

**Título de la Tesis: "Preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos para hidrogenación. Interacción de Pd soportado con compuestos organometálicos"**

**Doctorado en Química**

**Autor: Volpe, María Alicia**

**Director: Ing. Carlos Gígola**

**Resumen**

En este trabajo se prepara y analiza un catalizador bimetálico Pd-Pb/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que reúne las características básicas, pero no óptimas, para reacciones de hidrogenación selectiva, y se considera un modelo apropiado para estudiar la superficie bimetálica desde el punto de vista fisicoquímico. Este conocimiento es necesario para explicar la mejora en selectividad que produce el agregado de Pb. La importancia del estudio radica también en la necesidad de corroborar un camino alternativo, sistematizado, de preparación de catalizadores bimetálicos, basado en la utilización de compuestos organometálicos.

El punto de partida es la preparación de un catalizador base Pd(0.20%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tarea que se describe en el Capítulo 1. El metal se introduce mediante una solución bencénica de acetil acetato de Pd (Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Este método garantiza la obtención de catalizadores de alta dispersión aún trabajando con un soporte de baja área como lo es la  $\alpha$ -alúmina. Se comprueba un modelo planteado por la bibliografía que indica que los átomos del Pd se fijan en huecos octaédricos del soporte, favoreciendo una alta dispersión. La caracterización se efectúa mediante Quimisorción de H<sub>2</sub> y CO, FTIR y TEM y está descrita en el Capítulo 2. El porcentaje de átomos de Pd superficiales es del 52 %.

En la preparación del catalizador bimetálico, tratada en el Capítulo 3, se utiliza una solución orgánica de Pb(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (TBPb) como vía de introducción del segundo metal. Este procedimiento

**Título de la Tesis: "Preparación y caracterización de catalizadores bimetalicos para hidrogenación. Interacción de Pd soportado con compuestos organometálicos"**

**Doctorado en Química**

**Autor: Volpe, María Alicia**

**Director: Ing. Carlos Gígola**

permite obtener partículas bimetalicas con una interacción directa Pd-Pb.

El Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido y el TBPb reaccionan a temperatura ambiente con relativa rapidez. Se analizan los productos gaseosos (butano y butenos) de esta interacción postulándose las reacciones superficiales que los originan. Se comprueba que la cantidad de Pb máxima retenida por el catalizador monometálico es de 0.27 % y que no existe deposición sobre la alúmina. La dosificación de Pb puede efectuarse mediante variaciones de la concentración de la solución de TBPb, o disminuyendo el tiempo de la interacción. Además se establece que no existe fijación de Pb al catalizador cuando este se encuentra oxidado.

La caracterización del catalizador Pd-Pb(0.20%-0.27%)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así preparado, mediante Quimisorción de H<sub>2</sub>, FTIR, TPD, XPS se detalla en el Capítulo 4. Además se efectúan medidas de actividad y selectividad, que se describen en el Capítulo 5, para la reacción de hidrogenación de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en presencia de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Con los resultados extraídos de todas estas experiencias se establece un modelo del catalizador que contempla la asociación directa del Pb con el Pd en la capa externa de las partículas metálicas, si bien no puede comprobarse la formación de una aleación. También se demuestra la existencia de átomos del metal base expuestos y se determina la presencia de PbO depositado sobre los cristales bimetalicos. El modelo propuesto se discute en "Conclusiones Finales".

**Título de la Tesis: "Preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos para hidrogenación. Interacción de Pd soportado con compuestos organometálicos"**

**Doctorado en Química**

**Autor: Volpe, María Alicia**

**Director: Ing. Carlos Gígola**

tratamiento oxidante. La formación irreversible de  $PbO$ , su posible migración hacia el soporte, y el aumento del número de átomos de Pd expuestos son los cambios irreversibles que ocurren durante la oxidación a 373 K. Estos se reflejan en la caracterización mediante XPS efectuada al catalizador oxidado.

Por otra parte, luego de la oxidación también se observa un aumento en la actividad y una disminución en la selectividad, que indican la existencia de una mayor cantidad de Pd expuesto. Sin embargo el catalizador resultante es más selectivo que el monometálico, lo que demuestra que una cierta fracción de Pb permanece asociada al Pd.

Esta tesis se ha organizado en capítulos independientes que cubren las diferentes etapas del trabajo comentadas anteriormente. En cada capítulo se han incluido los antecedentes, la labor experimental, la presentación y discusión de resultados y las conclusiones. Al final de los capítulos se ubican las tablas, figuras y referencias correspondientes. En los temas de mayor importancia, donde se ha efectuado una labor de investigación más extensa se ha dividido la presentación en secciones, seguidas de las respectivas conclusiones.