

# EFFECTO DEL ORDEN DE IMPREGNACIÓN DE METALES EN CATALIZADORES USADOS EN HIDROGENACIÓN DE 4-OCTINO

Cecilia R. Lederhos<sup>1,\*</sup>, Luciana Martínez Bovier<sup>1</sup>, M. Juliana Maccarrone<sup>1</sup>, Juan C. Yori<sup>1,2</sup> y Mónica Quiroga<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000 (Argentina)

<sup>2</sup>Química Inorgánica/Departamentos de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000 (Argentina)

\*clerderhos@fiq.unl.edu.ar

## Introducción

Los productos olefínicos poseen gran aplicación industrial como sustancias orgánicas de alto valor agregado o intermediarios para la síntesis de productos de química fina, en la industria alimenticia, farmacéutica, entre otras.

Es conocido que catalizadores de Pd de alta carga metálica presentan elevada actividad y selectividad [1,2]. La adición de un segundo metal al catalizador monometálico mejora las propiedades catalíticas en varias reacciones [3,4]. El catalizador de Lindlar, Pd<sub>(5%)</sub>/CaCO<sub>3</sub> modificado con Pb(OAc)<sub>2</sub>, de elevada carga es usado comercialmente en la hidrogenación selectiva de alquinos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la preparación de catalizadores bimetálicos Pd-W de baja carga de Pd, y el efecto del orden de agregado de los metales sobre la actividad y selectividad durante la hidrogenación selectiva de 4-octino.

## Experimental

### *Preparación de catalizadores*

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ketjen CK 300) fue usada como soporte. Para preparar los catalizadores se usaron las técnicas de impregnación por humedad incipiente e impregnación sucesiva, alternando el orden de impregnación de los metales. Se utilizaron soluciones de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pH=1, HNO<sub>3</sub>) y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12WO<sub>3</sub>, de concentraciones tales para obtener 0,4 % de Pd y 2,4 % de W en los catalizadores bimetálicos finales. En un primer paso, se prepararon los catalizadores monometálicos Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estos fueron secados 24 h a 373 K y calcinados 3 h a 823 K. Luego se procedió a la impregnación sucesiva para obtener los catalizadores bimetálicos PdW y WPd, que fueron secados y calcinados repitiendo el procedimiento anterior; finalmente fueron reducidos en corriente de hidrógeno 1 h a 393 K previo a su evaluación catalítica.

### *Caracterización de catalizadores y evaluación catalítica*

La composición química de Pd y W fue determinada por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES). El valor de hidrógeno quimisorbido fue determinado por quimisorción de H<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920.

La reducibilidad de las especies fue determinada por reducción a temperatura programada (RTP) usando un equipo Micromeritics AutoChem II con detector TCD.

La reacción test empleada para la evaluación de actividad catalítica fue la hidrogenación de 4-octino a (Z)-4-octeno. Las experiencias catalíticas fueron realizadas en un reactor tanque agitado discontinuo a 303 K y 105 kPa de presión de H<sub>2</sub>, 1200 rpm, usando 0,3 gr de catalizador, 75 mL de una solución al 2 % (v/v) de 4-octino en n-heptano. Reactivos y productos fueron analizados por cromatografía gaseosa con detector FID y una columna capilar.

El catalizador de Lindlar fue utilizado como referencia.

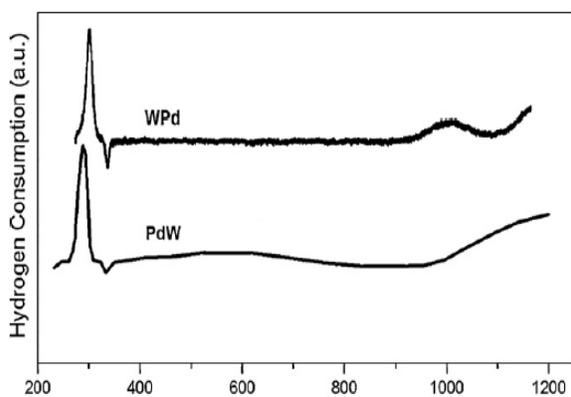
## Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran los contenidos metálicos determinados por ICP, los valores de hidrógeno quimisorbido ( $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) obtenidos por quimisorción de hidrógeno y los grados de reducción de los catalizadores.

**Tabla 1:** Contenido metálico, hidrógeno quimisorbido y grados de reducción de los catalizadores

Catalizador	Contenido metálico		H <sub>2</sub> quimisorbido ( $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Pd <sub>red</sub> /Pd <sub>total</sub> (%)
	Pd (% m/m)	W (% m/m)		
PdW	0,41	2,37	15	52.0
WPd	0,37	2,42	10	57.8

Dado que el catalizador monometálico WAl no detecta consumo de hidrógeno [5] durante las experiencias de quimisorción de hidrógeno, se considera que en los catalizadores bimetalicos sólo son responsables de la quimisorción de hidrógeno los sitios de Pd. La mayor quimisorción de H<sub>2</sub> observada para PdW puede estar relacionada a una mejor distribución de los sitios metálicos del paladio sobre el soporte.



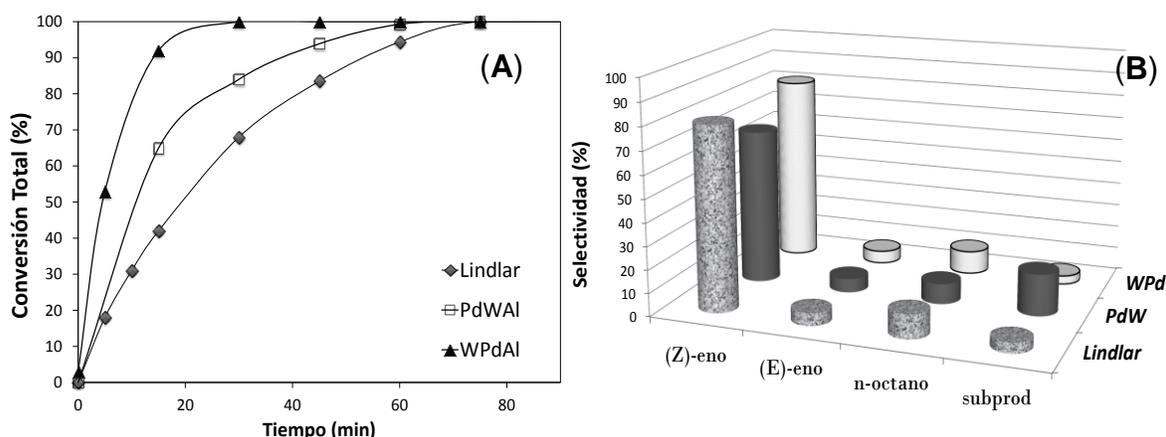
**Figura 1.** Perfiles RTP de PdW y WPd.

En la Figura 1 se presentan los perfiles de RTP de los catalizadores estudiados. En ambos perfiles se observa un pico principal de reducción entre 284 y 290 K que se puede atribuir a la reducción de óxidos de Pd a Pd<sup>0</sup> [6]. El pico invertido de descomposición de la fase  $\beta$ -PdH se puede observar entre 332 and 335 K, en ambos perfiles de reducción [7]. Los picos de alta temperatura entre 900 y 1143 K son atribuidas a la reducción de especies amorfas oxidadas del tipo WO<sub>x</sub> a W<sup>0</sup> sobre alúmina [8].

Los grados de reducción de los catalizadores (Pd<sub>red</sub> / Pd<sub>total</sub>, relación entre la cantidad de metal reducido y la cantidad total de metal) se determinaron por integración de la curva de RTP, usando la relación estequiométrica (H<sub>2</sub>/Pd<sup>2+</sup> = 1), y son mostrados en la Tabla 1. Los valores de (Pd<sub>red</sub> / Pd<sub>total</sub>) de los catalizadores PdW y WPd indican que hay

una cantidad moderada de Pd reducido (52% y el 57,8%, respectivamente), habiendo mayor cantidad sobre WPd posiblemente por estar más expuesto.

La Figura 2.A muestra los resultados de Conversión Total (%) en función del tiempo (min) para los catalizadores PdW, WPd y para el catalizador comercial de Lindlar. Puede observarse que PdW y WPd superan la performance del catalizador comercial, siendo el más activo el catalizador con Pd más expuesto (WPd). En cuanto a la selectividad (Figura 2.B) al producto deseado ((Z)-4-octeno) se observó un buen desempeño por parte de los catalizadores sintetizados, siendo mejor para WPd ya que genera menor cantidad de subproductos.



**Figura 2.** Conversión total (%) (A) y Selectividad a (Z)-4-octeno, (E)-4-octeno, n-octano y otros subproductos (%) a 100 % de Conversión Total (B).

La mejor actividad y selectividad del catalizador WPd podría estar relacionada a la mayor cantidad de Pd<sup>0</sup> originado por interacción entre electrones de los orbitales *d* y *f* del Pd y W, que podría favorecer la formación de una interface Pd-WO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con sitios de Pd más accesibles.

## Conclusiones

Los catalizadores bimetálicos preparados en este trabajo presentan la ventaja de poseer bajo contenido de Pd y un bajo costo del precursor de tungsteno, lo que proporciona un catalizador más económico con elevada actividad y selectividad hacia el producto deseado. Los catalizadores preparados resultaron ser más activos que el catalizador de Lindlar. El bimetálico WPd presentó selectividades similares al catalizador comercial.

## Referencias

- [1] S. Nishimura, Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Wiley, Canada, 2001.
- [2] N.R. Shiju, V.V. Gulians, Appl. Catal. A: Gen. 356 (2009) 1.
- [3] L. Guczi, Z. Schay, G. Stefler, L.F. Liotta, G. Deganello, A.M. Venezia, J. Catal. 182 (1999) 456.

- [4] C.R. Lederhos, J.M. Badano, M.E. Quiroga, F. Coloma-Pascual, P.C. L'Argentière. *Quimica Nova* 33 (4) (2010) 816.
- [5] C.R. Lederhos, M.J. Maccarrone, J.M. Badano, G. Torres, F. Coloma-Pascual, J.C. Yori, M.E. Quiroga. *Appl. Catal. A: Gen.* 396 (2011) 170.
- [6] F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal, *Catal. Today* 57 (2000) 275.
- [7] C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-M. Ho, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180 (2002) 285
- [8] J.L. Contreras, G.A. Fuentes, B. Zeifert, J. Salmones, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 371.