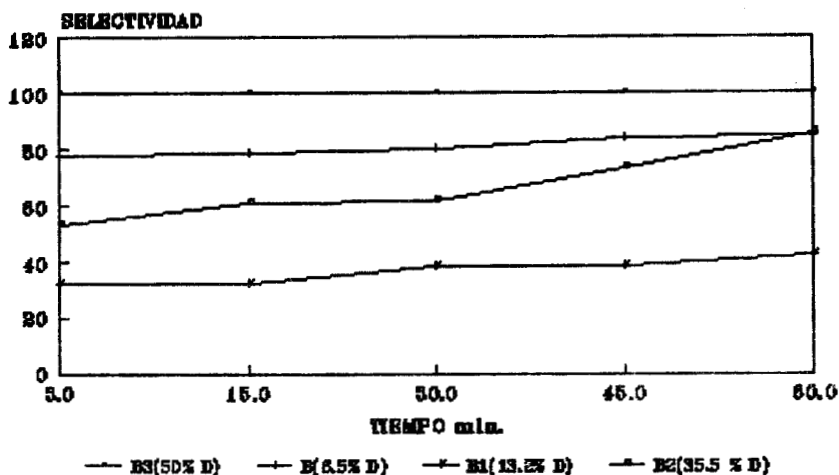


FIGURA 7

**SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES
Pd/SiO₂ DE DISPERSION VARIABLE EN
FUNCION DEL TIEMPO**

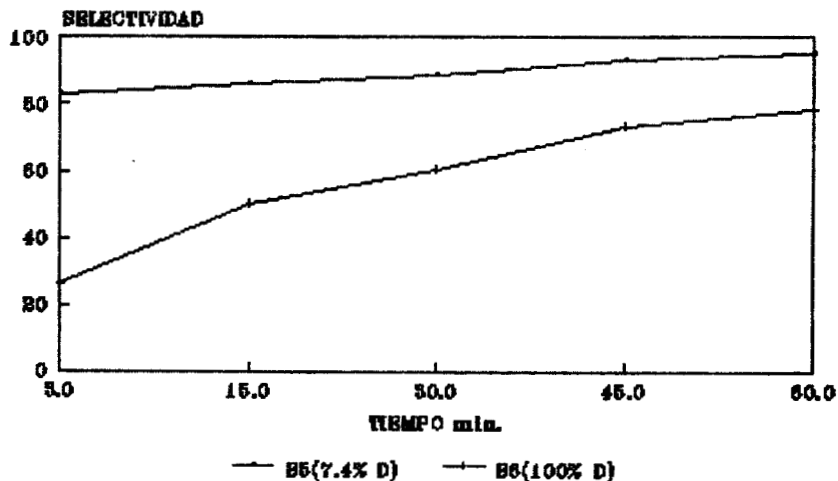


FIGURA 8

esperado la selectividad se parece mas a la γ Al_2O_3 . Es posible que el grado de acidez de la sílice sea suficiente para limitar el depósito de la especie oligomérica en el metal. Esto explicaría porque se observa el mismo comportamiento en la actividad y selectividad en Pd soportado en SiO_2 y Al_2O_3 . En los catalizadores de Pd/ SiO_2 se observa también una evolución de la selectividad en función del tiempo (Figura 8), la cual puede ser interpretada como, en el caso de Pd/ γ Al_2O_3 , una modificación originada por el depósito de las especies oligoméricas.

Con respecto al platino como se había mencionado en el capítulo anterior, el depósito de especies poliméricas es mayor en Pt que en Pd, esto puede estar relacionado a la mayor adsorción de las especies reactantes en la superficie del metal, como podemos constatar las energías de activación para Pt/ Al_2O_3 son mayores que las que presenta el Pd/ Al_2O_3 y Pd/ SiO_2 , esta mayor energía de activación corresponde a un calor de adsorción alto (11). En el caso del platino el depósito de oligómero es más importante en la partícula metálica lo que explica una selectividad mayor.

6.1.3. CONCLUSIONES

En conclusión podemos mencionar que:

a) El Pt/ Al_2O_3 es menos activo que el Pd/ SiO_2 y Pd/ Al_2O_3 en la hidrogenación de fenilacetileno, no existe efecto del soporte en la actividad del Pd.

b) No se observo efecto del tamaño de partícula en la actividad de Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 y Pd/ SiO_2 .

c) El Pt/ Al_2O_3 es más selectivo hacia la hidrogenación parcial de fenilacetileno (estireno), que el Pd/ Al_2O_3 y Pd/ SiO_2 , no se observa efecto del soporte en la selectividad del Pd en Al_2O_3 ó SiO_2 .

d) Estos resultados se explicaron por la formación de especies oligoméricas en el metal y el soporte, la cantidad de oligómero

depositado en el metal depende de la acidez del soporte.

e) El depósito de esta especie oligomérica en el metal puede llegar a modificar la selectividad. Se observó un aumento progresivo de la selectividad en función del tiempo.

6.2. BIBLIOGRAFIA

1.- G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, Enzo y G. Navazio, J. Catal., 76(1982)405.

2.- C.E. Gigola, H.R. Aduriz y P. Bodnariuk. Appl. Cata., 27(1986)133.

3.- J.P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, Appl. Catal., 6(1983)41.

4.- G. carturan, G. Facchin., J. of Nom Crystalline Solids., 48(1982)219.

5.- Borodzinski A., Dus, R., Frak, R., Janko, y Paczewska, W., Proc. Int. Cong. Catal. 6th 1975.

6.- Boiteaux, J.P., Cosyns, J. y Vasudevan, S., Appl Catal., 6(1983)41.

7.- Anduriz, H.R., Bodnariuk, P., Garcia, M.A., Gigola, C.E. actas del 9º Simposio Iberoamericano de Catálisis, Lisboa Portugal 1984.

8.- Den Hartog, A.J., Deng, M., Jongerius, F. y Ponec V. J Mol. Catal., 60(1990)99.

9.- Barbier, J., Appl. Catal., 23(1986)225.

10.- Davis, S.M., Zaera, F. y Somorjai, G.A., J. Catal., 77(1982)439.

11.- Bond G.C., Catalysis by Metals, Academic Press, 1962, p 306.

C A P I T U L O VII

6.1. EFECTO DEL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Y TIOFENO

6.1.1. INTRODUCCION

Los compuestos de nitrógeno son conocidos como promotores de selectividad de la hidrogenación de acetileno a su correspondiente olefina (1). La piperidina ha sido usado para mejorar la actividad del catalizador de Pd (2). Aramendia (3) estudió la adición de varias aminas en la semi-hidrogenación de fenilacetileno, incrementando la selectividad, probablemente por el aumento en la velocidad de reducción del triple enlace y la disminución del doble enlace, encontrando que la quinolina fué la amina que dió mejor selectividad. Boitiaux (4), menciona que la piridina y la quinolina modifican la disponibilidad electrónica del Pd a través del efecto ligando, similarmente como en la catálisis homogénea, por modificación de la estrecha adsorción de un enlace insaturado y así favorecer la selectividad hacia el producto de la semihidrogenación.

El mejoramiento de la selectividad de catalizadores de Pd por la adición de compuestos de azufre o monóxido de carbono han sido reportados (1). Esta adición se ha llevado a cabo generalmente a 100°C o más, en ciertas condiciones estos compuestos pueden ser venenos letales. La interacción entre los venenos y los metales, ha sido estudiada por varios autores (5,6). Pablo y col. (7), encontraron que en la superficie del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se adsorben dos tipos de átomos de azufre: a) una forma labil en equilibrio con la superficie del catalizador y b) una fuerte adsorción e irreversible que es la responsable para la incompleta regeneración, sugiriendo que, de acuerdo a datos de XPS, modifica la propiedad electrónica del Pd en el proceso de regeneración y que es un factor muy importante en la actividad catalítica.

El envenenamiento por azufre de los catalizadores de paladio soportados en sílice y alumina se realizó de 2 maneras:

1.- Impregnación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Se determinó la cantidad requerida de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para envenenar el 10% de los átomos superficiales activos por S.

2.- Contaminación del fenilacetileno con tiofeno se adicionaron 300 ppm al fenilacetileno en el saturador.

6.1.2. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1.2.1. ENVENENAMIENTO CON $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

La actividad por sitio inicial (Tabla 6) para los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pd/SiO_2 no se ve modificada por la presencia de azufre. Tampoco se observa efecto del tamaño de partícula y del soporte en el envenenamiento por azufre. No obstante cuando el tamaño de partícula es menor de $<10 \text{ \AA}$, hay una caída importante de la actividad sobre todo en Al_2O_3 .

La desactivación de los catalizadores en función del tiempo solo se manifiesta a baja dispersiones siendo más notable en SiO_2 que en Al_2O_3 como se puede ver en el valor de las constantes de desactivación (6). Los datos de la literatura con respecto al efecto del tamaño de partícula en la desactivación por azufre no son muy claros. Rabo y col. (7) encuentran que las pequeñas partículas resisten mejor al envenenamiento por azufre, sin embargo otros autores (6) encuentran que este efecto del tamaño de partícula, depende del soporte y del metal, por ejemplo, las pequeñas partículas de Rh soportadas en Al_2O_3 resisten más que las mismas soportadas en SiO_2 , esto es explicado por una diferencia en la morfología de las pequeñas partículas inducida por el soporte. Sin embargo, el paladio presenta un comportamiento muy particular, no se observa ningún

T A B L A 6
EFEECTO DEL (NH₄)₂SO₄ Y TIOFENO EN CATALIZADORES
Pd/Al₂O₃ Y Pd/SiO₂ A UNA TEMPERATURA DE 45°C

| CATALIZADOR | METALICO Pd (%) | SOPORTE | TIPO DE VENENO | T.O.F *** | % D | φ | % Se*** ESTIRENO | Kd* X10+3 | % Se ** ESTIRENO |
|-------------|-----------------|----------------------------------|---|-----------|------|------|------------------|-----------|------------------|
| B | 3.0 | γ Al ₂ O ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 6.84 | 6.5 | 157 | 45.3 | 2 | 77.7 |
| B1 | 1.0 | γ Al ₂ O ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 8.27 | 13.2 | 80 | 63.0 | 0 | 32.5 |
| B2 | 0.3 | γ Al ₂ O ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 4.17 | 35.5 | 30 | 60.5 | 0 | 22.0 |
| B4 | 0.1 | γ Al ₂ O ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | .01 | 100 | < 10 | 100 | 0 | 74.3 |
| B5 | 3.0 | SiO ₂ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 9.59 | 7.4 | 137 | 58.5 | 14 | 82.7 |
| B6 | 0.5 | SiO ₂ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 4.90 | 100 | 10 | 0 | 1.3 | 26.4 |
| B7 | 0.1 | SiO ₂ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1.32 | 100 | < 10 | 100 | | 100 |
| B | 3.0 | γ Al ₂ O ₃ | TIOFENO | 5.8 | 6.5 | 157 | 35.9 | 9.5 | 77.7 |
| B1 | 1.0 | γ Al ₂ O ₃ | TIOFENO | 10.81 | 13.2 | 80 | 33.6 | 4.5 | 32.5 |
| B2 | 0.3 | γ Al ₂ O ₃ | TIOFENO | 2.77 | 35.5 | 30 | 100 | 0 | 22.0 |
| B4 | 0.1 | γ Al ₂ O ₃ | TIOFENO | 3.18 | 100 | < 10 | 100 | 0 | 74.3 |
| B5 | 3.0 | SiO ₂ | TIOFENO | 9.29 | 7.4 | 137 | 69.6 | 13 | 82.7 |
| B6 | 0.5 | SiO ₂ | TIOFENO | 4.67 | 100 | 10 | 26.2 | 12 | 26.4 |
| B7 | 0.1 | SiO ₂ | TIOFENO | 0.06 | 100 | < 10 | 100 | 0 | 100 |

Vo = mol/gr. cat. seg.

T.O.F. = molec./sitio seg.

D = porcentaje de dispersión

φ = tamaño de partícula (Å)

Kd = cte. de desactivación

Se = selectividad

* (6)

** SIN VENENO

*** CON VENENO

TABLA 7

EFECTO DEL ENVENENAMIENTO POR $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Y TIOFENO
EN LA SELECTIVIDAD A ESTIRENO PARA CATALIZADORES DE
Pd SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y SiO_2 DE DISPERSION VARIABLE

| CATALIZADOR | SELECTIVIDAD A ESTIRENO | | | | % D |
|-------------|------------------------------|---------|---------|---------|------|
| | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | | TIOFENO | | |
| | 3 min. | 60 min. | 3 min. | 60 min. | |
| B | 46 | 84 | 36 | 42 | 6.5 |
| B1 | 63 | 72 | 34 | 42 | 13.2 |
| B2 | 60 | 82 | 100 | 89 | 35.5 |
| B4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B5 | 58 | 98 | 69 | 95 | 7.4 |
| B6 | 0 | 32 | 26 | 76 | 100 |
| B7 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

efecto ni de la dispersión ni del soporte en la actividad por sitio para la hidrogenación de benceno. Se ha argumentado que esto es debido a una reestructuración del Pd en el medio de reacción. Lo que propablemente explique el comportamiento en actividad de estos catalizadores. En contraste, los resultados de selectividad muestran un efecto, por adición de azufre, como se observa en la Tabla 6.

La selectividad inicial a estireno para el catalizador Pd/ Al_2O_3 mal disperso (cat. B) es menor que para el mismo sin veneno (Tabla 5). Se observa también una evolución de la selectividad en función del tiempo, aumentando hasta en un 45% la formación de estireno. Por

el contrareo los catalizadores con mayor dispersión (B1 y B2) empiezan a una selectividad que es mayor que la de un catalizador sin veneno, mostrando la misma evolución de la selectividad (Tabla 7). En el catalizador mal disperso depositado en SiO_2 , el comportamiento en selectividad es comparable al correspondiente depositado en Al_2O_3 . Sin embargo en el catalizador de mayor dispersión se observa una selectividad nula al inicio y un incremento de hasta 32% al cabo de 1 hora, el comportamiento de éste catalizador es difícilmente explicable.

Cuando se tienen catalizadores ultra dispersos la selectividad es de 100% y se mantiene en el transcurso de 1 hora en ambos soportes.

El envenenamiento de los catalizadores con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lleva a un depósito del azufre en el metal, el cuál esta en equilibrio de acuerdo al siguiente esquema $\text{Me-S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me}^\circ + \text{H}_2\text{S}$ (8). A baja temperatura la adsorción de azufre es favorecida por lo que consideramos que la concentración del azufre es estable en la superficie del metal. Es posible que algo del azufre se haya depositado en el soporte (8). Sin embargo lo que si es claro, es que existe un efecto del azufre en la selectividad inicial. Puesto que el enlace S-metal es esencialmente covalente con un ligero transferencia electrónica del metal al átomo de azufre (9), éste reaccionara preferencialmente en sitios de mayor densidad electrónica, es decir en catalizadores de baja dispersión. Por otro lado se ha mencionado que el depósito de capas carbonaceas, se lleva a cabo preferencialmente en los grandes planos localizados en catalizadores de baja dispersión.

La baja selectividad observada al inicio puede deberse al bloqueo de sitios por el azufre, sin embargo, la cantidad de sitios bloqueados son relativamente pocos, los cuales, no impiden totalmente la formación de la capa carbonacea, esto se comprueba con el cambio

de selectividad en función del tiempo (Tabla 6) en los catalizadores de baja dispersión.

Un comportamiento parecido se observa en los catalizadores de tamaño de partícula de 80 y 30 Å. En estos catalizadores, la selectividad a estireno es mayor al inicio, con respecto a los catalizadores no envenenados, debido probablemente a que existe una menor cantidad de planos densos, aunque suficiente para que haya una evolución de la selectividad en función del tiempo.

En catalizadores ultra dispersos el depósito de azufre probablemente no se lleve debido a la electrodeficiencia de estos sitios. De igual manera estas partículas son mucho menos sensibles al, autoenvenenamiento (10). Estos catalizadores presentan sitios de doble coordinación en donde se lleva a cabo la reacción de manera selectiva.

6.1.2.2. ENVENENAMIENTO POR TIOFENO

El comportamiento de los catalizadores de Pd soportados en SiO_2 y Al_2O_3 , en la desactivación por tiofeno es similar al que presentan los catalizadores envenenados por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: la actividad inicial no se ve modificada por la presencia del tiofeno, pero si se observa una desactivación en función del tiempo la cual es mas importante en catalizadores de baja dispersión en SiO_2 y Al_2O_3 , como lo indican las constantes de desactivación.

Los catalizadores de dispersión menor a 10% presentan una actividad mucho menor cuando el soporte es SiO_2 que cuando es Al_2O_3 , aún cuando la forma de introducir el veneno y la molécula envenenada es diferente, la actividad inicial en ambos casos nose ve modificada. Esto podría explicarse considerando que el efecto del tiofeno en los primeros minutos (3 minutos) es comparable al que presentan los

catalizadores los cuales fueron envenenados con sulfato probablemente. Sin embargo el efecto del tiofeno se manifiesta transcurriendo cierto tiempo. Las constantes de desactivación así lo muestran.

La selectividad presenta un efecto diferente en función del tiempo con respecto a los catalizadores envenenados con sulfato. Como se muestra en la Tabla 7, la selectividad cambia poco en función del tiempo.

Si consideramos que la toxicidad relativa del H_2S es de 1, mientras que la del tiofeno es de ≈ 5 (11). El tiofeno envenena más sitios, lo que impide la formación de oligómeros en la superficie del metal por lo tanto la evolución de la selectividad.

Los catalizadores ultradispersos se comportan igual que cuando se envenena con sulfato, esto viene a confirmar lo expuesto anteriormente.

6.1.3. CONCLUSIONES

En base a nuestros resultados podemos concluir lo siguiente:

- a) No se observa efecto del tamaño de partícula ni del soporte en la actividad inicial cuando se envenena con $(NH_4)_2SO_4$ y tiofeno.
- b) La desactivación en función del tiempo es más importante en catalizadores de baja dispersión.
- c) La selectividad inicial en catalizadores envenenados de baja dispersión es menor que en catalizadores no envenenados.
- d) Se observa una evolución de la selectividad en función del tiempo cuando se envenena con sulfato, no así con tiofeno.
- e) Estos resultados se explican por el depósito de H_2S y tiofeno en la superficie del metal, el cual inhibe la formación de la especie oligomérica en el catalizador. Este efecto es más pronunciado con

tiofeno debido a su mayor toxicidad.

f) Los catalizadores de Pd ultradispersos presentan una actividad menor pero no presentan modificación de la selectividad a estireno debido a que no lleva cabo el depósito de azufre en estos catalizadores.

6.2. BIBLIOGRAFIA

- 1.- I. de Aguirre y B. Duque, in *Catalysis Heterogeneous y Homogeneous*, Ed Delmon y G. Jannes, Elsevier (1975)pp 1-32
- 3.- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, y f.J. Urbano., *Appl. Catal.* 63(1990)375.
- 4.- J.P. Botiaux, J. Cosyns y S. Vasudoran, *Appl. Catal.*,15(1985)317.
- 5.- J.G. Maccarty, K.M. Sancier y H. Wise, *J. Catal.*,
- 6.- G.A. Del Angel, B. Coq y F. Figueras., *Nouv.*, 1 *chem* V7, 173(1983).
- 7.- Rabo, J.A., Schomaker, V., y Picket, P.E., in *proceedings*, 3rd. *International Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1964,"Vol. 2, p. 1264. north Holland, Amsterdam, 1965.
- 8.- Guerin, M., Breysse, M., Frety, R., Tifouti, K., Marecot, P. y Barbier, J., *J. of Catal.*, 105(1987)144.
- 9.- Oudar, J. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 22(1980)171.
- 10.- Den Hartog, A.J.,Deng, M., Jongerius, F. y Ponec, V., *J. of Mol. Catal.*, 60(1990)99.
- 11.- Barbier, J., in *"Fundamental and Industrial Aspects of Catalysis by Metal"* (b. Imelik et al eds),p. 305. cnrs, Lyon, 1984.

C A P I T U L O VIII

8.1. CONCLUSIONES GENERALES

De los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

1.- La actividad del Pd es mayor que la del Pt en catalizadores soportados en Al_2O_3 , esta diferencia puede relacionarse a una desigualdad en la interacción molécula-reactivo-metal.

2.- La selectividad hacia estireno es menor en $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la menor selectividad en Pd es probablemente a la menor formación de residuos carbonáceos en la superficie, el cual es mayor en Pt.

3.- En catalizadores bimetalicos Pt-Pd se observó un efecto de segregación de Pt a contenidos $\geq 35\%$ de Pt.

4.- En la hidrogenación de fenilacetileno el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es menos activo pero más selectivo que el Pd/SiO_2 y $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La actividad de los catalizadores no se ve afectada por el tamaño de partícula.

5.- No se observa efecto del soporte en la selectividad del Pd en Al_2O_3 ó SiO_2 , además se observó un aumento de la selectividad en función del tiempo, esto se explica por la formación de especies oligoméricas en el metal y el soporte, ésta depende de la acidez del soporte.

6.- No se observaron efecto de tamaño de partícula, ni de soporte en la actividad inicial en catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pd/SiO_2 cuando se envenenan con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y tiofeno. Sin embargo, la desactivación en función del tiempo es más importante en catalizadores de baja dispersión.

7.- La selectividad inicial en catalizadores envenenados de baja dispersión es menor que en catalizadores no envenenados.

8.- Tanto los catalizadores envenenados con sulfato como con

tiofeno, se observa un aumento en la selectividad en función del tiempo.

9.- Debido a la presencia de H_2S y tiofeno en la superficie del metal, se inhibe la formación de la especie oligomérica en el catalizador. Este efecto es mas pronunciado con tiofeno debido a su mayor toxicidad.

10.- En catalizadores ultradispersos de Pd, presentan una actividad menor, pero no se modifica su selectividad a estireno, ya que no se lleva ha cabo el depósito de azufre en estos catalizadores.