



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



Departamento de Química



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

“Catalizadores de cobre, plata y oro soportados sobre óxidos mesoporosos u óxidos reducibles. Aplicación en reacciones de hidrogenación y de oxidación de interés en Química Fina”.

Victoria Soledad Gutierrez

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2013



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



Departamento de Química



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

“Catalizadores de cobre, plata y oro soportados sobre óxidos mesoporosos u óxidos reducibles. Aplicación en reacciones de hidrogenación y de oxidación de interés en Química Fina”.

Victoria Soledad Gutierrez

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2013



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



Departamento de Química

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta u otra Universidad. La misma contiene resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante el periodo entre el 01/12/2009 y el 08/11/2013, bajo la dirección de la Dra. María Alicia Volpe, Profesora Adjunta en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Independiente del CONICET y dirección adjunta de la Dra. Mariana Alvarez, Profesora Adjunta en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Asistente del CONICET.

Victoria Soledad Gutierrez



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación
Continua

La presente tesis ha sido aprobada el..../..../.....,merciendo la
calificación de(.....)



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



Departamento de Química

RESUMEN

Durante el presente trabajo de tesis se prepararon nanopartículas de cobre, oro y plata, soportadas en óxidos de diferente naturaleza. Estos soportes fueron tradicionales (SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mesoporosos (MCM-41 y MCM-48) y óxidos reducibles (CeO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Los catalizadores fueron preparados por Impregnación Húmeda, por Deposición-Precipitación y a partir de nanopartículas generadas por reducción rápida de sales metálicas.

Las muestras fueron caracterizadas principalmente por EXAFS, XANES, CO-FTIR, TEM, XRD y TPR.

Los catalizadores se evaluaron en reacciones de interés para Química Fina: la hidrogenación selectiva de cinamaldehído o crotonaldehído y en la oxidación parcial del alcohol bencílico. Ambas se llevaron a cabo en fase líquida, en modo Batch, a fin de analizar el desempeño del catalizador en condiciones operacionales cercanas a las industriales. En el primer caso se empleó H_2 como reductor y en el otro, aire como agente oxidante.

El empleo del agua como solvente fue analizado para el caso de la oxidación parcial de alcohol. En todos los casos se analizó el reuso y la estabilidad de los catalizadores.

Para las hidrogenaciones del cinamaldehído y crotonaldehído se determinó la actividad y la selectividad al alcohol insaturado (producto deseado) en condiciones de fase líquida (0,8 MPa, 100 °C). Se comprobó que el oro es intrínsecamente no selectivo, como contraste las nanopartículas de cobre presentan una selectividad intrínseca elevada. Dichas conclusiones se basaron en el análisis de los resultados catalíticos de partículas de cobre y oro sin soportar y de los correspondientes a catalizadores soportados sobre óxidos inertes, γ -Al₂O₃, SiO₂, MCM-41 y MCM-48.

Los resultados obtenidos sobre los diferentes catalizadores de cobre soportados muestran un incremento en la selectividad deseada, consecuencia de la transferencia de electrones desde el soporte (CeO₂ y α -Fe₂O₃) hacia las nanopartículas de cobre o debido a la presencia de especies de Cu(I) generadas sobre los óxidos mesoporosos (de acuerdo a los resultados de caracterización por CO-FTIR y XRD).

Para los catalizadores de cobre previamente calcinados, se concluyó sobre la existencia de transferencia de hidrógeno del solvente isopropanol. Para algunas formulaciones (Cu/ γ -Al₂O₃ y Cu/SiO₂) la selectividad se incrementó por dicho efecto.

En forma general, los catalizadores de cobre presentaron una actividad (expresada como moles convertidos por unidad de masa y de tiempo) mucho menor que la correspondiente a los catalizadores basados en platino, tomados estos últimos como referencia. En cuanto a los valores de TOF del cobre también fueron menores que los de platino (en el rango de $1-3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), salvo en el caso del soporte hematita que mostró un valor de aproximadamente $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Se estudió la hidrogenación del cinamaldehído en un medio supercrítico (scCO_2 o $\text{scCO}_2 + \text{Isoporopanol}$) empleando los catalizadores de cobre, con el objetivo de elevar la actividad de este metal. Efectivamente se observó un notorio incremento de la actividad, pero no se alcanzó la selectividad deseada. Al efectuar la comparación con los catalizadores de platino, medidos bajo condiciones supercríticas, no se alcanza la elevada selectividad del metal noble (90%) al emplear cobre.

La oxidación parcial del alcohol bencílico fue estudiada a fin de determinar la actividad y la selectividad al benzaldehído (producto deseado) en condiciones de fase líquida (0,4 MPa, 120 °C) empleando agua como solvente. La selectividad deseada es del 100%, para catalizadores a base de cobre, aunque los valores de TOF fueron bajos entre $1 \text{ y } 8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (en los catalizadores de Pt el TOF fue de aproximadamente de $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Por el contrario los sistemas basados en metales nobles (AuH/MCM-48 , AuNPs/MCM-41 , $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Au/CeO_2) mostraron relativamente elevadas actividades (TOF entre $1 \text{ y } 4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) que resultan similares o mayores a las

desarrolladas sobre catalizadores de Pt. En cuanto a la selectividad, para los catalizadores soportados sobre MCM y hematita la selectividad fue del 100%, mientras que para los catalizadores sobre ceria se observó una pérdida de selectividad a causa de la formación de ácido benzoico.

Los catalizadores de plata no fueron extensamente estudiados, principalmente porque no se logró depositar cargas relativamente altas de este metal en las MCM. Los resultados indican que la plata, al igual que el oro, no es intrínsecamente selectiva para las reacciones de hidrogenación parcial. En cuanto a la oxidación el catalizador de plata, Ag/MCM-48 mostró una actividad intrínseca baja, menor a $0,1 \times 10^{-6}$ moles/ g s, y si bien la selectividad al aldehído fue del 100%, los niveles de conversión fueron demasiado bajos para una aplicación práctica.

ABSTRACT

Copper, gold and silver nanoparticles supported on different oxide supports were prepared in the present work. The supports were traditional ones (SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mesoporous systems (MCM-41 y MCM-48) and reducible oxides (CeO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

The catalysts were prepared following the Wet Impregnation Method, Deposition – Precipitation and by the synthesis of naked nanoparticles by the fast reduction of metallic salts.

The samples were characterized mainly by EXAFS, XANES, CO-FTIR, TEM, XRD and TPR.

The catalysts were tested for reactions in the field of Fine Chemicals, i.e. the selective hydrogenation of cinnamaldehyde or crotonaldehyde and the partial oxidation of benzyl alcohol. Both reactions were carried out in liquid phase conditions in order to test the performance of the catalysts under experimental conditions similar to the ones corresponding to industrial processes. For the hydrogenation reaction, H_2 was employed as the reductant, while for the oxidation, air was the oxidant.

The employment of water as the solvent was evaluated for the oxidation reaction. For both all the cases the reuse of the spent catalysts and their stability were studied.

For the hydrogenation of cinnamaldehyde and crotonaldehyde, the activity and the selectivity towards the unsaturated alcohol were measured in liquid phase (0,8 MPa, 100 °C). For the selective hydrogenation, it was concluded that gold is intrinsically unselective; on the other hand, copper nanoparticles show a high intrinsic selectivity. These conclusions were obtained from the analysis of the catalytic evaluation of unsupported gold and copper nanoparticles and of the corresponding catalysts supported on inert oxides, γ -Al₂O₃, SiO₂, MCM-41 and MCM-48.

The results obtained for the different copper catalysts show an increase in the desired selectivity, originated by an the electron transfer from the support (CeO₂ or α -Fe₂O₃) to the copper nanoparticles due to Cu(I) species present on the mesoporous oxide surface.

For the copper catalysts previously calcined, a hydrogen transfer from the solvent isopropanol was detected. For some catalysts (Cu/ γ -Al₂O₃ and Cu/SiO₂) the selectivity was increased due to this effect.

In a general way, the copper catalysts were less active than platinum ones, with TOF values of approximately 1 a 3 x 10⁻³ s⁻¹, but for the case of the support hematite, which showed a TOF value of 1x 10⁻² s⁻¹.

The hydrogenation of cinnamaldehyde was studied under supercritical solvents (scCO₂ or scCO₂ + Isopropanol) employing copper catalysts, in order to increase the activity. Certainly, a notable increase in the activity was measured; however

the selectivities were relatively low. In supercritical conditions, is not achieved the high selectivity of the noble metal (90%) when using copper.

The partial oxidation of benzyl alcohol was studied in order to determine the activity and the selectivity to benzaldehyde (the desired product) under liquid phase conditions (0,4 MPa, 120 °C) employing water as the solvent. The desired selectivity was 100%, for copper based catalysts, though the TOF values were relatively low, in the $1-8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ range (in the Pt catalysts the TOF was approximately $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

On the other hand, the catalysts based in noble metals (AuH/MCM-48, AuNPs/MCM-41, Au/ α -Fe₂O₃ y Au/CeO₂ and Pt catalyst) showed relatively high specific activities (TOF values in the $1-4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ range) and for the catalysts supported on MCM and hematite the selectivity was 100%, while for ceria catalysts showed a loss of selectivity because of the formation of benzoic acid.

Silver catalysts were not extensively studied, mainly due to the fact than no high metal loading could be fixed to MCM-48. The preliminary results indicated that silver, as in the case of gold, is not intrinsically selective for the selective hydrogenation reactions. Regarding the partial oxidation, the Ag/MCM-48 sample showed a low activity and although the selectivity to the aldehyde was complete, the conversion levels were too low for a practical use.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a mis directoras de Tesis:

A Mariana Alvarez por su apoyo, sus consejos y enseñanzas, principalmente por su calidez humana, que me hizo sentir siempre como en casa.

Mi eterno agradecimiento a Mara por su confianza, por sus tareas de supervisión, enseñanza y consejos diarios, realizados con tanto cariño y empeño, por su inmensa capacidad de comprensión, sus ganas de trabajar guiándome acertadamente y siempre con una sonrisa. Por alentarme en todo y a cada momento, por su enorme generosidad. Sobre todo, por haberme demostrado ser tan excelente persona.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haberme dado la posibilidad de realizar el Doctorado, al otorgarme becas de Posgrado.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Sur por haberme recibido y brindado un lugar armonioso para trabajar y capacitarme. Quiero dar las gracias a todos y cada una de las personas que facilitaron el trabajo diario como Nora, Adriana, Anny, Elsa, Silvia, Beto y tantas otras...

A las Dras. Mariana Dennehy y Alejandra Diez por la colaboración desinteresada en la síntesis de catalizadores y soportes mesoporosos, en el tratamiento y discusión de los datos de XRD, por los valiosos consejos y tantas otras cosas que en este momento seguro no recordare.

Al Dr. Ignacio Costilla por la colaboración en las medidas CO-FTIR.

A la Dra. Fabiana Nador y al Dr. Gabriel Radivoy por compartir la síntesis de los Catalizadores NPs, por enseñarme parte de su trabajo.

Al Dr. Martin Piqueras, por la enorme colaboración en las reacciones en medio supercrítico, por trabajar codo a codo en la discusión de resultados y por interesarse en nuestro trabajo.

Al grupo de Catálisis, a Matías Mendez y Andrea Eberhardt, que siempre estuvieron dispuestos a para resolver mis inquietudes y a darme una mano con el instrumental del laboratorio incluyendo cuando este se revelaba. A los investigadores, a mis compañeros catalíticos y a los de oficina. Gracias. Gracias por los saludos cotidianos, por las sonrisas, por la complicidad, por la buena convivencia, por los almuerzos, los viernes de torta, los congresos, las cenas. A mi amiga catalítica Ana Julia, por compartir tanto el crecimiento académico como el personal, por aguantarme, apoyarme, por la compañía y por lo compartido durante todos estos años.

Finalmente a mi familia, por creer en mí. A mis padres, por alentarme siempre a crecer, a papá Ricardo, que me acompaña desde el cielo y a mamá Ida, por enseñarme que Todo puede ser posible, por ser mí gran ejemplo a seguir.

A mis hermanos Natalia y Fernando, a Lucas, Sol, Valentina, Nilsa, por alegrarme, ayudarme y acompañarme en cada momento y con cada decisión.

Y por supuesto a Poly por estar siempre ahí. Por su amor incondicional, por respetar mi vocación, por acompañarme, escucharme, aconsejarme, comprenderme y sobre todo por compartir la vida!

INDICE

1. Capítulo I: Introducción	1
1.1. <i>Introducción</i>	2
1.2. <i>Química Verde y sus principios</i>	3
1.3. <i>Producciones en el campo de la Química Fina</i>	6
1.3.1. <i>Aspectos económicos</i>	6
1.3.2. <i>Principales características de los procesos en la industria de la Química Fina</i>	9
1.3.3. <i>Procesos tradicionales de reducción de aldehídos y cetonas y de oxidación de alcoholes en la industria de la Química Fina</i>	11
1.3.3.a. <i>Hidrogenación selectiva de dienos, alquinos, compuestos α,β- insaturados</i>	11
1.3.3.b. <i>Oxidación parcial de alcoholes</i>	13
1.4. <i>La catálisis en la Industria de la Química Fina</i>	14
1.5. <i>Motivación y objetivos Generales</i>	18
1.5.1. <i>Selección de los catalizadores a estudiar: antecedentes bibliográficos y del grupo de trabajo</i>	18
1.5.2. <i>Objetivos específicos</i>	21
1.5.3. <i>Estructura de la Tesis</i>	22
1.6. <i>Referencias</i>	24
2. Capítulo II: Síntesis de Soportes y Catalizadores de Metales de la triada de Acuña Soportados	28
2.1. <i>Introducción</i>	29

2.1.1. Fase activa: Metales de acuño.....	30
2.1.1.a. Oro y Plata.....	30
2.1.1.b. Cobre.....	32
2.1.2. Soportes.....	33
2.1.2.a. Soportes Inertes mesoporosos.....	34
2.1.2.b. Soportes con propiedades redox.....	41
2.1.3. Criterios generales de la preparación de catalizadores sólidos	43
2.1.4. Selección de los soportes que serán empleados en esta tesis.....	44
2.1.5. Metodología para la caracterización de los soportes.....	45
2.1.5.a. Sortometría.....	45
2.1.5.b. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.1.5.c. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	46
2.1.5.d. Difracción de Rayos X (XRD).....	46
2.1.5.e. Reducción a temperatura programada (TPR).....	47
2.2. Resultados.....	48
2.2.1. Preparación y caracterización de los soportes	48
2.2.1.1. Soportes inertes tradicionales (γ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂).....	48
2.2.1.2. Soportes inertes mesoporosos (MCM-48 y MCM-41).....	53
MCM-48.....	53
MCM-41.....	57
2.2.1.3. Soportes reducibles (CeO ₂ y α -Fe ₂ O ₃).....	60

CeO ₂	60
α-Fe ₂ O ₃	64
2.2.2. Preparación de catalizadores sobre soportes tradicionales inertes o con propiedades	
redox.....	66
2.2.2.1. Impregnación Húmeda (IH).....	66
2.2.2.2. Deposición – Precipitación.....	67
2.2.2.3. Síntesis de Nanopartículas metálicas (NPs) por reducción rápida de sales de Cu, Ag	
y Au por litio activado en fase líquida.....	67
2.2.3. Preparación de catalizadores sobre soportes inertes mesoporosos MCM-48 y MCM-41.....	72
2.2.3.1. Método Hidrotermal Directo (HD).....	72
2.2.3.2. Método de impregnación húmeda (IH).....	74
2.2.3.3. Métodos de síntesis de Nanopartículas metálicas (NPs) por reducción rápida	
de sales de metales de Cu, Au y Ag por litio activado en fase líquida.....	76
2.2.4. Preparación de Catalizadores de Platino.....	78
2.3. Referencias.....	80
3. Capítulo III: Caracterización de Catalizadores	85
3.1. Introducción.....	86
3.2. Métodos de caracterización.....	86
3.2.1. Espectroscopía de absorción atómica (EAA).....	87
3.2.2. Sortometría.....	87
3.2.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	87

3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	88
3.2.5. CO-FTIR.....	90
3.2.6. Espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS).....	90
3.2.7. Difracción de rayos X (XRD).....	94
3.3. Resultados.....	95
3.3.1. Caracterización de Catalizadores de Metales Nobles, Au y Ag.....	95
3.3.1.a. Catalizadores soportados en inertes mesoporosos: AuH/M48, AuNPs/M41, AgH/M48.....	95
3.3.1.b. Catalizadores soportados sobre óxidos con propiedades redox: AuDP/C, AuNps/C y AuDP/H.....	104
3.3.2. Caracterización de Catalizadores de Cobre.....	107
3.3.2.a. Catalizadores soportados en inertes tradicionales: CuI/A y CuI/S.....	107
3.3.2.b. Catalizadores soportados en inertes mesoporosos: CuHx/M48, Culx/M48 y CuNPs/M41.....	114
3.3.2.c. Catalizadores soportados en óxidos con propiedades Redox: CuI/H, CuI/C y CuNPs/C.....	133
3.3.3. Caracterización de Catalizadores de Platino: Pt/S, Pt/C.....	135
3.4. Conclusión del capítulo.....	138
3.5. Referencias.....	139
4. Capítulo IV: Reacciones de Hidrogenación Selectiva de aldehídos α,β-insaturados en fase líquida	142
4.1. Introducción.....	143
4.1.1. Productos deseados en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados.....	147

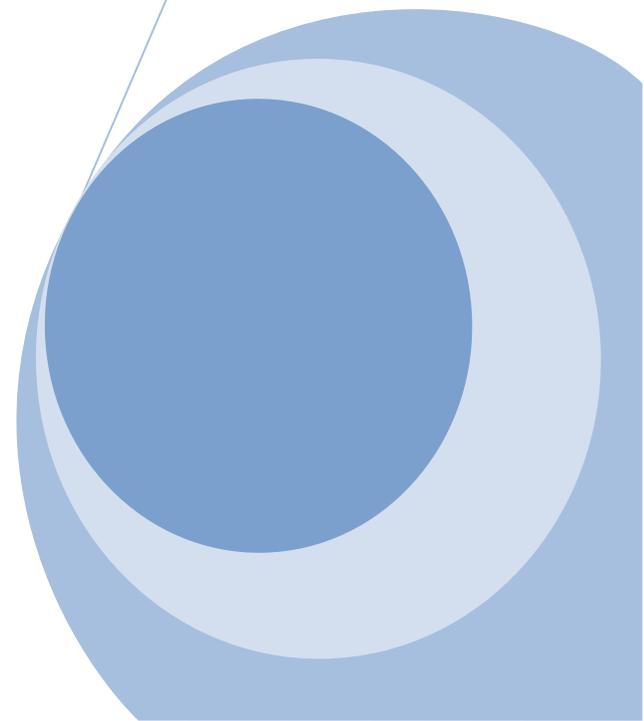
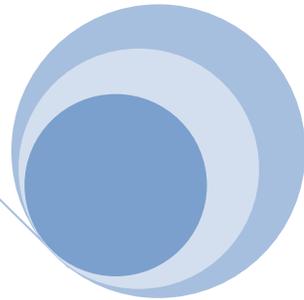
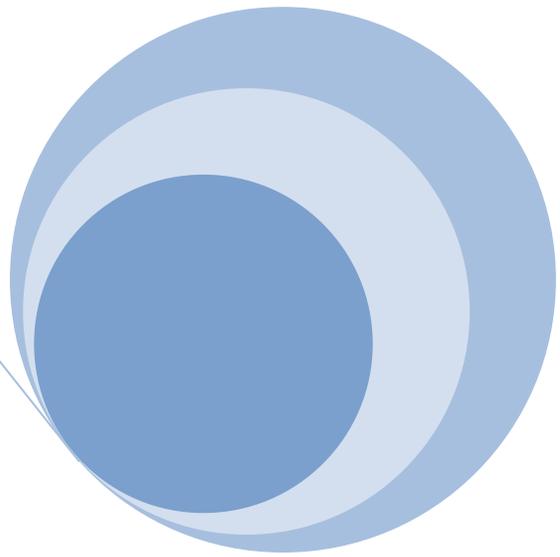
4.1.1.a. Alcohol Crofílico.....	148
4.1.1.b. Alcohol Cinámico.....	148
4.2. Objetivos.....	150
4.3. Metodología. Condiciones operativas en la reacción de Hidrogenación de en fase líquida.....	150
4.3.1. Hidrogenación de cinamaldehído.....	151
4.3.2. Hidrogenación de crotonaldehído.....	153
4.4. Resultados.....	154
4.4.1. Hidrogenación de cinamaldehído empleando nanopartículas de metales de la triada de acuño sin soportar.....	154
4.4.1.a. Descripción Experimental de la Preparación de las Nanopartículas Cu, Ag y Au (MeNPs).....	155
4.4.1.b. Evaluación catalítica de CuNPs y AuNPs en la hidrogenación de cinamaldehído.....	156
4.4.2. Evaluación catalítica de catalizadores de metales nobles soportados en la hidrogenación de cinamaldehído.....	160
4.4.3. Evaluación catalítica de catalizadores de Cu soportados en la hidrogenación de cinamaldehído.....	169
4.4.3.1. Catalizadores de cobre sobre soportes tradicionales (γ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂).....	169
4.4.3.2. Catalizadores de cobre soportados en óxidos mesoporosos.....	171
4.4.3.3. Efecto del pretratamiento de los catalizadores de cobre y del solvente	175
4.4.3.4. Catalizadores de cobre soportados sobre óxidos con propiedades redox (α -Fe ₂ O ₃ , CeO ₂).....	184
4.4.3.5. Estudio del Reuso de los catalizadores de cobre.....	186
4.4.4. Evaluación catalítica en la hidrogenación selectiva del crotonaldehído.....	187
4.5. Conclusiones del capítulo.....	191
4.6. Referencias.....	191
5. Capítulo V: Hidrogenación de cinamaldehído empleando CO₂ en condiciones supercríticas.....	196

5.1. Introducción.....	197
5.1.1. Estudios Previos.....	197
5.1.2. Fluidos supercríticos (FSCs) como medios de reacción.....	198
5.1.3. Aplicación de FSCs como solventes para reacciones de hidrogenación selectiva.....	202
5.2. Metodología. Condiciones operativas en la hidrogenación selectiva del Cinamaldehído en condiciones supercríticas.....	202
5.3. Resultados.....	203
5.3.1. Evaluación de catalizadores de platino en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en scCO ₂	203
5.3.2. Evaluación de catalizadores de platino en la hidrogenación del cinamaldehído en mezcla scCO ₂ -isopropanol.....	205
5.3.3. Evaluación de catalizadores de cobre en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en scCO ₂	207
5.3.4. Evaluación de catalizadores de cobre en la hidrogenación del cinamaldehído en mezcla scCO ₂ -isopropanol.....	212
5.4. Conclusiones del capítulo.....	216
5.5. Referencias.....	216
6. Capítulo VI: Reacción de Oxidación Parcial de alcohol bencílico en fase líquida.....	218
6.1. <i>Introducción. Reacciones de Oxidación Parcial.....</i>	<i>219</i>
6.1.1. <i>Oxidación parcial de alcoholes.....</i>	<i>219</i>
6.1.2. <i>Producto deseado en la oxidación del alcohol bencílico.....</i>	<i>225</i>
6.2.1.a. <i>Benzaldehído.....</i>	<i>225</i>
6.2. <i>Objetivos.....</i>	<i>227</i>

6.3. Resultados.....	228
6.3.1. Metodología. Condiciones operativas en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en fase líquida.....	228
6.3.2. Evaluación de catalizadores de metales nobles, Au y Ag, en la oxidación parcial del alcohol bencílico en agua.....	235
6.3.2.1. Estudio del reuso de los catalizadores de oro.....	241
6.3.3. Evaluación de catalizadores de cobre en la oxidación parcial del alcohol bencílico en agua.....	243
6.3.3.1. Estudio del reuso de los catalizadores de cobre.....	247
6.3.4. Evaluación de catalizadores de platino en la oxidación parcial del alcohol bencílico en agua.....	247
6.4. Conclusiones del capítulo.....	248
6.5. Referencias.....	249
7. Capítulo VII: Conclusiones Generales y Trabajos Futuros	254
7.1. Conclusiones Generales.....	255
7.2. Trabajo Futuro.....	259

Capítulo I

Introducción



1.1. Introducción

La química siempre ha cumplido un papel importante en cuanto a la introducción de innumerables productos esenciales para la humanidad. Después de la Segunda Guerra mundial, la industria química de síntesis ha producido miles de millones de toneladas por año de más de 70.000 compuestos comerciales utilizados con los más variados fines, que van desde combustibles a los medicamentos más complejos. Sin embargo la producción química también ha generado innumerables problemas, como la formación de productos y subproductos tóxicos, que conducen a la contaminación del medio ambiente, incluidos los seres humanos.

La preocupación sobre estos problemas ha aumentado la mirada sobre las industrias químicas, tanto por parte de la sociedad como por autoridades gubernamentales, con el fin de mejorar el desarrollo de procesos y el uso materiales que sean menos nocivos para el medio ambiente.

Considerando la necesidad de un continuo desarrollo sustentable, con vistas a mantener y mejorar la calidad de vida, se torna imperiosa la necesidad de una nueva conducta química para el mejoramiento de técnicas y metodologías tendientes a una generación menor de residuos y efluentes tóxicos. Esta filosofía es conocida como Química Verde o Sustentable.

1.2. Química Verde y sus principios.

En la última década del siglo XX, se comenzó a colaborar con los químicos y la industria química en la prevención de la contaminación ambiental y así surgió el concepto de “Química Verde o Sustentable”.

“La Química Verde ha fijado el objetivo de hacer que la tecnología química sea más respetuosa del medio ambiente mediante la utilización eficiente de las materias primas, la eliminación de desechos, evitando el uso de reactivos tóxicos y/o peligrosos y disolventes en la fabricación y aplicación de productos químicos” [i].

El concepto “Química Sustentable” [ii] engloba el conjunto de conocimientos, teorías y aplicaciones orientados a la prevención del riesgo de contaminación, provocada por sustancias químicas peligrosas, mediante la utilización de procesos químicos limpios y seguros, así como menos tóxicos y contaminantes, además de que supongan un mínimo costo energético y por tanto económico. Esta filosofía de trabajo plantea como reto el desarrollo tecnológico directamente unido al cuidado del medio ambiente, por tanto el diseño de productos y procesos debe realizarse según los doce principios de la Química Sustentable.

Los principales lineamientos para una práctica tendiente a la sustentabilidad lo constituyen los principios desarrollados por Warner y Arnas [iii, iv, v], que permiten analizar procesos y establecer qué tan “verde” puede ser una reacción química, un proceso industrial o un producto.

1. Prevención. Es preferible y menos costoso, evitar la producción de un residuo que la remediación o tratamiento a posteriori de los mismos.
2. Eficiencia Atómica. Es la maximización en la incorporación de los átomos de los reactivos en productos. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que optimicen los materiales usados durante el proceso. Desde el punto de vista práctico, la mayor parte de los productos químicos no pueden obtenerse por medio de reacciones que contemplen el concepto de economía de átomos en toda su plenitud, sea por la dificultad inherente de obtener alta selectividad o por el número limitado de productos que pueden obtenerse mediante reacciones de adición.
3. Reacciones con compuestos de baja toxicidad siempre que sea posible. Los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Desarrollo de compuestos seguros. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
5. Disminución del uso de solventes y auxiliares. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etcétera), y en el caso de que se utilicen se procurará que sean lo más inocuas posible.

6. Eficiencia energética. Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentarán llevar a cabo los métodos de síntesis a temperaturas y presiones relativamente bajas.
7. Uso de sustancias renovables. Se priorizará, cuando la técnica sea económicamente viable, el uso de materias primas renovables en lugar de agotables.
8. Evitar la derivatización. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9. Catálisis. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) en lugar de reactivos estequiométricos.
10. Desarrollo de compuestos degradables. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación. Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Química segura para la prevención de accidentes. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se

minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Estos doce principios de la Química Verde son hoy por hoy la clave para conseguir la sustentabilidad simultánea en los ámbitos medioambiental, económico y social.

1.3. Producciones en el campo de la Química Fina.

1.3.1. Aspectos económicos.

A diferencia de la industria petroquímica, que requiere producciones en grandes escalas utilizando grandes volúmenes de materia prima, la Química Fina se refiere a pequeños volúmenes de sustancias conteniendo moléculas con funciones químicas específicas obtenidas a partir de compuestos naturales o sintéticos [vi, vii, viii]. Los productos generalmente responden a especificaciones muy estrictas y son comercializados a precios muy altos. En la Tabla 1.1 se compara el aspecto económico entre los productos.

Tabla 1.1. Productos de Química Fina versus productos a gran escala.

	Productos de Química Fina	Productos a Gran Escala
Producción Anual (Toneladas)	$10^2 - 10^4$	$10^4 - 10^6$
Precio (\$/Kg)	10 - 100	1 -10
Ganancias (Millón \$)	1 -100	50 - 500

Los productos de la Química Fina y especialidades encuentran su campo de aplicación en la electrónica, la industria agroquímica, alimentaria, la industria farmacéutica y la energía nuclear. Estas actividades industriales se caracterizan por un alto valor agregado en los productos que elaboran, haciendo que se justifiquen importantes inversiones en los procesos involucrados.

Según la base de datos Mundial de comercio exterior EXI EXPLORER [ix], que extrae los datos de la información oficial procedentes de las aduanas de los diferentes países, la Argentina importa una gran cantidad de compuestos orgánicos empleados en el campo de la Química Fina, dentro de los cuales se incluyen los productos provenientes de las reacciones de hidrogenación y oxidación selectiva. Como se verá más adelante en esta tesis se estudian ambos tipos de reacciones para la obtención del alcohol cinámico y del benzaldehído.

En la Figura 1.1 y la Tabla 1.2, se muestra la evolución de la importación de estos productos químicos por parte de nuestro país a lo largo de los años. Los datos están expresados en FOB (*free on board*, “libre en buque”), de uso universal y que significa que la mercancía incluye los costos hasta encontrarse cargada en el buque en el puerto de origen, el resto de los costos quedan a cargo del comprador.

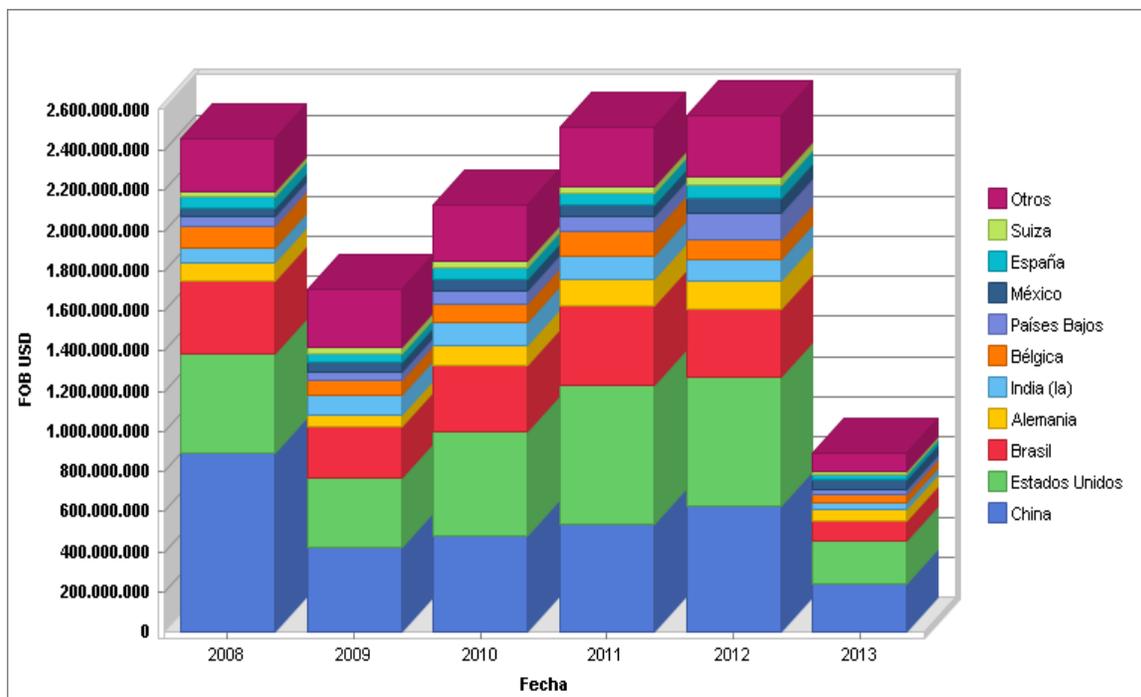


Figura 1.1. Evolución de los gastos en FOB (USD) de las importaciones argentinas anuales en productos químicos orgánicos [ix].

Se puede observar que los principales países que proveen estos compuestos son China, Estados Unidos y Brasil; en forma global, estos tres países representan alrededor de un 60% de lo que la Argentina invierte en la compra de compuestos orgánicos destinados a la industria de la Química Fina.

Tabla 1. 2. Evolución de las importaciones argentinas de productos químicos orgánicos - FOB Anual (USD) [ix].

Países de procedencia	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Argentina Importaciones						
China	889.731.427	418.970.332	475.442.574	536.068.121	623.924.159	239.140.622
Estados Unidos	499.682.054	348.818.453	523.213.876	691.481.823	647.447.983	213.364.059

Brasil	356.897.638	254.257.471	327.506.865	396.301.306	341.140.866	99.809.424
Alemania	91.635.676	56.474.083	97.731.100	134.409.945	137.344.598	57.202.563
India (la)	79.899.647	100.642.385	121.341.310	116.182.319	103.503.741	33.343.551
Bélgica	103.477.265	74.530.873	88.181.805	121.675.807	106.634.261	38.568.475
Países Bajos	50.941.372	43.066.764	70.053.236	76.342.351	127.454.431	28.475.049
México	44.693.180	47.445.537	54.362.043	53.952.839	77.326.337	51.646.412
España	50.600.752	45.407.158	54.020.237	63.817.615	67.233.416	23.199.258
Suiza	30.814.844	28.228.839	34.794.882	31.979.689	40.864.920	14.643.217
Otros	261.374.978	289.496.504	285.057.421	296.031.066	305.554.826	92.063.965
Subtotal	2.459.748.833	1.707.338.399	2.131.705.349	2.518.242.881	2.578.429.538	891.456.595
Total	2.459.748.833	1.707.338.399	2.131.705.349	2.518.242.881	2.578.429.538	891.456.595

Para citar un ejemplo, en el año 2012, Argentina destinó un FOB total de 2.578.429.538 USD, en la compra de estos compuestos orgánicos utilizados en la industria de la Química Fina, de los cuales 1.612.513.008 USD fueron de procedencia de China, Estados Unidos y Brasil, lo que en sumatoria representa un 62% de la inversión realizada por nuestro país en este año.

1.3.2. Principales características de los procesos en la industria de Química Fina.

Comparativamente, los productos de Química Fina difieren considerablemente de aquellos producidos a gran escala, en los tiempos de vida medios en el mercado: estos suelen ser relativamente cortos (entre 10 y 20 años) para los primeros, mientras que los productos a gran escala presentan un tiempo de vida medio de entre 20 y 50 años [x].

Dentro de las principales características de la industria de la Química Fina se encuentra la creciente complejidad de las moléculas orgánicas, con la coexistencia de varios grupos funcionales con estructuras complejas, polifuncionales, que suelen contener heteroátomos (O, S, N, P, etc.), y la necesidad de obtener productos finales con una pureza extremadamente alta [xi].

Por lo general, dados los altos puntos de ebullición y la limitada estabilidad térmica de este tipo de compuestos, se prefieren reacciones en fase líquida y a temperaturas relativas moderadas. Este último aspecto de las reacciones se trata de preservar en todas las experiencias que se realizarán en el marco de esta tesis.

Por otro lado, y a diferencia de los productos en gran escala que utilizan procesos en continuo y exclusivos para un único producto, los procesos en Química Fina suelen ser discontinuos (reactores Batch) y con carácter multioperacional, lo cual otorga a esta industria una gran versatilidad y ventajas competitivas.

En contrapartida, este tipo de industria es muy sensible a consideraciones medioambientales. En este sentido, no sólo es importante considerar la cantidad de subproductos generados, sino también el tipo, naturaleza, grado de toxicidad de los reactivos que se utilizan y de los desechos finales, teniendo en cuenta que las legislaciones vigentes en países desarrollados son muy exigentes en lo relacionado al vertido de efluentes y residuos sólidos, transporte, almacenamiento, uso de reactivos peligrosos y nocivos para el hombre y el medio ambiente. Con este fin, se utiliza normalmente un cociente medio-ambiental EQ, en muchos casos traducido como ECU [xii] (Ecuación 1.1):

$$EQ = \text{factor E} \times Q \quad \{1.1.\}$$

donde el factor E representa el volumen de residuos generados por Kg de producto formado, y Q es un valor arbitrario que gradúa la agresividad hacia el medio ambiente del residuo.

1.3.3. Procesos tradicionales de reducción de aldehídos y cetonas, y de oxidación de alcoholes en la industria de la Química Fina.

A continuación se darán algunos detalles de los procesos referidos a la reacciones de oxidación parcial de alcoholes y de hidrogenación selectiva de aldehídos, que se siguen en la actualidad. Nos restringiremos a estos dos casos ya que son los que competen a este trabajo.

Los procesos industriales tradicionales o clásicos son en general estequiométricos y se basan en la reacción entre reactivos provenientes de síntesis orgánicas de alta pureza más reactivos inorgánicos que dan como resultado una gran cantidad de desechos altamente contaminantes.

Estos reactivos presentan un elevado costo y tienen asociados serios problemas de toxicidad, además de una dificultosa disposición final.

1.3.3.a. Hidrogenación selectiva de dienos, alquinos, compuestos α,β -insaturados.

Tradicionalmente, se llevan a cabo reducciones mediante la reacción con metales en disolventes protónicos. Este método de reducción, que fue uno de los primeros usados para compuestos orgánicos, ha sido postergado o reemplazado por la reducción con hidruros metálicos.

Los metales comúnmente usados son los alcalinos, como litio, sodio y potasio, así también como calcio, magnesio, estaño y hierro.

El hidruro de litio y aluminio, LiAlH_4 , es un agente reductor poderoso que reacciona selectivamente con un grupo funcional sin afectar a otros presentes en la molécula. Es importante tener en cuenta que el LiAlH_4 solo puede usarse satisfactoriamente en solventes apróticos, solventes que no contienen protones (ácidos) ionizables tales como éter etílico o tetrahidrofurano (THF). En solventes próticos reacciona violentamente con el hidrógeno ácido, para generar rápidamente H_2 gaseoso que con el O_2 del aire forma una mezcla fácilmente inflamable.

El borohidruro de sodio, NaBH_4 , es un agente reductor mucho más selectivo, pero, menos reactivo que el LiAlH_4 . Es por esta razón que se lo usa generalmente para la reducción de cetonas y aldehídos. El NaBH_4 reacciona a velocidad apreciable en agua, pero lentamente con soluciones acuosas alcalinas (sin H asequible), metanol, cetonas α,β -no saturadas y ésteres. Para reacciones en pequeña escala generalmente se usa un exceso de reactivo para compensar la cantidad de borohidruro que reacciona con el solvente prótico (alcohol). Esta aproximación es preferida sobre la de usar un solvente inerte, en el cual el NaBH_4 es menos soluble (es insoluble en éter).

En resumen, el costo de los hidruros metálicos es alto y el problema de su disposición final provoca un alto impacto negativo sobre el medio ambiente.

Se discutirán a continuación procesos industriales de hidrogenación selectiva para la obtención de alcoholes insaturados, o alcoholes grasos. Esta tecnología se basa en procesos conocidos como Lurgi o Henkel [xiii]; que si bien se realizan en grandes escalas y por lo tanto no deberían considerarse como tradicionales en la Química Fina, están relacionados con la obtención de alcoholes insaturados o alcoholes grasos, de alto valor agregado. Los procesos involucran la hidrogenación catalítica de metil ésteres de ácidos grasos, que se encuentran naturalmente en grasas y aceites de origen animal y vegetal.

Estas tecnologías emplean catalizadores promovidos a base de cobre y con el fin de obtener las propiedades fisicoquímicas y texturales apropiadas se agregan aditivos, siendo el cromo uno de los más difundidos y utilizados [xiv, xv]; también estos procesos operan a altas presiones (20-30 MPa) y temperaturas (200-300 °C) para obtener rendimientos satisfactorios, y grandes volúmenes de producción, para amortizar los elevados costos de las instalaciones. Desafortunadamente las condiciones severas antes mencionadas perjudican la selectividad, es decir, se produce la hidrogenación no deseada de los enlaces insaturados simultáneamente con la del grupo carbonilo y el catalizador no es resistente a la sinterización, no presenta estabilidad mecánica durante la operación, por lo que debe ser desechado en cada ciclo. Otra desventaja de los procesos actuales implica el elevado costo de la compresión del hidrógeno [xvi].

1.3.3.b. Oxidación parcial de alcoholes.

La obtención de aldehídos y cetonas por oxidación de alcoholes se lleva a cabo utilizando principalmente donantes estequiométricos de oxígeno. Uno de los más

comúnmente empleados en estas reacciones es el $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido de H_2SO_4 , en donde el Cr(VI) es reducido a Cr(III). Los alcoholes primarios dan aldehídos cuando se los somete a la acción de este oxidante en presencia de calor. No obstante, los aldehídos son fácilmente oxidables a ácidos carboxílicos en las mismas condiciones. Es por esto que se requieren oxidantes específicos como el Reactivo de Collins, que también implican el empleo indeseado de cromo.

1.4. La catálisis en la Industria de la Química Fina.

De lo comentado se deduce que, la mayoría de los procesos industriales en el campo de la Química Fina se realizan empleando reacciones estequiométricas o bien con catalizadores homogéneos [^{xvii}, ^{xviii}]. Muchos de estos procesos generan una importante cantidad de subproductos con los consiguientes problemas operativos de recuperación del producto final. El uso estequiométrico de reactivos que poseen una alta toxicidad y que son ecológicamente indeseables es cada vez más restrictivo y es causa de que en los últimos años se trabaje intensamente en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos que permitan su utilización en procesos de Química Fina.

Asimismo, la selección del disolvente en este tipo de procesos adquiere una gran importancia, ya que en razón de su toxicidad o dificultades de manipulación, los disolventes de uso corriente en reacciones de química orgánica (éter, benceno, compuestos halogenados, etc.) no son recomendables. En este caso, la mejor opción sería la utilización de agua, con las consecuentes ventajas económicas y de manipulación.

Como ya se mencionó, en la producción del benzaldehído se sigue un proceso estequiométrico que emplea el reactivo de Collins, constituido por el complejo formado por CrO_3 con piridina ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) o el clorocromato de piridinio (PCC) que se obtiene por reacción de piridina, CrO_3 y HCl . Tanto el reactivo de Collins como el PCC son solubles en disolventes orgánicos. Normalmente se utiliza el CH_2Cl_2 como disolvente, y como el reactivo no es muy soluble en este disolvente se debe emplear un exceso del reactivo para que la reacción tenga lugar a una velocidad adecuada, que genera 8,3 kg de subproductos (principalmente sales inorgánicas) por kg de producto, y un factor E superior a 8,3. Teniendo en cuenta que este proceso no es sustentable sería deseoso desarrollar uno en el cual se empleara un catalizador heterogéneo y de ser posible utilizando agua como solvente. La oxidación catalítica, con O_2 como oxidante en agua lleva a un valor de E mucho menor, como se muestra en la Figura 1.2.

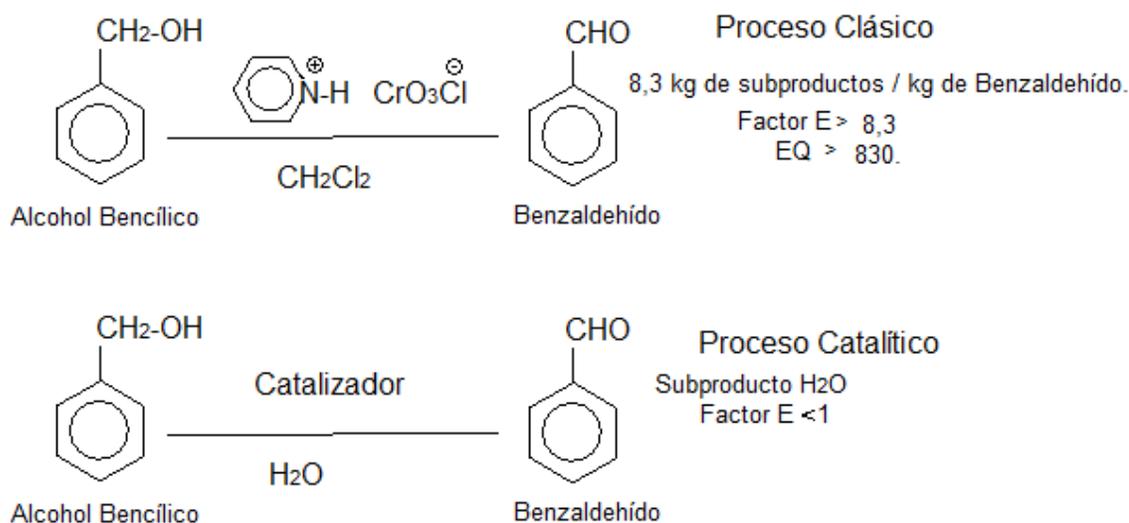


Figura 1.2. Procesos para la obtención de Benzaldehído.

En la Tabla 1.3. se compara el factor E [ix] en diversos tipos de industrias, observándose que muy al contrario de la opinión generalizada, las industrias farmacéuticas y de Química Fina son las que generan, relativamente, una mayor cantidad de residuos. Los valores tan significativos del factor E en este tipo de procesos se atribuyen a los bajos rendimientos obtenidos por paso de síntesis, y principalmente al uso de un exceso de reactivos, y a las etapas de neutralización necesarias para aislar el producto final.

Tabla 1.3. El factor E en diversas Industrias Químicas [xix].

Industria	Volumen de Producción (Toneladas)	factor E (kg de subproductos/ Kg de producto)
Refinería	$10^6 - 10^8$	$\approx 0,1$
Productos a gran escala	$10^4 - 10^6$	$< 1 - 5$
Química Fina	$10^2 - 10^4$	$5 - 50$
Farmacéutica	$10 - 10^3$	$25 - 100$

Las tendencias innovadoras de la llamada Química Verde impulsan la necesaria sustitución de los procesos industriales clásicos, por métodos catalíticos alternativos que conduzcan a una mejora en el factor E y aumenten la eficiencia del proceso. Como se vio anteriormente, dicha eficiencia se encuentra también relacionada con el concepto de Ahorro o Eficiencia Atómica [ix].

$$\text{Eficiencia Atómica (\%)} = \frac{\text{PM del producto deseado}}{\text{PM de todos los productos}} \times 100 \quad \{1.2.\}$$

donde PM es peso molecular.

Muchos de los procesos en Química Fina son continuamente sustituidos por métodos catalíticos heterogéneos alternativos, en donde los catalizadores utilizados son más fáciles de separar y recuperar, y por lo tanto generan menos efluentes contaminantes para el medio ambiente [xx].

Sin embargo hasta el momento no existe un proceso industrial asociado a la oxidación parcial de alcoholes o a reducciones selectivas basado en el empleo de un catalizador heterogéneo. El empleo de un catalizador heterogéneo disminuiría considerablemente el factor E. En cuanto a la eficiencia atómica, si el catalizador resulta selectivo al producto buscado, la economía atómica también estaría asegurada.

Un ejemplo de la eficiencia atómica para las reacciones de hidrogenación y oxidación involucradas en la presente tesis se muestra en la Figura 1.3.

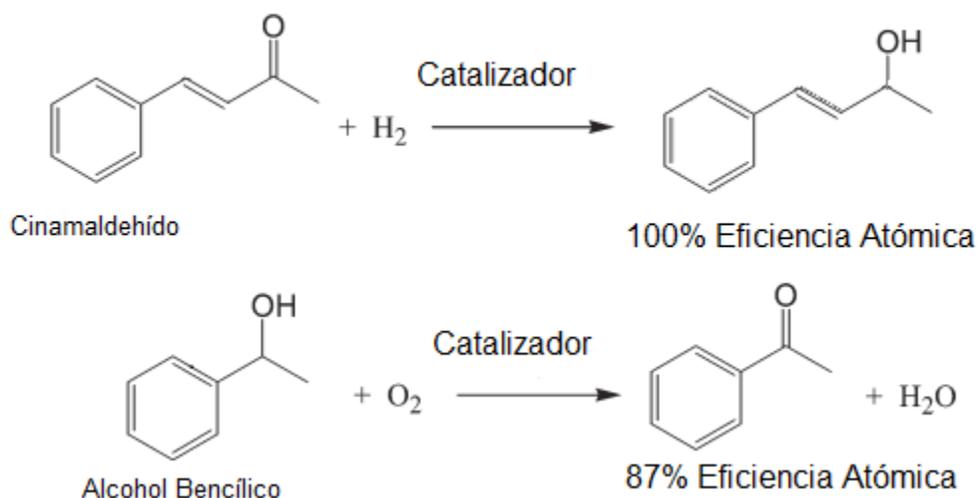


Figura 1.3. Eficiencia Atómica de los procesos de hidrogenación y oxidación estudiados, para una selectividad del 100% al producto deseado.

1.5. Motivación y objetivos generales

De todo lo comentado se deduce que las reacciones de hidrogenación selectiva y oxidación parcial en el campo de la Química Fina, se basan en procesos que no son amigables desde el punto de vista del medio ambiente.

Por esta razón se busca desarrollar procesos catalíticos heterogéneos, y en esta búsqueda se enmarca el presente trabajo de tesis.

Es importante remarcar que en las reacciones de la Química Fina es más importante el control de la selectividad que maximizar la actividad.

El objetivo general se enfoca en encontrar catalizadores heterogéneos activos y principalmente selectivos para las reacciones mencionadas. Dichos catalizadores deben funcionar en reacciones en fase líquida, a temperaturas relativamente bajas y presiones moderadas, en reactores en modo Batch. Además se plantea el empleo de agua como solvente de las reacciones.

1.5.1. Selección de los catalizadores a estudiar: antecedentes bibliográficos y del grupo de trabajo.

Las reacciones de hidrogenación selectiva utilizando catalizadores heterogéneos ha sido ampliamente estudiada en trabajos académicos [xxi, xxii, xxiii, xxiv, xxv, xxvi] y en particular en el grupo de investigación donde se realiza el presente trabajo [xxvii, xxviii, xxix, xxx].

Sin duda los catalizadores más empleados son aquellos basados en Pt [xxxi]. Los catalizadores a base de Au han sido analizados en menor medida. Su empleo se centra en los valores de selectividad en las reacciones de semihidrogenación

[^{xxxii}, ^{xxxiii}], en el rango de 63% al 90% hacia el alcohol insaturado cuando las reacciones se llevaron a cabo en fase gaseosa.

Debemos remarcar que en nuestro grupo, trabajando con catalizadores de oro sobre diferentes soportes, no se consiguieron en general resultados aceptables cuando los mismos se evaluaron en reacciones en fase líquida. Por ejemplo, para el catalizador Au/CeO₂, testeado en la hidrogenación del crotonaldehído se encontró una baja selectividad (S%) al alcohol croílico, del orden del 29% [^{xxx}]. Además, catalizadores de Au soportados en los óxidos de hierro (α -Fe₂O₃, α -FeOOH) [^{xxxiv}], presentaron selectividades del 48 % en la formación del alcohol croílico y de 88% para la formación del alcohol cinámico. Si bien fueron selectivos, resultaron poco activos y surgió el problema adicional del sinterizado de las partículas de oro, característica que los presupone infructuosos para su reuso. Este último aspecto es considerado de fundamental importancia para considerar el posible empleo de un catalizador en un proceso.

Los catalizadores de cobre son una alternativa muy interesante. Este metal que pertenece a la tríada de acuño, resulta atractivo principalmente debido a su bajo costo y a la coexistencia de diferentes especies que difieren en su estado de oxidación y de agregación, lo cual implica un reto para la elucidación de las relaciones estructura-propiedades. Debemos también señalar su vasto empleo en reacciones de hidrogenación en general y de hidrogenación selectiva en particular en la hidrogenación del 2-metil-2-pentenal [^{xxxv}] y del cinamaldehído [^{xxxvi}].

Con respecto a la selección de los soportes, del análisis de la literatura surge la necesidad de contar con soportes que promuevan tanto la actividad como la

selectividad al producto deseado. En este contexto fueron empleados previamente catalizadores basados en óxidos con propiedades redox, demostrándose que las mismas influyen positivamente en la performance de los metales; tal es el caso de lo que ocurre con el catalizador Au/CeO₂ [xxvii].

Los sólidos mesoporosos han ofrecido amplias ventajas en el campo de la catálisis heterogénea, debido a su gran superficie interna y al diámetro de sus poros. En la preparación de catalizadores heterogéneos en general se define al catalizador ideal como aquel sistema que tiene una alta densidad de sitios activos fácilmente accesibles a los reactivos. Para la conversión de moléculas voluminosas, en particular en fase líquida, la necesidad de una alta densidad de sitios accesibles implica el uso de un catalizador con una estructura que combine una gran área superficial con poros espaciosos, permitiendo la difusión de reactivos y productos. La mayoría de los catalizadores tradicionales utilizan soportes microporosos y por lo tanto no logran optimizar el transporte de moléculas relativamente grandes a través de sus poros. Por otra parte, los soportes macroporosos tienen una baja área superficial, resultando en una baja densidad de sitios activos.

Otro aspecto muy importante que se debe resaltar es el hecho de la gran tendencia a sinterizar que presentan algunos metales, este es el caso del Cu, Ag y Au. Por un lado es dificultosa la tarea de lograr dispersar estos metales bajo la forma de pequeños cristales y por otro una vez dispersos, la estabilidad de esta fase es baja y con el tiempo se observa un sinterizado. Esto es muy conocido en los catalizadores industriales de cobre, en los cuales una de las principales desventajas es la desactivación observada con el tiempo por la formación de

partículas de gran tamaño. En este sentido los soportes mesoporosos brindan un área elevada para alejar físicamente unas partículas de las otras.

Se han incorporado en óxidos mesoporosos metales como Ti, Cr, Mn, Fe, Cu y Co, dando lugar a catalizadores activos y selectivos para diferentes reacciones [xxxvii, xxxviii, xxxix, xl, xli, xlii, xliii, xliv, xlv]. Los trabajos que estudian la aplicación de óxidos mesoporosos como soportes en la reacción de hidrogenación de compuestos α,β -insaturados en fase líquida molecular son muy escasos, sin embargo su empleo parecería ser promisorio [xlvi, xlvii].

En este mismo sentido se plantea la búsqueda de un catalizador heterogéneo capaz de realizar oxidaciones selectivas de alcoholes primarios, con el fin de obtener los correspondientes aldehídos.

En general, en las reacciones de oxidación de alcoholes en fase líquida se utilizan metales del grupo del Pt. En los últimos años han surgido trabajos que utilizan el Au en la formulación de estos catalizadores, lográndose altas selectividades hacia aldehídos [xlviii, xlix]. También se han realizado algunos trabajos empleando Ag [l, li, liii, liv]. Es por esto que resultó interesante estudiar también catalizadores de cobre para estas reacciones.

1.5.2. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general mencionado en la presente investigación y considerando el trabajo previo antes mencionado, se han fijado diferentes objetivos específicos:

*Síntesis de soportes mesoporosos de la familia MCM para ser utilizados en la formulación de catalizadores.

*Preparación y caracterización de catalizadores, principalmente de Cu, y en menor medida de Au y Ag, sobre una amplia variedad de materiales inertes como alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sílice amorfa (SiO_2) y silicatos mesoporosos inertes (MCM-41 y MCM-48) o sobre materiales con propiedades redox, como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y el óxido de cerio (CeO_2).

*Evaluación del comportamiento catalítico de los materiales, en la hidrogenación de aldehídos y cetonas α,β -insaturados para obtener alcoholes no saturados y en la oxidación de alcoholes primarios para obtener aldehídos, en fase líquida. Se medirán actividades y selectividades a los diferentes productos.

*Evaluación del reuso de los catalizadores que resulten activos y selectivos para las reacciones de interés.

*Evaluación de la relación entre las propiedades fisicoquímicas reveladas en la caracterización de los diferentes catalizadores con la performance catalítica de cada uno de ellos en las reacciones de interés.

*Determinación del catalizador más efectivo, para cada una de las reacciones estudiadas.

1.5.3. Estructura de la Tesis

Esta tesis está organizada en siete capítulos, cada uno de los cuales se describe a continuación:

- ✓ *Capítulo I:* se presenta una introducción al tema de tesis, la importancia de los productos de interés en la Química Fina y plantea los objetivos generales y específicos en base a los antecedentes.
- ✓ *Capítulo II:* se presentan los resultados de la síntesis de los catalizadores, diferenciándolos por el metal activo que los compone (Ag, Au, Cu) y por la diferente naturaleza de los soportes. Estos últimos se clasifican por sus características de porosidad en mesoporosos (MCM-41 y MCM-48) y clásicos (alúmina, ceria, silica y hematita). Asimismo, dentro de los soportes clásicos se realiza una discriminación entre inertes y con características redox. Se brindan detalles de la preparación, para la que se siguen métodos clásicos, que en algunos casos se modifican para lograr resultados adecuados.
- ✓ *Capítulo III:* se reúne la descripción de los resultados de caracterización de los catalizadores preparados, empleando diversas técnicas, tales como microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de absorción de rayos x (XANES, EXAFS), reducción a temperatura programada (TPR) y medidas de isothermas de N₂ a 77K.
- ✓ *Capítulo IV:* se presentan y analizan los resultados de la evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación selectiva en fase líquida del aldehído α,β -insaturado trans-cinamaldehído y del crotonaldehído, reportando valores de actividad y conversión. Se concluye en la selección

del catalizador más apto para la reacción y se vinculan sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas. Se evalúa el reuso de los catalizadores.

- ✓ *Capítulo V:* se presentan los resultados obtenidos en la utilización de catalizadores seleccionados en la reacción de hidrogenación del cinamaldehído empleando condiciones supercríticas.
- ✓ *Capítulo VI:* se exponen los resultados de la evaluación de los catalizadores en la oxidación parcial del alcohol bencílico en fase líquida. Se presenta un estudio de optimización de los parámetros de operación y luego los resultados de los parámetros catalíticos que surgen del ensayo de los catalizadores en la oxidación parcial del alcohol bencílico.
- ✓ *Capítulo VII:* se constituyen las conclusiones generales de este trabajo de tesis y los trabajos futuros.

De esta forma, la presente tesis pretende ser una contribución al desarrollo tecnológico de procesos de síntesis de productos de la Química Fina y a la aplicación de catalizadores heterogéneos en las reacciones de reducción selectiva y de oxidación parcial.

1.6. Referencias

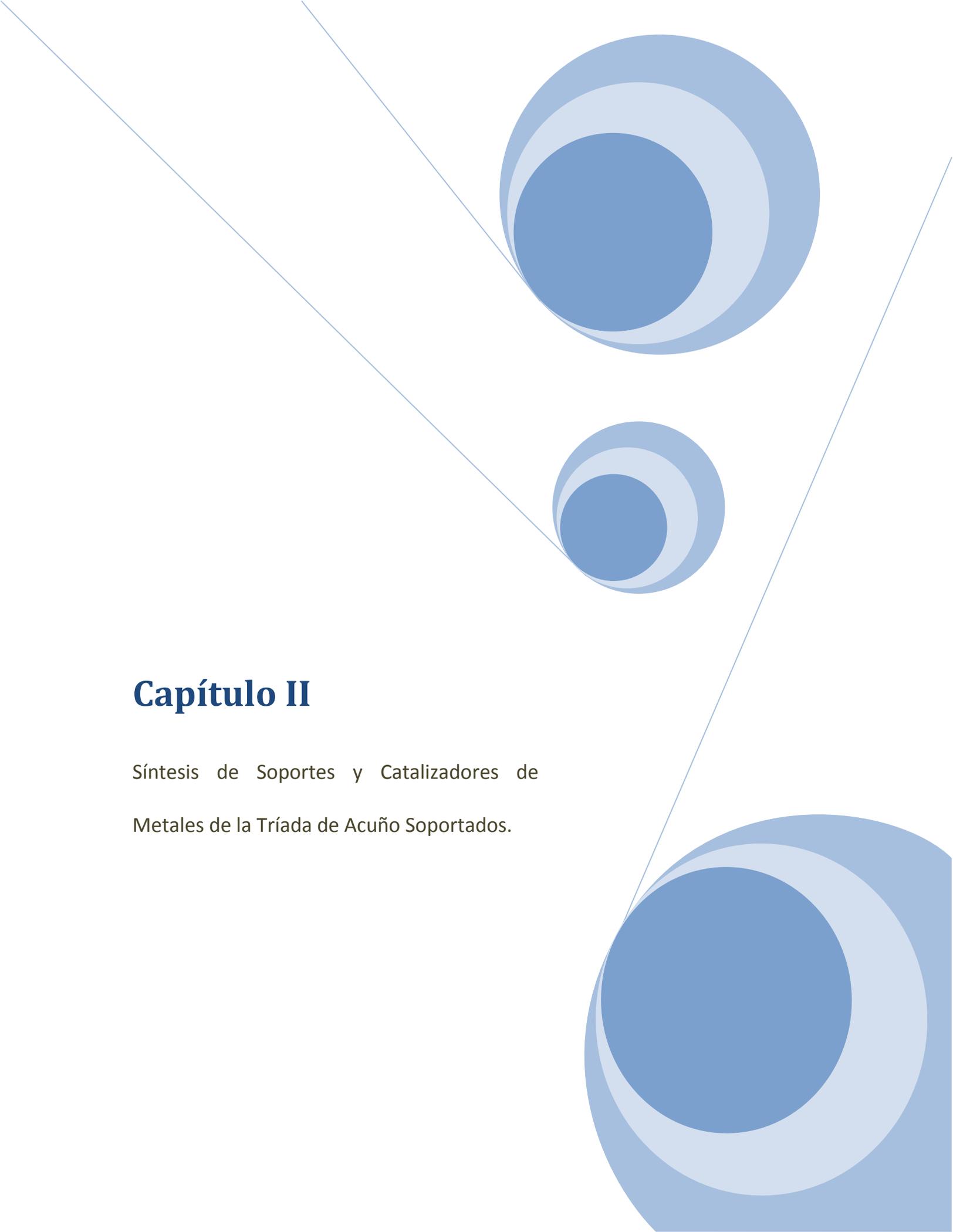
ⁱ R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends and U. Hanefeld, *Green Chemistry & Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).

ⁱⁱ J. Clark, D. Macquarrie (ed), *Handbook of Green Chemistry & Technology*, Blackwell Science, (2002).

- ⁱⁱⁱ P. T. Anastas, T. C. Williamson, in: P. T. Anastas, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes*, Oxford University Press: Oxford, (1998), 1.
- ^{iv} P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, (1998).
- ^v N. Winterton, *Green Chem.* 3, (2001), 73.
- ^{vi} R. A. Sheldon, Dakka, J., *Catal. Today*, 19, (1994), 215.
- ^{vii} W. L. Scriber, Jr. L. G. Scharpf, I. Katz, *CHEMTECH*, (1997), 58.
- ^{viii} Kraft, P., Bajgrowicz, J. A., Denis, C., Fráter, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (2000), 39.
- ^{ix} Base de Datos EXI Explorer: <http://trade.nosis.com/es/Comex/Importacion-Exportacion/Argentina/Productos-quimicos-organicos/AR/29>.
- ^x P. Métivier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, (2000), 167.
- ^{xi} H. U. Blaser, *Catal. Today*, 60, (2000), 161.
- ^{xii} B. M. Trost, *Science*, 254, (1991), 1471.
- ^{xiii} M. R. Sad, V.A. Mazzieri, C.R. Vera y C.L. Pieck, *Avances en Química*, 2 (2), (2007), 17.
- ^{xiv} H. Adkins, K. Folkers, *J.Am.Chem.Soc.*, 53, (1931), 1095.
- ^{xv} T. Voeste, H. Buchold, *JAOCS*, 61, (1984), 350.
- ^{xvi} Lurgi Life Science Technologies. Technical Brochure (2006).
- ^{xvii} Y. U. Fujikura, (Kao Corporation, Japan), US Patent 4, 604, (1986), 488.
- ^{xviii} D. H. R. Barton, E. Csuhai, D. Doller, Y. Geletii, *Tetrahedron*, 47, 33 (1991), 6570.
- ^{xix} R. A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today*, 19, (1994), 215.
- ^{xx} F. P. Pruchnik, "Organometallic Chemistry of the Transition Elements", Ed. Plenum
- ^{xxi} M. A. Vannice and B. Sen, *J. Catal.*, 115, (1989), 65.

- ^{xxii} A. Merlo, G. Santori, J. Sambeth, G. Siri, M. Casella, O. Ferretti, *Catal. Comun.* 7, (2006), 204.
- ^{xxiii} M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin and R. Touroude, *J. Catal.*, 188, (1999), 165.
- ^{xxiv} F. Ammari, J. Lamonte, R. Touroude, *J. Catal.* 221, (2004), 32.
- ^{xxv} H. Vu, F. Goncalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp., *J. Catal.* 240, (2006), 18.
- ^{xxvi} M. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melian-Cabrera, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* 233, (2002), 133.
- ^{xxvii} B. Campo, S. Ivanova, M. Volpe, R. Touroude, *J. Catal.* 242, (2006), 162.
- ^{xxviii} B. Campo, C. Petit, M. Volpe, *J. Catal.* 254, (2008), 71
- ^{xxix} B. Campo, S. Ivanova, C. Gigola, C. Petit, M. Volpe, *Catal. Today* 133–135, (2008), 661.
- ^{xxx} B. Campo, G. Santori, C. Petit, M. Volpe, *Appl. Catal. A: Gen.* 359, (2009), 79–83
- ^{xxxi} S. Bhogswararao, D. Srinivas, *J. Catal.* 285, (2012) 31.
- ^{xxxii} C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 125, (2003), 1905.
- ^{xxxiii} C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno, *Catal Today* 122, (2007), 341.
- ^{xxxiv} J. Lenz, B. Campo, M. Alvarez, M. A. Volpe, *J. Catal.* 267, (2009), 50.
- ^{xxxv} T. T. Pham, L.L. Lobban, D. E. Resasco, R. G. Mallinson, *J. Catalysis* 266, (2009), 9.
- ^{xxxvi} A. J. Marchi, D. A. Gordo, A. F. Trasarti, C. R. Apestegura, *Appl. Catal. A: Gen.* 249, (2003), 53.
- ^{xxxvii} T. Blasco, M. Camblor, A. Corma, J. Pérez Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 115, (1993), 11806.
- ^{xxxviii} D. Huybrechts, L. Bruycker, P. Jacobs, *Nature* 345, (1990), 240.

- ^{xxxix} J. Reddy, P. Jacobs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 22.
- ^{xi} T. Tatsumi, N. Jappar, *J. Catal.* 16, (1998), 570.
- ^{xli} R. Bhaumik, T. Tatsumi., *J. Catal.* 176, (1998), 305.
- ^{xlii} D. Sawant, A. Vinu, N. Jacobs, F. Lefebvre, S. Halligudi, *J. Catal.* 235, (2005), 341.
- ^{xliii} O. Gutierrez, D. Valencia, G. Fuentes, T. Klimova, *J. Catal.* 249, (2007), 140.
- ^{xliv} M. Mrak, N. Tusar, N. Logar, G. Mali, A. Kljajie, I. Arcon, F. Launay, A. Gedeon, V. Kaucic, *Micropor. Mesopor. Mater.* 95, (2006), 76.
- ^{xlv} H.Tang, Y. Ren, B. Yue, S. Yan, H. He, *J. Molec. Catal. A: Chem* 260, (2006), 121.
- ^{xlvi} “Zeolite and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st Century”, *Studies in Surface Science Nr135*, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula y J. Viedrine, Edts.
- ^{xlvii} Y. Huang, W. Sachtler, *Appl. Catal. A.* 163, (1997), 245.
- ^{xlviii} C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 37, (2008), 2077.
- ^{xlix} M. J. Beier, T. W. Hansen, J-D Grunwaldt , *J. Catal.* 266, (2009), 320–330.
- ^l L. F. Liotta, A.M. Venezia, G. Deganello, A. Longo, A. Martorana, Z. Schay, L. Guzzi, *Catal. Today* 66, (2001), 271.
- ^{li} P. Nagaraju, M. Balaraju, K.M. Reddy, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Catal. Commun.* 9, (2008), 1389.
- ^{lii} S. Rakovsky, S. Nikolova, L. Dimitrov, L. Minchev, J. Ilkova, *Oxidation Commun.* 18, (1995), 407.
- ^{liii} T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, (2008), 138.
- ^{liv} F. Adam, A.E. Ahmed, S.L. Min, *J. Porous Mater.* 15, (2008), 433.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are arranged along a diagonal line that runs from the top-left towards the bottom-right. The circles are positioned in the upper right and lower right areas of the page.

Capítulo II

Síntesis de Soportes y Catalizadores de
Metales de la Tríada de Acuña Soportados.

2.1. Introducción

En el año 1909 W. Oswald [i], define un catalizador y anuncia que “el conocimiento científico y el control del fenómeno catalítico llevarán a resultados incalculables en el desarrollo de procesos tecnológicos”.

En la actualidad en el 60-90% de todos los procesos de la producción industrial química interviene un proceso catalítico [i, ii], donde la catálisis heterogénea juega un importante papel [iii, iv].

El diseño de catalizadores sólidos requiere la selección de la fase activa, que se deposita sobre una matriz sólida (generalmente un óxido) que constituye el soporte. Por tanto, establecer una comparación que permita clasificar diversas especies según su actividad catalítica sería un aporte que permitiría establecer mejor el criterio de selección de los metales aplicables a reacciones de hidrogenación de compuestos α,β -insaturados y de oxidación de alcoholes primarios. Es por esto que se torna importante el desarrollo de nuevas formulaciones para catalizadores heterogéneos, que logren una adecuada combinación de sus dos componentes, fase activa y soporte, de manera tal de poder lograr una optimización de las reacciones en las cuales serían aplicadas.

2.1.1. Fase Activa: Metales de acuño

Los catalizadores convencionales más utilizados en hidrogenaciones y oxidaciones, están basados en metales del grupo 10, como por ejemplo Ni, Pd y Pt, además del Rh del grupo 9 y Ru del grupo 8.

Por ejemplo, de acuerdo con Masel [v], el hidrógeno es reactivo en las superficies de Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, así como en Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Cr, Mn, Fe, Tc y Re.

Como fue planteado en el capítulo I, los metales que serán la base de los catalizadores en este estudio son los metales de acuño: el cobre, el oro y la plata. Estos metales tienen una característica común: la activación del hidrógeno sobre su superficie es relativamente pobre. Esta reacción es moderada o baja sobre la superficie del Cu, mientras que el Ag y Au son prácticamente inertes a dicha activación [v].

Por otro lado, es importante destacar el aspecto económico de estos metales, ya que existe una diferencia notable en los precios del Cu, Ag y Au. Mientras que el primero resulta de bajo precio, la plata y fundamentalmente el oro, son de costos elevados. Así el aspecto económico será considerado al efectuar la comparación entre los resultados catalíticos y en forma general los mismos se presentarán en forma separada: catalizadores de plata y oro por un lado y de cobre por el otro.

2.1.1.a. Oro y Plata.

La aplicación de los metales preciosos en la industria data de la década del 60 y continúa vigente hasta nuestros días [vi, vii]. Los metales preciosos en catálisis han sido empleados en numerosas industrias, tales como en refinerías, petroquímica,

químicas, farmacéutica y medioambiental. En la industria automotriz, por ejemplo, se utilizan grandes cantidades de metales nobles para una exhaustiva purificación de los gases del escape, debido a que presentan altas actividades, selectividades y estabilidad bajo varias condiciones de reacción.

Inicialmente, el oro, fue considerado como “catalíticamente muerto” (catalytically dead) [^{viii}]. Poco tiempo después, aparecieron publicados una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino que dependía del método de preparación del catalizador y más concretamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica. De esta forma, autores como Bond y Sermon [^{ix}], mostraron que cuando el oro era convenientemente dispersado sobre sílice o alúmina, era capaz de activar el hidrógeno molecular catalizando la hidrogenación de olefinas y alquinos con relativamente buenos resultados.

El gran interés que existe en la actualidad por mostrar la actividad catalítica del oro y la plata queda reflejado en numerosos trabajos publicados en las que estos metales participan como catalizador [^{x, xi, xii, xiii, xiv, xv}]. En todos estos trabajos, en forma general, los catalizadores de oro y plata están conformados por partículas nanométricas (tamaños menores a 10 nm) para desarrollar actividad considerable.

Específicamente, en cuanto a las reacciones que nos interesan, los catalizadores de oro han sido empleados con éxito en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído en fase gaseosa [^{xvi}]. Sin embargo, cuando los mismos se evaluaron para hidrogenaciones selectivas en fase líquida (que será la

metodología seguida en esta tesis), la selectividad al producto deseado fue baja, concluyéndose que los catalizadores no resultaron selectivos [^{xvii}]. Esta pérdida de selectividad fue asociada a que los sitios altamente selectivos se veían involucrados en reacciones donde intervenía el solvente. Además, el efecto del solvente también se consideró negativo en cuanto a que era responsable de la disminución marcada de la actividad.

Otras formulaciones de catalizadores de oro, empleando como soporte óxidos de hierro, llevaron en algunos casos a selectividades elevadas al alcohol insaturado en condiciones de fase líquida. Este fue el caso del catalizador de oro soportado sobre hematita, Au/ α -Fe₂O₃. Sin embargo esta muestra poseía un área superficial relativamente baja (del orden de los 20 m²/g) que tornaba inestable las nanoestructuras de oro y la posibilidad del reuso [^{xviii}].

2.1.1.b. Cobre

Hoy en día, la búsqueda de catalizadores impone la necesidad de explorar la actividad catalítica de nuevas especies, capaces de mejorar los niveles de selectividad y/o principalmente disminuir el costo de los catalizadores. Desde esta perspectiva, el empleo de metales como el cobre, en forma de cationes, óxidos u óxidos soportados, constituye un campo de investigación que ofrece posibles soluciones en el diseño de nuevos catalizadores.

El cobre es un elemento que se presenta en abundancia como mineral en nuestro planeta, sin duda es por ello que resulta uno de los metales más utilizados en innumerables áreas y ha sido implementado en una variedad de aplicaciones. Mas allá de sus distintas aplicabilidades es un centro metálico ideal para estudios

en compuestos de coordinación, ya que como centro metálico en complejos, presenta dos geometrías de coordinación dependiendo de su estado de oxidación: cuadrado plana para cobre en estado (II) y tetraédrico para cobre en estado (I). La versatilidad estructural y coordinante lo hace ideal para el estudio en distintos sistemas, ya que presenta propiedades similares a múltiples metales de mayor costo y manipulación. Así el cobre se postula como una alternativa en el camino de reemplazar metales que han sido monarcas en los últimos años, en especial, los metales nobles.

Es escasa la información concerniente al empleo de catalizadores de cobre en las reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados [xix, xx, xxi, xxii] y de oxidaciones parciales de alcoholes [xxiii, xxiv]. En el caso de las reacciones de hidrogenación, cabe destacar los trabajos de Marchi y col. [xix,xx], que estudiaron las reacciones de hidrogenación de cinamaldehído y crotonaldehído en fase líquida y vapor.

2.1.2. Soportes

La elección del soporte para una determinada fase activa en un catalizador es muy importante, debido a que el soporte puede influir en la velocidad y en el transcurso de las reacciones.

Los soportes empleados en esta tesis se han clasificado de acuerdo a su naturaleza, en inertes y con propiedades redox. Esta clasificación surge de los conocidos efectos promotores de los soportes redox sobre los metales para las reacciones de hidrogenación selectiva y oxidación parcial [xxv, xxvi].

A su vez, hemos realizado una clasificación secundaria de los soportes inertes, en tradicionales y mesoporosos. Los primeros se denominan así porque su empleo es muy difundido desde hace varias décadas. Si bien los soportes mesoporosos tienen una amplia difusión en la formulación de los catalizadores, es recién desde los comienzos de los años 1990 que su síntesis ha sido publicada. Estos materiales que presentan canales responsables de su elevada área superficial los hace sumamente interesantes en catálisis.

2.1.2.a. Soportes inertes mesoporosos

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y elevada área superficial para que la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica.

En cualquier proceso catalítico heterogéneo, se pueden considerar varias etapas consecutivas, desde que el reactivo llega a la superficie del catalizador hasta que se obtiene el producto final. Estas etapas son:

- 1) difusión del reactivo (o reactivos) a través de los poros del catalizador,
- 2) adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador,
- 3) reacción química propiamente dicha con formación del producto adsorbido,
- 4) desorción del producto,
- 5) difusión del producto a través de los poros del catalizador.

En la mayor parte de los procesos industriales, se considera que se debe evitar que las etapas de difusión y adsorción/desorción sean las controlantes del proceso. Sobre esta base, es que se centró la atención en el empleo de los soportes mesoporosos, para la preparación de los catalizadores.

Conforme a la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los sólidos porosos se agrupan en 3 clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos, basados en sus diámetros de poro (d):

- Microporosos $d < 2.0 \text{ nm}$
- Mesoporosos $2.0 \leq d \leq 50 \text{ nm}$
- Macroporosos $d > 50 \text{ nm}$.

En 1992, investigadores de Mobil publicaron la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos a los que denominaron genéricamente MCM, que se caracterizan por poseer un sistema periódico de poros con una distribución extremadamente estrecha [^{xxvii}, ^{xxviii}, ^{xxix}]. El diámetro de poro se puede controlar en un amplio rango (2 y 10 nm), resultando en materiales con un área superficial superior a 700 m²/g y un volumen de poro mayor de 0,7 ml/g.

Estos sistemas pueden ser utilizados para obtener nuevos catalizadores con mesoporosidad controlada y activos en aquellos procesos donde se precisa transformar moléculas voluminosas, ya que estos materiales permiten la difusión y transporte a través de sus poros. Es esta propiedad la que les confiere una ventaja

considerable respecto a materiales microporosos, que resultan inactivos debido a sus diámetros reducidos.

Además, el empleo de soportes mesoporosos ofrece una alternativa interesante para controlar la estabilización, dispersión y el tamaño de las partículas depositadas sobre los mismo.

Así, se han obtenido diferentes estructuras mesoporosas [xxx], entre las cuales se destacan el material silíceo de estructura hexagonal MCM-41 [iv, vi, xxxi] y de estructura cúbica relacionada MCM-48 [vi, xxxii], además de las estructuras MCM-50, SBA-15, entre muchas otras.

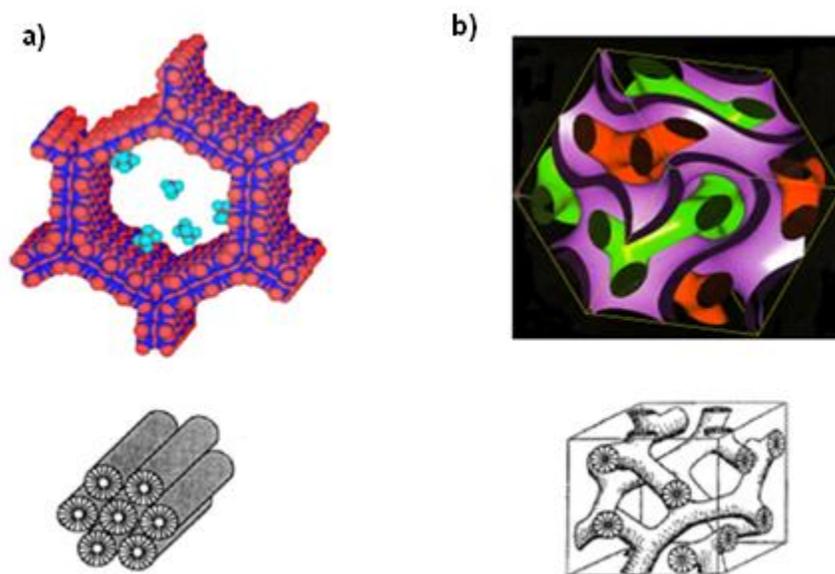


Figura 2.1. Representación de la estructura de los óxidos mesoporosos:

a) estructura hexagonal MCM-41, b) estructura cúbica MCM-48 [xxxiii].

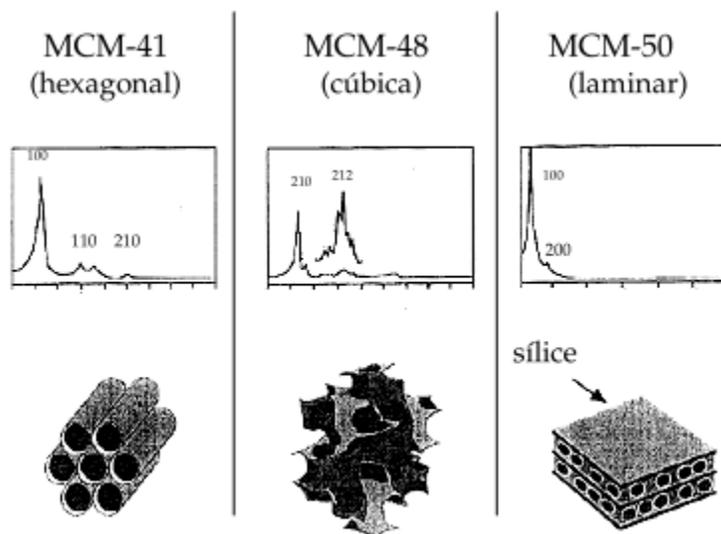


Figura 2.2. Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM-41, MCM-48 y MCM-50.

Estos materiales se sintetizan empleando tensoactivos como agentes direccionadores de estructura (Figura 2.3) [xxxiv]. La naturaleza del tensoactivo, las especies inorgánicas, el óxido de silicio y las condiciones de síntesis (pH, temperatura, tiempo), son las variables que determinan la naturaleza del material mesoporoso resultante.

Una vez obtenida la estructura mesoporosa, el tensoactivo queda ocluido dentro de los poros y se debe eliminar adecuada y cuidadosamente, para evitar la destrucción de la estructura. La eliminación del agente direccionador de estructura se lleva a cabo mediante una calcinación [xxxv], o por extracción en medio ligeramente polar y en presencia de ácidos minerales [xxxvi].



Figura 2.3. Esquema general de la preparación de un material mesoporoso, MCM-41

[xxxvii].

El silicato mesoporoso denominado MCM-48 presenta una estructura de poros interconectados con un ordenamiento tridimensional cúbico, cuyos diámetros de poro varían en el rango de los mesoporos. La forma cúbica es una fase metaestable y, por lo tanto, difícil de obtener, la cual consta de dos sistemas de canales tridireccionales independientes que se acomodan de forma peculiar, adoptando simetría cúbica. Presenta áreas superficiales elevadas por lo que estos tamices moleculares MCM-48 resultan útiles para soportar y encapsular nanofases de distintos metales, óxidos de metales y compuestos organometálicos, dando lugar a la formación de nanocomposites.

El material MCM-41 presenta una elevada superficie específica, poros con simetría hexagonal y una distribución unidireccional de poros no interconectados y además presenta una distribución de tamaño de poro uniforme, la forma hexagonal es la fase más estable que se forma cuando se trabaja con bajas concentraciones de surfactante.

La preparación de estos óxidos mesoporosos se realiza tradicionalmente por el método plantilla con surfactante iónico: El mecanismo de formación se puede entender en términos de plantillas de cristal líquido (LCT) [xxxviii, xxxix, xl], donde una especie de funciones orgánicas forma una estructura central, rodeada de óxidos inorgánicos que forman un marco. Como se ilustra en la Figura 2.4, las moléculas de tensoactivo de cadena larga se disponen asistidas por un auto-ensamblaje de micelas para formar fases líquido-cristalinas. Se produce el depósito de especies de silicato entre las “varillas” de tensoactivos y luego se condensan para formar una red inorgánica, con un ordenamiento hexagonal dictado por la interacción entre el tensoactivo y las especies de silicato. Después de la eliminación de las plantillas de surfactantes, se obtiene una estructura con mesoporos de tamaño de 2-10 nm.

En general, el mecanismo LCT se rige por dos factores: (i) la dinámica de las moléculas de tensoactivo para formar conjuntos de micelas y (ii) la capacidad del óxido inorgánico de sufrir hidrólisis y reacciones de policondensación que conduce a una red que rodea la plantilla orgánica.

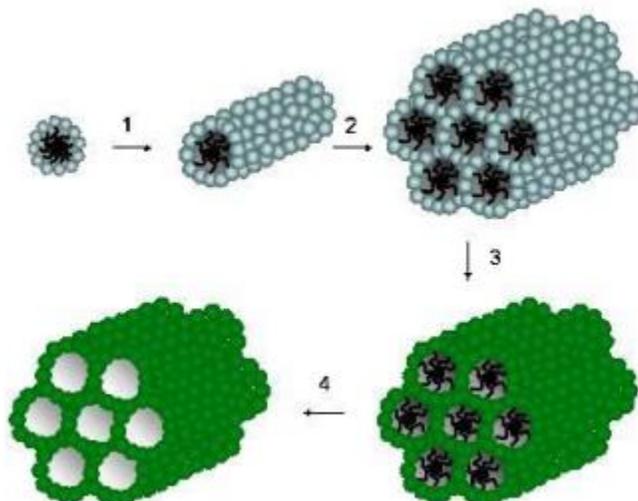


Figura 2.4. Esquema del mecanismo de síntesis de MCM-41 mediante el modelo de cristal líquido: 1) Formación de micelas cilíndricas de surfactante, 2) organización hexagonal de micelas cilíndricas, 3) formación de la capa de sílice y 4) eliminación del surfactante [xli].

Se ha demostrado que hay una amplia variedad de moléculas de surfactantes iónicos con diferentes tamaños, formas, funcionalidades y cargas, capaces de funcionar eficazmente como agentes direccionadores de estructura de poro. Estas moléculas surfactantes se pueden clasificar en función de la química de su grupo y la carga de la cabeza de la molécula:

- Los tensoactivos catiónicos: el grupo hidrófilo lleva una carga positiva; por ejemplo, sales de tetraalquilamonio.
- Los tensoactivos aniónicos: el grupo hidrófilo porta una carga negativa; por ejemplo, sulfatos, sulfonatos y fosfatos.

2.1.2.b. Soportes con propiedades redox.

En la literatura ha sido demostrado que cuando un metal noble está soportado sobre un óxido reducible y se aplica un tratamiento de reducción a alta temperatura se produce una fuerte interacción metal-soporte (conocida como SMSI por sus iniciales en inglés), originalmente observada en 1978 por Tauster y col. en catalizadores de Pt/TiO₂ [^{xlii}, ^{xliii}].

Dicho efecto se basa en la formación y migración de especies subóxidos del soporte (M_xO_x) hacia la partícula metálica, que puede desembocar en una decoración parcial de la superficie del cristal o en el encapsulamiento parcial o total del mismo, ya que las interacciones metal-soporte debidas a efectos tanto físicos como químicos influyen notablemente en la dispersión y, por tanto, en la actividad final. Estos efectos son:

- Efectos electrónicos. Se puede producir una transferencia electrónica que dé lugar a la formación de enlaces químicos.
- Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie del metal.
- Formación de nuevas fases en la superficie.

Este tipo de interacciones pueden perjudicar o mejorar la capacidad de adsorción y la efectividad de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad e impedir la sinterización de las partículas. Por ejemplo, la combinación del platino con un óxido reducible como soporte aumenta la selectividad intrínseca del metal hacia el producto deseado en la hidrogenación deseado del crotonaldehído [^{xliv}]. Esto se debe a una transferencia de electrones

desde el soporte hacia las partículas del metal noble, que activa el enlace C=O sobre la superficie del metal, aumentando así la velocidad de reacción del mismo. El grupo de Touroude y col. observó un fuerte efecto del soporte sobre el Pt, en catalizadores de Pt sobre CeO₂ y TiO₂; estos autores reportaron que se produce la formación de sitios catalíticos por migración de especies reducibles del óxido sobre las partículas metálicas, este efecto está correlacionado con un incremento en la selectividad de hidrogenación del grupo C=O, en los aldehídos α,β -insaturados [xliv, xlv, xlvii]. Además, el rol de las vacancias de oxígeno y la interacción metal-soporte también fue estudiada en catalizadores de Au sobre TiO₂ utilizados en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa [xlviii], donde se observó un descenso de la actividad cuando el tamaño de las partículas es superior a los 2 nm.

Este comportamiento de los soportes redox fue también reportado por Campo y col. [xlix, xvi, xvii, xlix, lxvi] para catalizadores de oro soportado sobre CeO₂; en este caso, se concluyó que las propiedades redox de la ceria, incrementan la selectividad intrínseca del oro, en fase gaseosa, aunque el efecto promocional en fase líquida resulta inferior para la misma reacción de hidrogenación del crotonaldehído, debido principalmente a que se producen reacciones secundarias.

En la hidrogenación de la benzalacetona en fase líquida, Milone y col. [l] reportaron una selectividad hacia el alcohol insaturado superior al 60% (para una conversión del 90%) en oro soportado sobre óxidos de hierro. Estos autores concluyeron que la alta selectividad se debía al efecto sinérgico entre el oro y el

óxido de hierro porque se produce una transferencia electrónica desde el óxido de hierro reducido hacia el metal.

2.1.3. Criterios generales de la preparación de catalizadores sólidos

Diversos estudios han demostrado que la evolución de muchas reacciones es sensible al tamaño de las partículas. Por lo tanto, en la preparación de catalizadores sería deseable comprobar cómo este factor afecta las reacciones de hidrogenación y de oxidación. Además, como tradicionalmente se busca en una preparación de metales soportados, es deseable lograr la máxima dispersión de la fase activa, si es posible bajo la forma de nanopartículas (Nps).

Las Nps metálicas presentan tamaños entre 1 y 100 nm, están formadas por decenas a cientos de átomos y debido a su tamaño adquieren propiedades físicas y químicas inusuales, las cuales cambian drásticamente en comparación con el sólido de dimensiones macroscópicas que les dió origen (Figura 2.5).

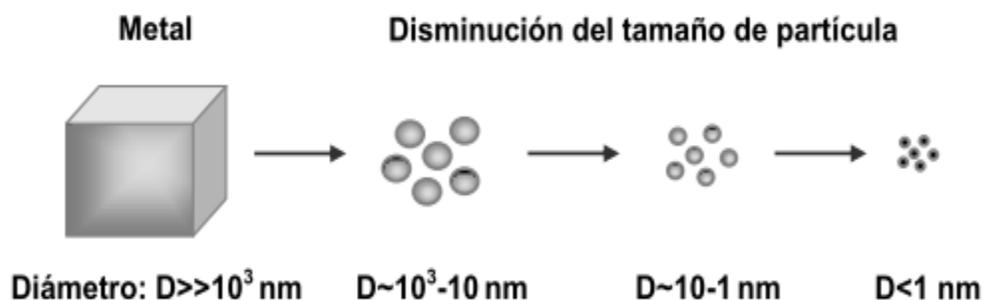


Figura 2.5. Diferentes tamaños de Partícula.

Para el caso de los metales de la tríada de acño es especialmente difícil lograr preparar catalizadores constituidos por partículas nanométricas. Esto se debe a

los bajos valores de punto de fusión de los metales cobre, plata, oro (1085, 962, 1063 °C, respectivamente) en comparación con otros metales empleados en la preparación de los catalizadores, por ejemplo 1769 °C del Pt. Con esta consideración es esperable encontrar dificultades en la obtención de partículas de estos metales con tamaños menores a 10 nm que sean estables. En este sentido el empleo de materiales mesoporosos como soportes plantea la ventaja de que los mesoporos pueden conferir un ambiente confinado a las partículas de los metales, o aún más incorporarlos dentro de las mismas paredes en forma de especies altamente dispersas.

Los soportes con alta concentración de sitios reactivos de naturaleza redox o ácido-base también resultan interesantes, no solo por las propiedades promotoras ya comentadas sobre los parámetros catalíticos, si no porque esta reactividad confiere estabilidad a las nanoestructuras de los metales.

2.1.4. Selección de los soportes que serán empleados en esta tesis.

En base a las consideraciones expuestas en esta tesis, se seleccionaron los siguientes óxidos para ser empleados como soportes de las fases activas de cobre, oro y plata:

- * CeO₂, ceria de alta área superficial (HSA-CeO₂), muestra comercial.
- * α-Fe₂O₃, hematita, sintetizada en el marco de esta tesis.
- * γ-Al₂O₃, SiO₂, alúmina y silica, respectivamente, ambas comerciales.
- * soportes mesoporosos MCM-41 y MCM-48, ambos sintetizados para el trabajo de esta tesis.

2.1.5. Metodología para la caracterización de los soportes.

Todos los soportes fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: sortometría (isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C (77K), Difracción de Rayos X, Reducción a Temperatura Programada, y en algunos casos mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

A continuación se especifica el equipamiento empleado para la aplicación de cada técnica, así como también la metodología del análisis.

2.1.5.a. Sortometría

Se realizaron isotermas de N₂ a 77K en un equipo Quantachrome Nova 1200e, equipado con una bomba de tipo mecánica.

El área superficial específica de los materiales se determinó a partir de la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) [ⁱ], aplicada a isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K [ⁱⁱⁱ, ^{liii}], para el cálculo de tamaño de poro en el rango de los mesoporos, se empleó la ecuación de Kelvin [^{liv}].

Las muestras de los soportes clásicos, fueron previamente calentadas a 120 °C y evacuadas durante un periodo de 2 h.

El pretratamiento es un aspecto importante de las medidas de los soportes y catalizadores mesoporosos, es por esto que fue de fundamental importancia realizar una evacuación durante un periodo de 24 h. De esta forma se logró preparar la superficie mesoporosa para el análisis. Es interesante destacar que en un principio se realizaban las medidas con un tiempo de evacuación corto (2-4 h), no lográndose obtener valores confiables de área. Cuando se llevó a cabo una

evacuación prolongada de 20-24 h fue posible obtener elevados valores de áreas superficiales, característicos de este tipo de materiales.

2.1.5.b. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros IR fueron registrados en la región de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrofotómetro Nicolet Nexus FTIR, operando con transformada de Fourier, empleando una celda de cuarzo con ventanas de CaF_2 .

2.1.5.c. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se analizaron las muestras mediante TEM para apreciar las propiedades morfológicas de los soportes en escala nanométrica. Para ello se utilizó un equipo JEOL 100X2 (Tokio, Japan). Se preparó con cada una de las muestras una suspensión en alcohol etílico, y se depositó una gota de la respectiva suspensión en grillas de carbono para lograr una mejor distribución de la muestra.

2.1.5.d. Difracción de Rayos X (XRD)

Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD). La misma se llevó a cabo en un difractómetro Philips PW1710 BASED, operando a 45 kV y 30 mA y provisto de un monocromador de grafito, de modo de obtener la radiación $\text{K}\alpha_1$ del Cu, (0.15406 nm).

La colección de los datos se llevó a cabo en dos experiencias diferentes; en el primer caso, las medidas se efectuaron con un tiempo de conteo relativamente bajo de 1 segundo por cada paso de 0.035° . Esta metodología se empleó para

barrer los bajos ángulos de difracción, donde deben aparecer los picos típicos del orden mesoporoso que no están relacionados con una estructura cristalina. Los datos para los materiales mesoporosos, fueron colectados en el rango $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$. En el 2º caso, se realizó un barrido estándar colectando los datos en el rango $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. En este caso, se focaliza la atención en ángulos relativamente altos, en el intervalo donde aparecen los picos de difracción de los cristales de los soportes clásicos.

2.1.5.e. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los soportes y los catalizadores fueron analizados mediante reducción a temperatura programada (TPR), en un equipo convencional artesanal, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Las muestras fueron previamente tratadas a 120°C en aire seco, purgadas con gas inerte (N_2) y enfriadas en este gas hasta $80\text{-}90^\circ\text{C}$. A continuación se midió el consumo de H_2 haciendo fluir por la muestra una mezcla H_2/Ar (10%) con un caudal de 18 mL/s . Los consumos de hidrógeno fueron registrados mediante un TCD a medida que la temperatura se incrementó linealmente, empleando una rampa de calentamiento de $8\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar una temperatura final de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. Resultados.

2.2.1. Preparación y caracterización de los soportes

En el caso de los soportes tradicionales, se emplearon muestras comerciales. Se realizaron algunos estudios de caracterización de estas muestras que se detallan a continuación.

Los soportes MCM-48 y MCM-41 fueron sintetizados para ser utilizados en la preparación de los catalizadores para esta tesis.

2.2.1.1. Soportes inertes tradicionales ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2)

En el caso de la alúmina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se empleó una muestra comercial proveniente de Rhône Poulenc.

En la Figura 2. 6. se representa la isoterma de adsorción-desorción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa un perfil coincidente con el de los sólidos mesoporosos. La mesoporosidad correspondería a poros formados entre cristales de alúmina aglomerados.

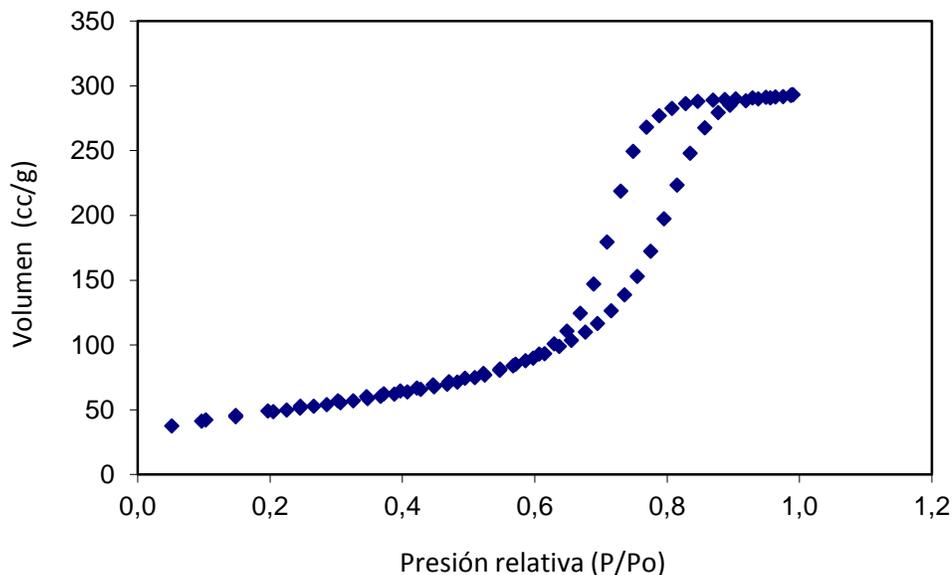


Figura 2.6. Isoterma de adsorción-desorción, BET del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El área BET determinada para este soporte fue de $174 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la Figura 2.7, se presenta el difractograma de rayos X de la misma muestra, donde pueden observarse los picos de reflexión característicos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

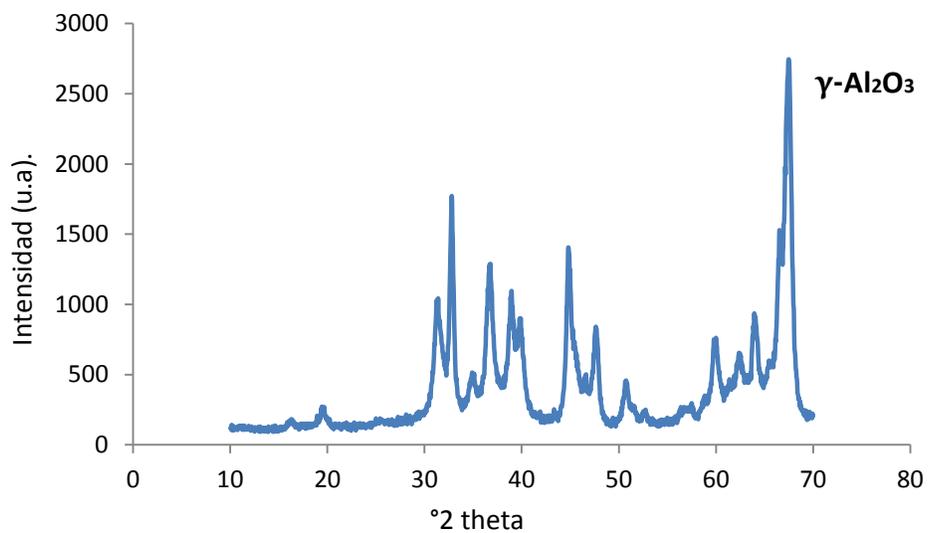


Figura 2.7. Difractograma de rayos X del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 2.8. corresponde al espectro FTIR del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el cual se observa una banda ancha a 3400 cm^{-1} correspondiente a grupos OH de moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del soporte. Las bandas presentes a $1620\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ serían asignaciones correspondientes a la γ -alúmina o a vibraciones del grupo carbonilo contenidos en el soporte. Las bandas ubicadas en 545 y 788 cm^{-1} representan las vibraciones de estiramiento Al-O en entornos octaédricos y tetraédricos. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura [14, 15].

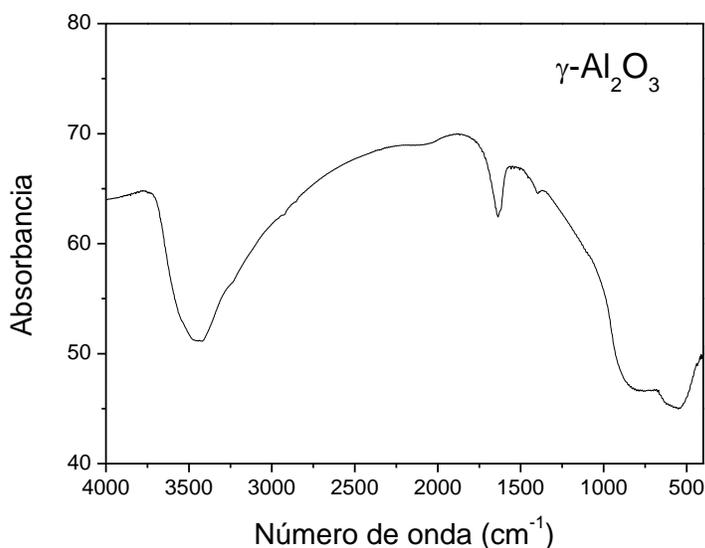


Figura 2.8. Espectro IR del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El perfil de TPR de una muestra del soporte puro $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no presentó consumo de hidrógeno en el rango de temperaturas empleadas experimentalmente en este ensayo.

La sílice (SiO_2) utilizada como soporte de los catalizadores fue de marca Davison Chemical. La isoterma de adsorción-desorción se muestra en la Figura 2.9. Y a partir de estos datos se calculó el área específica de este soporte, siendo su valor $210 \text{ m}^2/\text{g}$.

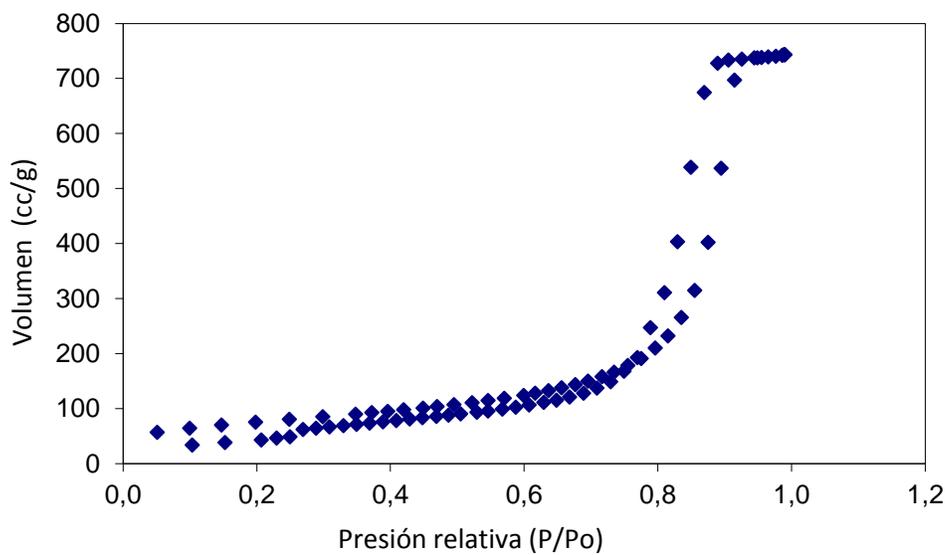


Figura 2.9. Isotherma de adsorción-desorción del soporte SiO_2 .

Coincidentemente con el caso de la alúmina, se observa que la isoterma presenta una forma correspondiente a un sólido mesoporoso y de manera similar se puede concluir que la mesoporosidad se originaría en los huecos formados por el apilamiento de cristales de sílica.

La microfotografía TEM de SiO_2 , se muestra en la Figura 2.10. Se observa la aparición de aglomerados, que se corresponde en forma general con la forma de la presentación de la sílice.

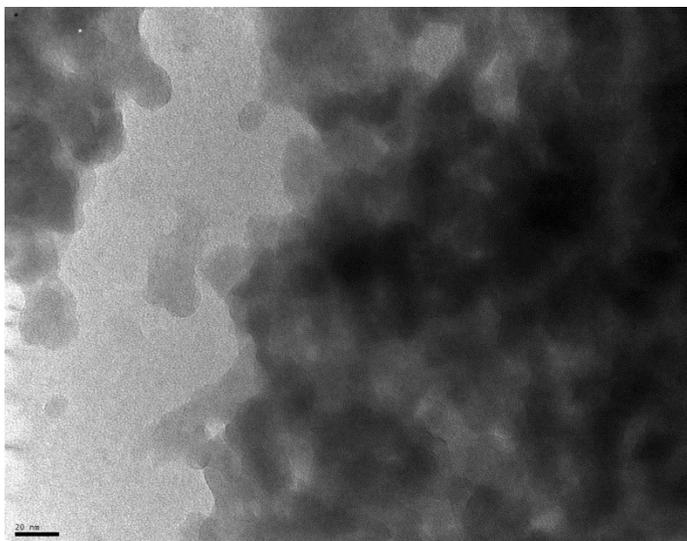


Figura 2.10. TEM del soporte SiO₂.

El difractograma de rayos X de este material mostró una elevación en la línea de base, entre 15 y 30 °, atribuible a un perfil de difracción amorfo, indicando la ausencia de planos cristalográficos bien desarrollados. (Figura 2.11).

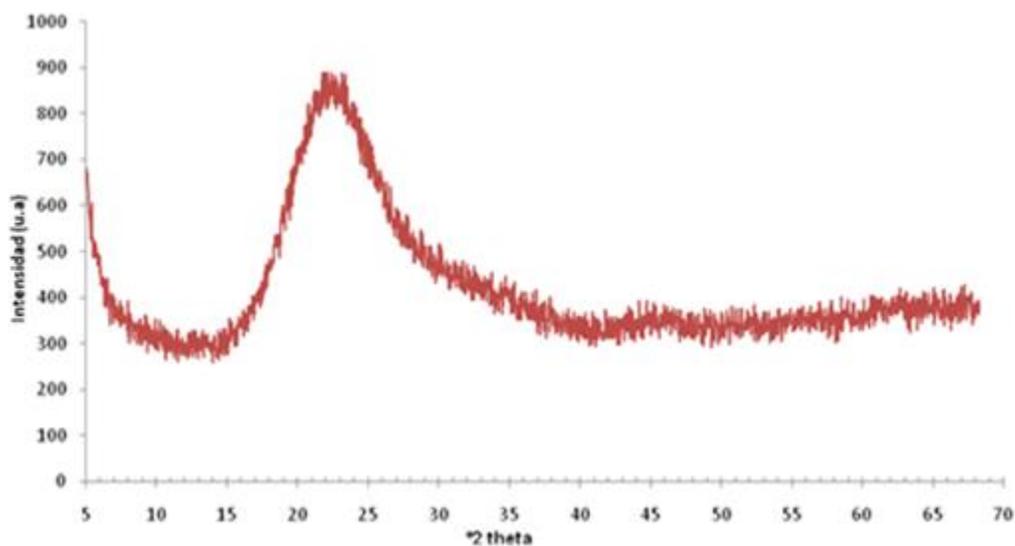


Figura 2.11. XRD del soporte SiO₂.

2.2.1.2. Soportes inertes mesoporosos (MCM-48 y MCM-41).

MCM-48 - Para la síntesis de este material se siguió la técnica hidrotermal convencional utilizando la técnica reportada por Xu y col. [lvii].

La fuente de silicio empleada fue el tetraetil ortosilicato (TEOS, marca Aldrich). El agente direccionador de la estructura empleado fue el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, marca Aldrich). Se agregaron 10 mL de TEOS a una solución conteniendo 8,8 g de CTAB en 79,2 mL de agua y 10 mL de NaOH 2M a 35 °C. La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos. El gel resultante se calentó a 100 °C durante 72 horas bajo condiciones hidrotérmicas estáticas en un autoclave de acero inoxidable y teflón. El producto obtenido fue filtrado, lavado con agua destilada y luego secado a temperatura ambiente. Finalmente, para eliminar el CTAB, la muestra fue calcinada bajo flujo de N₂ desde temperatura ambiente hasta 400 °C, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. A continuación el flujo de N₂ fue cambiado por el de aire cromatográfico y se calcinó durante 6 h a la misma temperatura.

En la Figura 2.12. se muestra la isoterma de adsorción-desorción de MCM-48, para la cual se determinó, luego de la síntesis y posterior calcinación de este soporte, un área superficial específica correspondiente a 1150 m²/g. Este valor resultó elevado dando un excelente medio para lograr una buena dispersión de la fase activa de un catalizador.

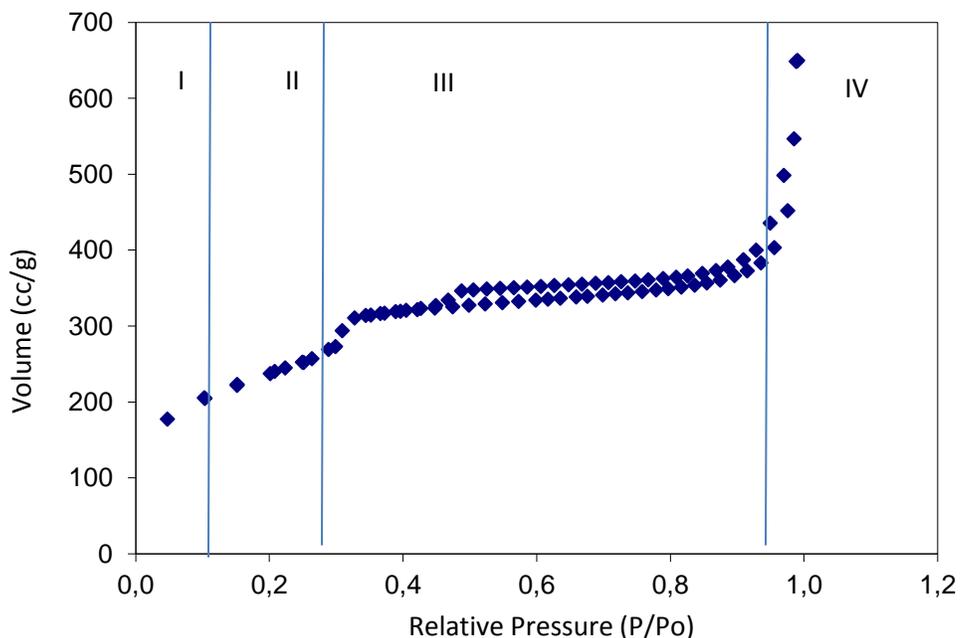


Figura 2.12. Isotherma de adsorción-desorción de MCM-48.

Como se observa en la Figura 2.12, el perfil de adsorción obtenido se corresponde con una isoterma de adsorción de nitrógeno típica de un material mesoporoso. Se trata de una isoterma tipo IV según las catalogadas por la IUPAC [lviii]. En la isoterma se pueden distinguir cuatro zonas o regiones claramente diferenciadas. Estas son las siguientes:

- I. La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa.
- II. La segunda región se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

III. La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.

IV. La cuarta y última región consiste en una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Esto se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

En esta Figura se observa histéresis entre las ramas de adsorción/desorción originada por la condensación capilar. Se observa un punto de inflexión a presiones relativas intermedias que es característico de materiales mesoporosos. El punto de encuentro de ambas ramas a presiones relativas altas, nos indica la presión relativa necesaria para lograr que el capilar se llene por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño interior del capilar. Sapag y col. [19] marcaron la importancia del análisis del punto donde ambas ramas convergen; en el rango de presiones bajas durante el proceso de desorción, el capilar se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente a la garganta del capilar.

En la figura 2.13 se muestra el diagrama de XRD de la muestra. Se pueden observar claramente las líneas de difracción entre $2,5^\circ < 2\theta < 5,4^\circ$, bien resueltos y en concordancia con los patrones reportados de materiales silíceos puros del tipo MCM-48 [XVIII].

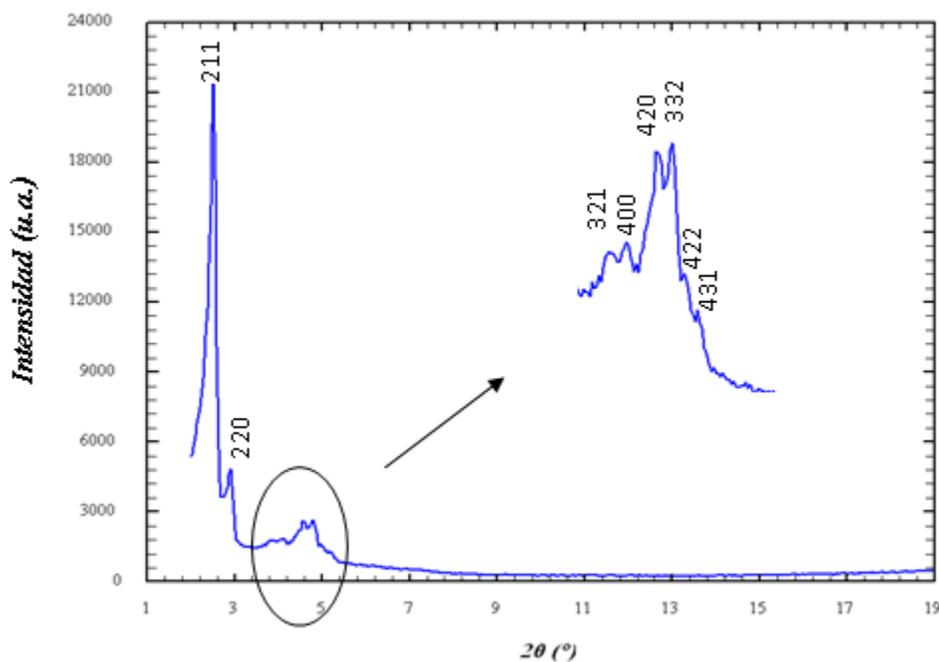


Figura 2.13. Perfil de XRD del soporte MCM-48.

En las fotografías TEM (Figura 2.14), se puede apreciar que se logró la estructura mesoporosa y se observa nítidamente la presencia de los mesocanales.

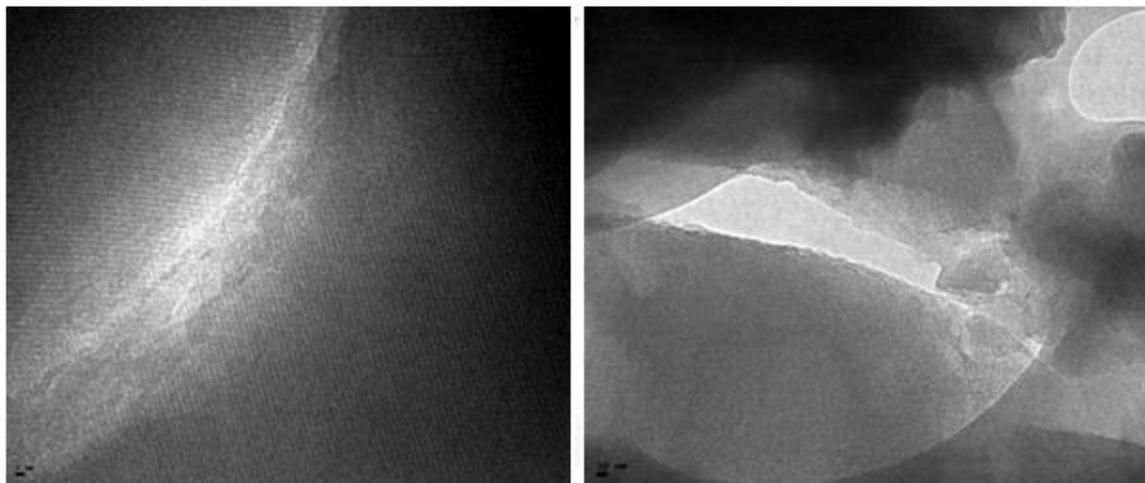


Figura 2.14. TEM del soporte MCM-48.

MCM-41 - La síntesis de MCM-41 se realizó también siguiendo un método hidrotermal, reportado en la referencia [x]. Se empleó como agente plantilla una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en etanol y el pH de la síntesis se ajustó a 13 mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). La composición molar del gel de partida fue: OH/Si = 0,3, surfactante/Si = 0,3, H₂O/Si = 60. La mezcla se agitó, se envejeció a temperatura ambiente y se colocó en un autoclave estático durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró, lavó y secó a 60 °C durante toda una noche. Posteriormente la plantilla de tensoactivo se eliminó por calcinación con una rampa lenta de temperatura hasta 400 °C, tal como fue descrito anteriormente en la síntesis de MCM-48.

En la Figura 2.15 se observan las isotermas de adsorción-desorción. A partir de las mismas mediante BET se determinó un área superficial específica de 1502 m²/g para este soporte.

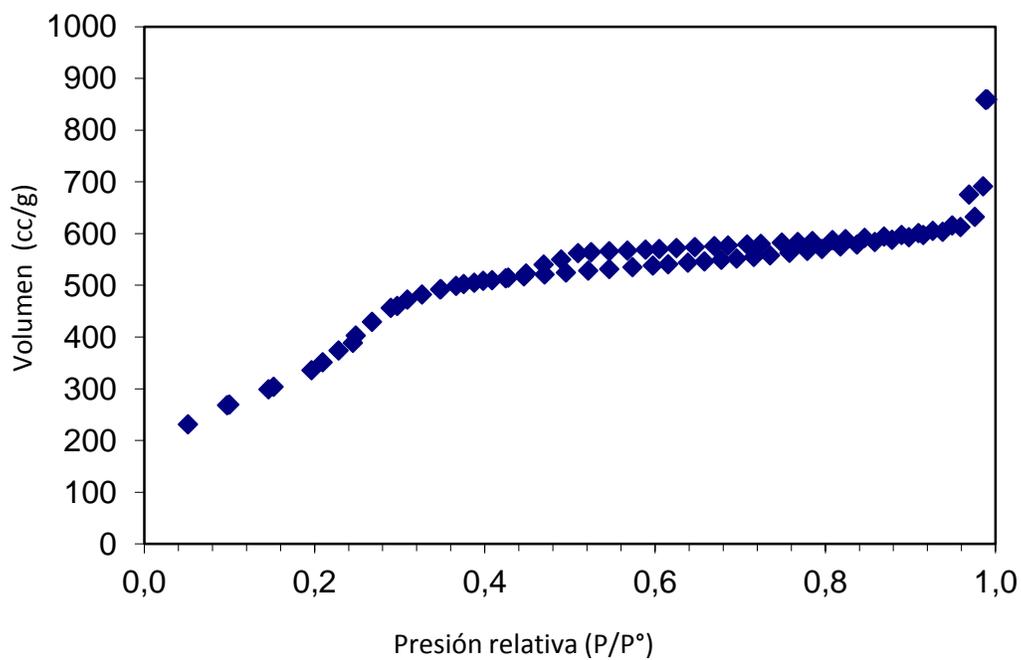


Figura 2.15. Isoterma de adsorción-desorción de MCM-41.

En la Figura 2.16 se muestra el perfil XRD del soporte MCM-41. En la zona de bajo ángulo se puede observar el pico correspondiente al plano (100), típico de la estructura mesoporosa hexagonal de la MCM-41.

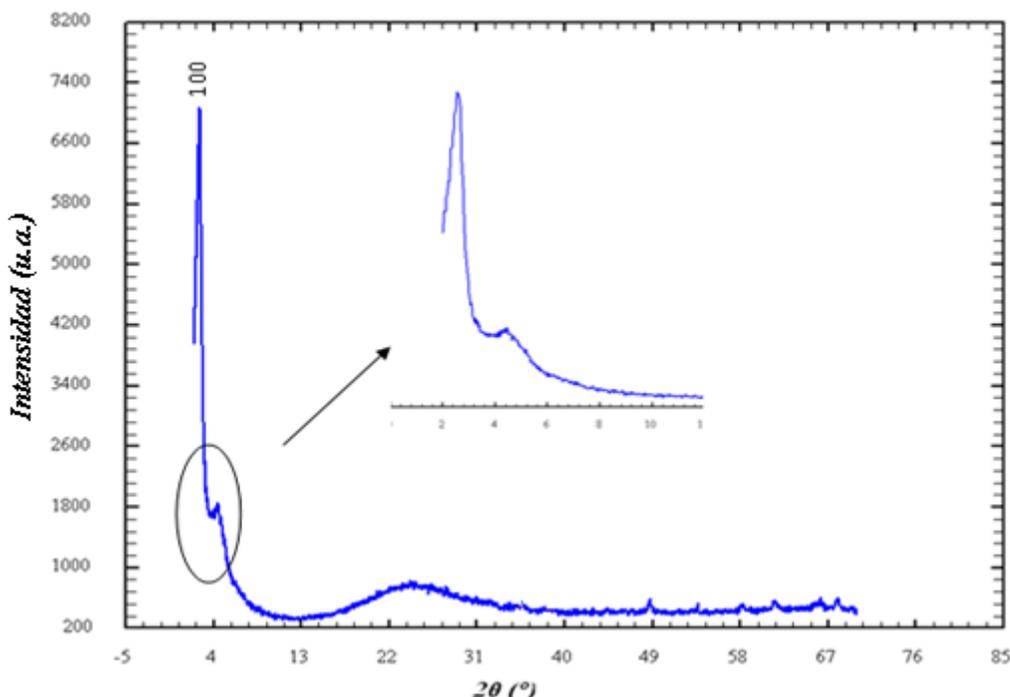


Figura 2.16. XRD de MCM-41.

El análisis por TEM de MCM-41 permitió observar la conformación de los canales mesoporosos. En la Figura 2.19. se presenta una microfotografía de este material. Es interesante destacar que mediante TEM, fue posible distinguir entre ambas estructuras MCM-41 y MCM-48, ya que el arreglo de los canales en estos soportes resulta diferente. En el primer caso se pueden apreciar las bocas de los poros, de forma continua (ver Figura 2.17), mientras que para MCM-48 se observó un “enrejado” de los canales tridimensionales. A modo de ejemplo se presenta una microfotografía adicional del soporte MCM-41, donde se percibe netamente la diferencia comparándola con la Figura 2.14. correspondiente al soporte MCM-48.

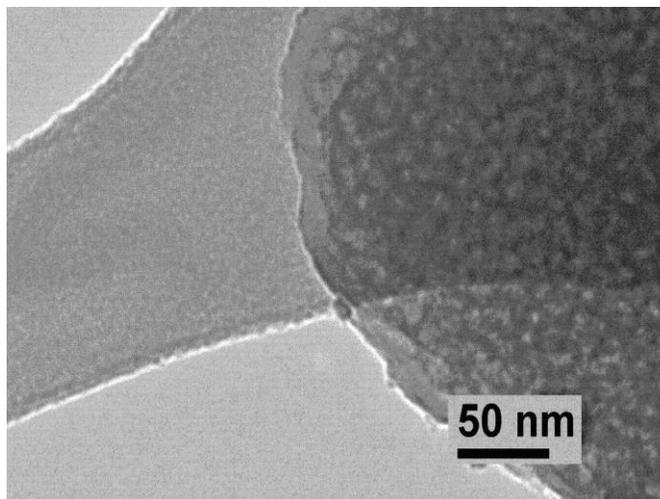


Figura 2.17. TEM del soporte MCM-41.

2.2.1.3. Soportes reducibles (CeO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

CeO_2 - El óxido de cerio utilizado fue comercial, marca Rhône Poulenc, Acalys HSA 5. La caracterización de esta muestra fue realizada y publicada en trabajos previos, utilizando diversas técnicas [xvi]. Para desarrollar el trabajo de esta tesis se repitieron algunos estudios de caracterización para asegurar que se habían mantenido las propiedades generales de este soporte.

El difractograma de rayos X se presenta en la Figura 2.18, donde puede observarse que la ceria adopta una estructura tipo fluorita.

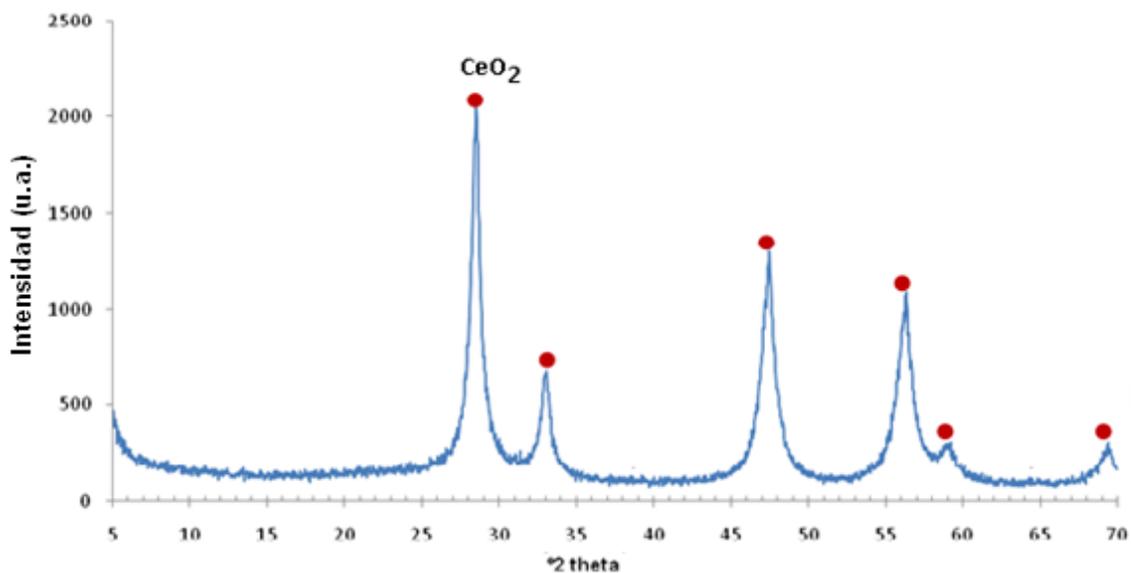


Figura 2.18. XRD de CeO_2 .

Se determinó el área superficial específica del óxido de cerio, obteniéndose un valor de $240 \text{ m}^2/\text{g}$; en la Figura 2.19. se muestra la isoterma de adsorción-desorción obtenida para este soporte.

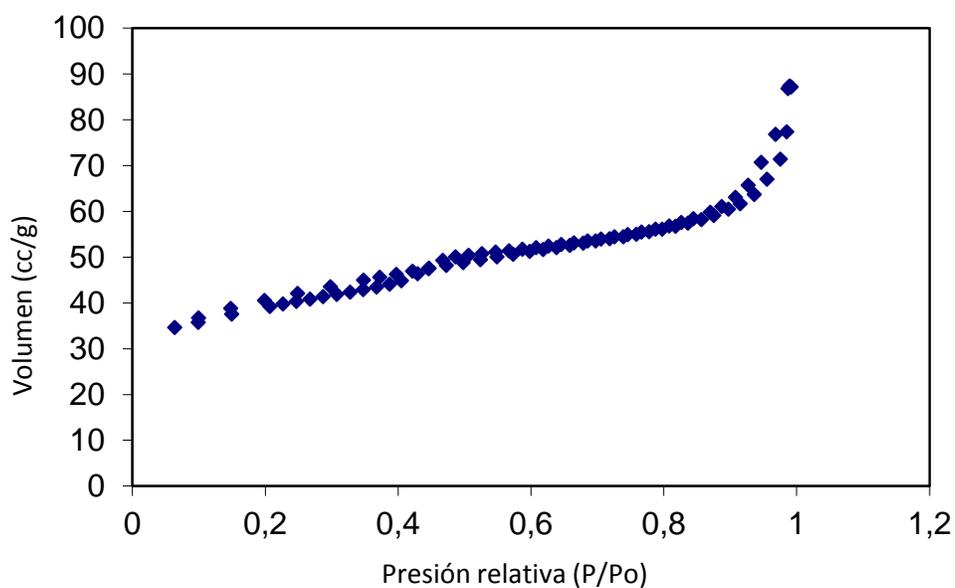


Figura 2.19. Isotherma de adsorción-desorción de CeO_2 .

La Figura 2.20. muestra el espectro IR del soporte ceria. Se pueden observar bandas típicas a 2920-2880 y 1590 cm^{-1} correspondientes a modos de estiramiento y flexión de hidrocarburos que serían impurezas presentes en el soporte. La banda a 3400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión de los grupos OH estructurales y los pertenecientes a las moléculas de agua adsorbidas en el sólido. Además la serie de bandas a 1000-1110 cm^{-1} se asocia probablemente a especies de carbonatos adsorbidos provenientes de impurezas. En la región de los 1530 cm^{-1} se puede observar una banda compuesta por al menos dos contribuciones: una de las contribuciones es atribuible a las vibraciones de flexión de los grupos OH, mientras que la otra corresponde a la presencia de especies carbonato adsorbidas sobre CeO_2 [ixi]. Las bandas ubicadas por debajo de los 800 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces Ce-O.

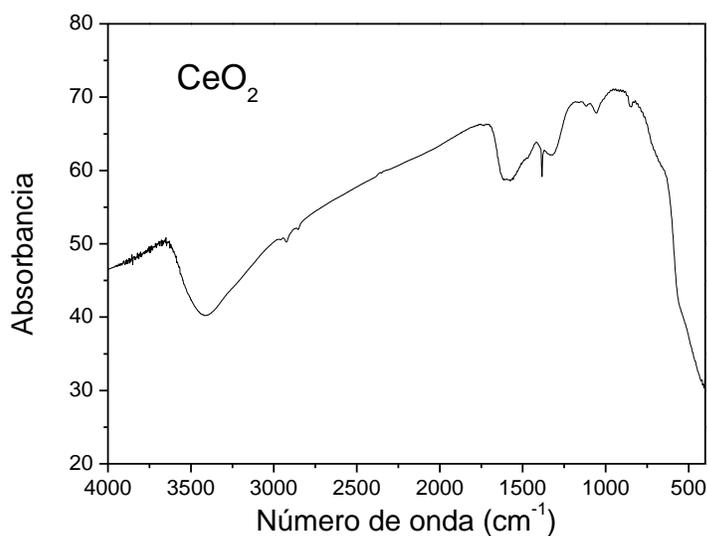


Figura 2.20. Espectro IR de CeO_2 .

El perfil TPR exhibe dos consumos de hidrógeno, como puede verse en la Figura 2.21. El primero, entre los 300 y 400 °C, atribuible a la reducción de especies peroxo y superoxo (“capping oxygen”) adsorbidas sobre la superficie de la ceria [xii, xiii]. Bruce y col. [xiv] proponen que este perfil es debido a la sumatoria de la reducción de los oxígenos superficiales y a la disolución de hidrógeno en la estructura de la ceria y postularon que es independiente del área de la misma, en tanto el segundo consumo (no observado en las presentes condiciones) es dependiente del área superficial y atribuido a la reducción del oxígeno del seno del sólido y a la formación de Ce^{3+} [xv].

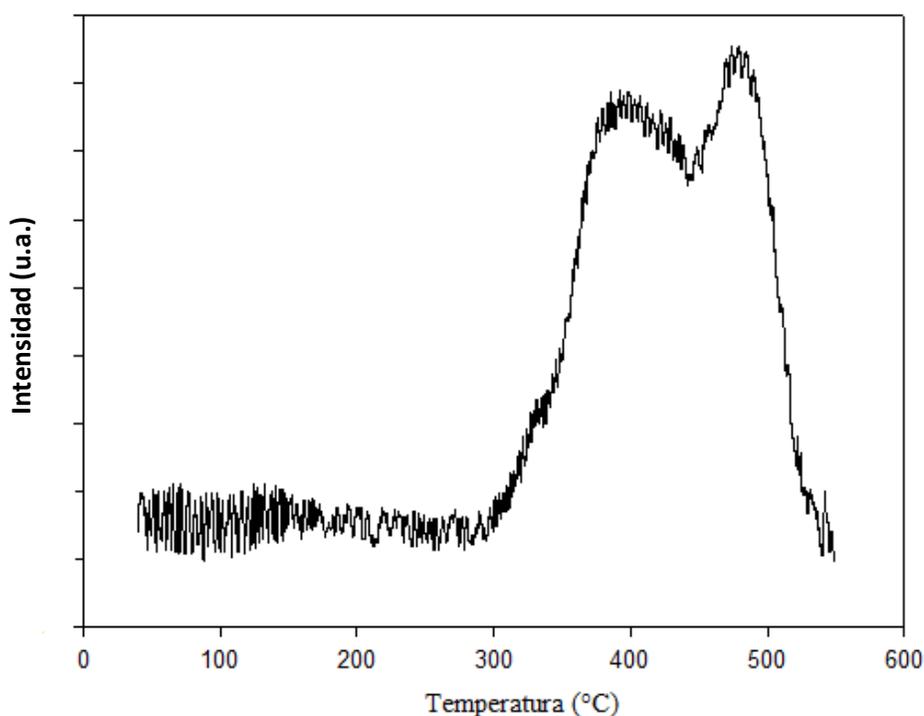


Figura 2.21. Perfil de reducción de CeO_2 .

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

Al igual que en el caso de la ceria, este material fue previamente estudiado como soporte de catalizadores destinados a reacciones de hidrogenación en nuestro grupo de trabajo [lxvi]. El óxido de hierro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fue obtenido por síntesis hidrotérmal a partir de una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en medio alcalino [lxvii]. En la Figura 2.22 se presenta el difractograma de rayos X de este óxido, donde se observan los picos característicos de la reflexiones de los planos de la hematita.

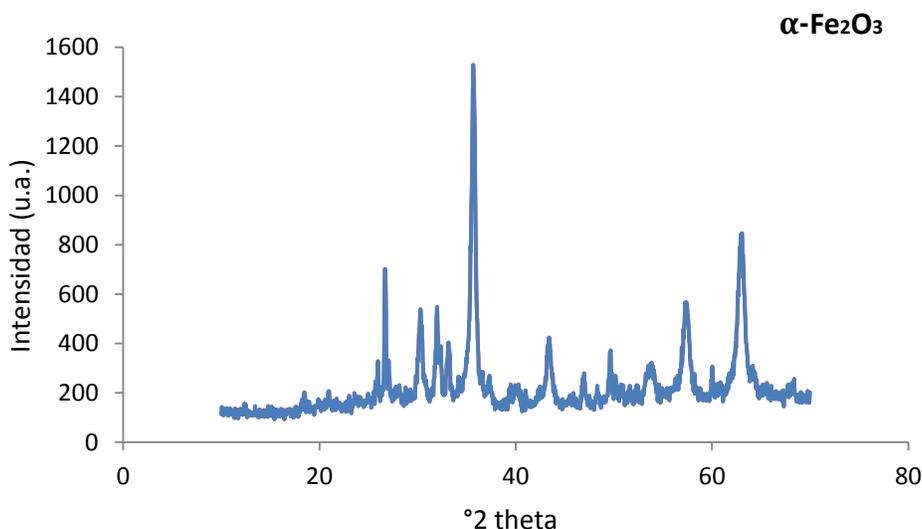


Figura 2.22. XRD de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Para estudiar la reducibilidad de la hematita se llevaron a cabo ensayos de reducción a temperatura programada.

Para lograr una buena interpretación de los resultados obtenidos es prioritario conocer el mecanismo de reducción de la hematita, que fue estudiado previamente [lxviii].

El perfil obtenido se presenta en la Figura 2.23. donde puede observarse un primer consumo entre los 300 y 450 °C que podría corresponder a la reducción de hematita a magnetita y el consumo posterior corresponde a la reducción a wüstita y a Hierro metálico. El consumo de hidrógeno de dichos picos es la mitad de lo requerido para la reducción de hematita a magnetita. Este comportamiento podría deberse a una reducción incompleta y solo superficial del sólido [lxviii]. El segundo consumo registrado a temperaturas superiores a 450 °C corresponde a la reducción del remanente de la hematita y a los restantes procesos de reducción consecutivos que llevan finalmente a la obtención del Fe metálico.

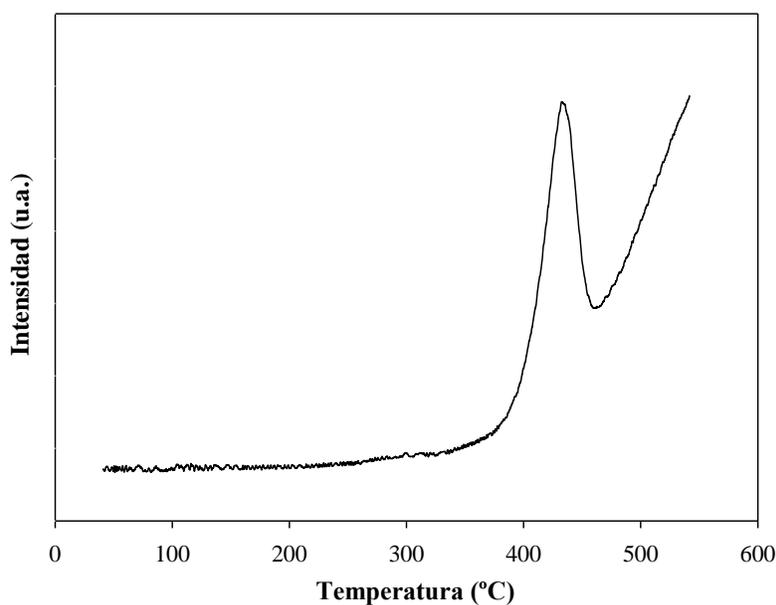


Figura 2.23. Perfil de reducción programada de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.2.2. Preparación de catalizadores sobre soportes tradicionales inertes o con propiedades redox

La preparación de los catalizadores utilizando soportes tradicionales inertes (alúmina, silica) u óxidos con propiedades redox fue efectuada por métodos clásicos, como la impregnación húmeda, la deposición-precipitación y siguiendo el método de reducción rápida de sales empleando especies de litio y un areno como catalizador [l^{xix}]. Las preparaciones son detalladas a continuación

2.2.2.1. Impregnación Húmeda (IH).

Este método está ampliamente difundido en la preparación de catalizadores metálicos soportados. Consta de la inmersión del soporte en una disolución de una sal que contiene el precursor de la fase activa, seguida del secado y conversión en la forma activa [l^{xx}, l^{xxi}].

Los catalizadores se prepararon poniendo en contacto una determinada masa de soporte con una solución de acetilacetato de cobre, $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$, durante 48 h, a 60 °C y en agitación constante. Luego, la solución se evaporó a 70 °C hasta sequedad. Los catalizadores fueron calcinados a 400 °C durante 4 h en flujo de aire cromatográfico. Las muestras así obtenidas se nombraron CuI/A, CuI/S, CuI/H y CuI/C en función del soporte utilizado ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y CeO_2 , respectivamente).

2.2.2.2. Deposición-Precipitación (DP).

Este método también se realiza por inmersión del soporte, empleando un agente químico para depositar sobre el soporte la fase activa por descomposición del precursor y precipitación sobre la superficie. Esta preparación fue la seleccionada para algunos de los catalizadores de oro (Au/CeO_2 y $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por su facilidad en el procedimiento y por la buena reproducibilidad de la síntesis.

La muestra $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (AuDP/H), fue preparada a partir de una solución de HAuCl_4 a $90\text{ }^\circ\text{C}$, a la que se adiciona el soporte. Se añadió a esta solución NaHCO_3 y la suspensión se mantuvo en un recipiente de polietileno durante 2 días a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y a un pH de 8-9. Transcurrido este tiempo, el precursor fue filtrado, lavado con H_2O destilada y secado en flujo de N_2 a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Luego se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

En cuanto a la muestra Au/CeO_2 (AuDP/C), se siguió la síntesis reportada en la referencia [l^{xvi}].

2.2.2.3. Síntesis de Nanopartículas metálicas (NPs) por reducción rápida de sales de Cu, Ag y Au por litio activado en fase líquida.

La síntesis de nanopartículas metálicas reproducibles fue establecida por Turkevich [l^{xxii}, l^{xxiii}], quien propuso un mecanismo para la formación de nanoclusters basado en la nucleación, crecimiento y aglomeración de átomos metálicos (Figura 2.24).

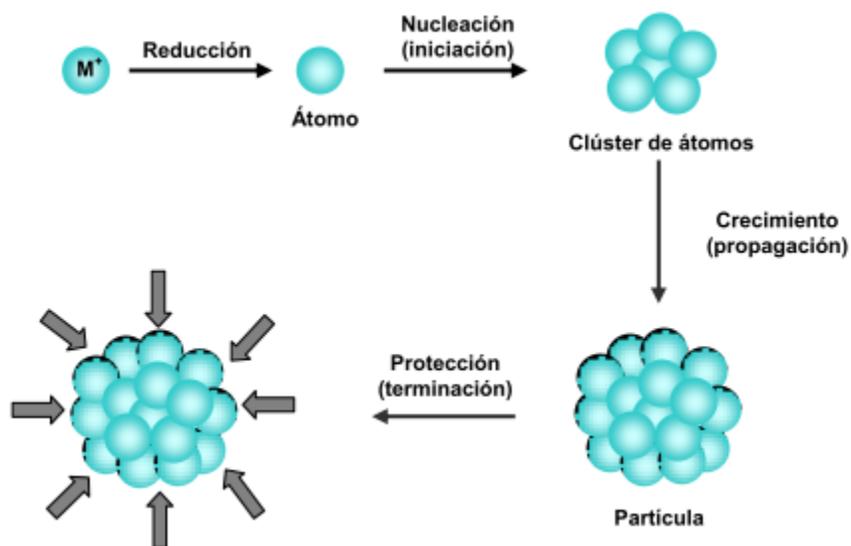


Figura 2.24. Mecanismo de síntesis de nanopartículas propuesto por Turkevich y colaboradores.

La reducción de sales de metales de transición se puede llevar a cabo utilizando metales alcalinos activados, dando lugar a la formación de metales altamente reactivos comúnmente conocidos como metales Rieke. [lxxiv]. Uno de los métodos más sencillos utilizados para activar metales alcalinos es a través del empleo de agentes de transferencia electrónica, generalmente arenos del tipo bifenilo. A través de una primera transferencia electrónica el metal alcalino en presencia de un areno genera un anión radical ($Ar^{\bullet-}$). El anión radical es una especie que posee un número impar de electrones y que por posterior reducción da lugar a una especie dianiónica con un par de electrones en el mismo orbital (Ar^{2-}). Tanto los aniones radicales como los dianiones mencionados, pueden actuar como agentes de transferencia electrónica y reaccionar con diferentes sales metálicas para generar nanopartículas de metales de transición en bajo estado de valencia.

Esta metodología ha sido ampliamente desarrollada para crear nanopartículas de Cu, Mn, Fe y Co por Radivoy y col.^[lxxv, lxxvi, lxxvii, lxxviii, lxxix], empleando litio como metal alcalino (Figura 2. 25).

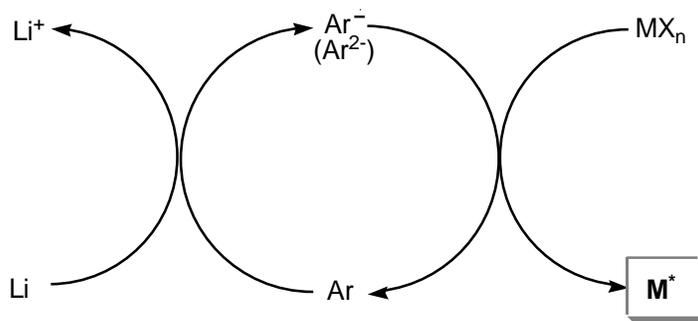


Figura 2.25. Síntesis de nanopartículas metálicas (NPs) por reducción por metales alcalinos activados.

Los dianiones también pueden obtenerse por desproporción de los aniones radicales; esto hace que incluso en aquellos casos en los que la segunda transferencia electrónica no esté favorecida termodinámicamente, puedan existir pequeñas cantidades de dianión en el medio de reacción.

Con respecto a los arenos utilizados como transportadores de electrones, aniones radicales de naftaleno, bifenilo y 4,4'-di-*ter*-butilbifenilo (DTBB) son agentes reductores muy potentes, con la ventaja adicional de que son solubles en solventes orgánicos. Generalmente, la cantidad de areno empleada no supera el 10% en moles con respecto a la sal metálica a reducir. Los solventes más apropiados son polares tales como hexametilfosforamida (HMPA), dimetoxietano (DME) y tetrahidrofurano (THF), los cuales favorecen la formación de aniones

radicales muy estables con baja tendencia a la desproporción. Una ventaja importante que ofrece esta metodología es la generación de nanopartículas metálicas a temperatura ambiente y en tiempos cortos de reacción, evitando de esta manera la aglomeración de las mismas.

Este método fue empleado para preparar los catalizadores de Cu y Au sobre los soportes silica, ceria y MCM-41, nombrándolos como CuNPs/S, CuNPs/C, CuNPs/M41 y AuNPs/C, AuNPs/M41, respectivamente.

La preparación se llevó a cabo in situ por reducción de CuCl_2 anhidro (0,5 mmol) con un exceso de litio en polvo (16,0 mmol) y una cantidad catalítica de 4,4'-di-ter-butilbifenilo (DTBB, 0,4 mmol) como transportador de electrones, utilizando THF como solvente (10 mL), en atmósfera inerte de N_2 y a temperatura ambiente (Figuras 2.26 y 2.27). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente hasta observar la formación de una suspensión de color negro (1 hora) indicando la formación de las CuNPs. Se mantuvo la agitación vigorosa y se agregó isopropanol (0,3 mL) para eliminar el litio metálico en exceso, se llevó a cabo la preparación en presencia del soporte (600 mg). Luego de 3 horas de agitación, se agregó éter etílico, Et_2O (10 mL), H_2O (10 mL), se filtró y el sólido resultante fue lavado con H_2O (5 mL) y Et_2O (5 mL). Finalmente el catalizador se secó en estufa (70 °C) durante 3 horas [lxxx, lxxxi]. Los catalizadores obtenidos con esta metodología fueron Cu/SiO₂ y Cu/CeO₂ denominados CuNPs/S y CuNPs/C respectivamente.

Finalmente para AuNPs/C, se repitió el procedimiento descrito para los catalizadores CuNPs, con la reducción de de $\text{HCl}_4\text{Au}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmoles), en lugar del CuCl_2 anhidro.

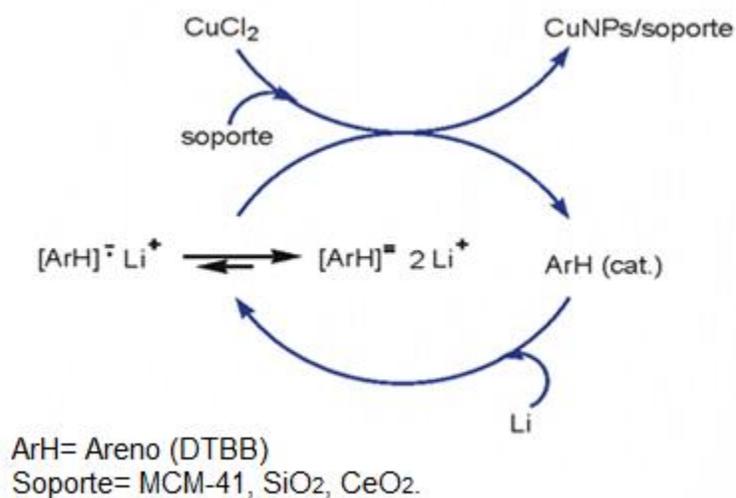


Figura 2.26. Esquema de método de síntesis denominado NPs/ Soporte.

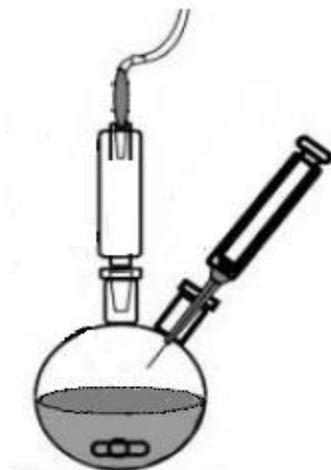


Figura 2.27. Equipo empleado para la síntesis rápida de nanopartículas monodispersas.

2.2.3. Preparación de catalizadores sobre soportes inertes mesoporosos MCM-48 y MCM-41

Las preparaciones de los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos se pueden llevar a cabo por diferentes métodos, descritos en bibliografía, como puede ser síntesis directa, intercambio iónico, impregnación y anclaje. El objetivo es obtener materiales mesoestructurados con propiedades equivalentes a los puramente silíceos en lo que a estructura y propiedades texturales se refiere, pero con nuevas propiedades específicas resultantes de la incorporación de un determinado heteroátomo (incluido en la pared silícea) o de una partícula metálica incluida dentro de los mesoporos.

En este trabajo de tesis se utilizaron tres métodos diferentes para introducir partículas metálicas en un sistema mesoporoso de la familia MCM.

2.2.3.1. Método Hidrotermal Directo (HD)

Este método se basa en la adición de los iones metálicos de Cu, Ag y Au al gel de síntesis antes del tratamiento hidrotérmico, durante la síntesis del soporte. Este método fue seguido empleando únicamente MCM-48, ya que, como se discutirá más adelante, se evidenció que no resultaría efectivo para obtener materiales similares del tipo MCM-41.

Los catalizadores de oro y plata (AuH/M48 y AgH/M48) se prepararon de manera similar. A una solución de CTAB (agente direccionador), NaOH y TEOS (fuente de silicio) se adicionó una solución de AuCl₃ o AgNO₃, según corresponda, junto con

una solución de NH_3 al 25%. La composición molar del gel sometido a síntesis hidrotermal fue $\text{Si/Me} = 10$ [lxxxii]. El producto fue filtrado y lavado con agua bidestilada y luego secado. Para eliminar el CTAB se calentaron las muestras a $400\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $0,5\text{ }^\circ\text{C/min}$, en flujo de N_2 (15 mL/min), luego se cambió el gas por aire cromatográfico y se calcinó a la misma temperatura por 6 h. Finalmente la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente.

De manera similar, se prepararon una serie de catalizadores con diferentes cargas de cobre (denominados $\text{CuH}_x/\text{M48}$, donde x indica el porcentaje de cobre presente en la muestra). Para ello, una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en 25% NH_4OH se adicionó a la solución de CTAB, NaOH y TEOS obtenida en forma similar a la detallada previamente para la síntesis hidrotermal de $\text{AuH}/\text{M48}$. La relación Si/Cu fue 70 (para $\text{CuH}_2/\text{M48}$), 30 (para $\text{CuH}_4/\text{M48}$) y 15 (para $\text{CuH}_8/\text{M48}$). La mezcla se mantuvo en agitación durante cuatro horas y media. El gel resultante se calentó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 h bajo condiciones hidrotérmicas estáticas en un autoclave de acero inoxidable y teflón. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se calentó en N_2 desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ para luego calcinarlo durante 6h a dicha temperatura.

Este método de síntesis hidrotermal, no fue ensayado para la síntesis de catalizadores de $\text{MeH}/\text{M41}$, ya que tal como fue comprobado para MCM-48, no se logra la incorporación de cargas metálicas superiores al 8% que conserven la estructura mesoporosa característica. Esta limitación podría ser más marcada cuando se intenta cargar un material con una estructura de canales unidireccionales; se podría postular que la incorporación metálica interfiere en el

mecanismo de cristal líquido (LCT), dificultando la formación adecuada de las micelas o de la capa de sílice que las recubre, no permitiendo así obtener las características correspondientes a la estructura de mesocanales de MCM-41.

Además, cabe destacar que a través de este método no se lograron obtener catalizadores con cargas elevadas del metal, ya que se determinó que un contenido metálico superior al 5% produce un colapso de la estructura mesoporosa, corroborado por técnicas como TEM y XRD.

2.2.3.2. Método de impregnación húmeda (IH):

Este método se basa en la incorporación de las partículas metálicas sobre el soporte mesoestructurado, luego de la síntesis del mismo. Se siguieron dos rutas post-síntesis: (a) la impregnación del soporte MCM, sin la calcinación previa y por lo tanto sin la eliminación del agente direccionador orgánico (surfactante), y (b) la impregnación del soporte MCM una vez calcinado sin la presencia del direccionador.

Este método post-síntesis fue seleccionado ya que se observó una reducción de orden de largo alcance del producto final como un resultado de la distorsión de la plantilla cristalina líquida por los iones metálicos incorporados durante la síntesis hidrotermal, lo que representó una de las desventajas del primer método.

El método de modificación post-sintética, por lo tanto ofrece la ventaja de partir de un material cristalino altamente ordenado de elevada superficie interna que permite la incorporación de la fase metálica sin alterar la estructura inicial del soporte mesoporoso.

Siguiendo la ruta de síntesis (a) se prepararon una serie de catalizadores denominados $Cu_x/M48$ (donde x indica el porcentaje de cobre presente en la muestra correspondiente). Las muestras se obtuvieron mediante la adición del precursor $Cu(AcAc)_2$ disuelto en THF sobre el soporte MCM-48 sin calcinar. Luego de 24 h de contacto con agitación constante se eliminó el sobrenadante por evaporación y el sólido se secó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Posteriormente se siguió el mismo procedimiento de calcinación ya descrito para la eliminación del CTAB en la síntesis de MCM-48.

En cuanto a la ruta (b), la misma fue ensayada impregnando ambos soportes MCM-41 y MCM-48 calcinados con soluciones de $Cu(AcAc)_2$ en tolueno. Este procedimiento llevó a obtener muestras con tenores de cobre menores al 0,2 %. Respecto a los metales Ag y Au, se realizaron impregnaciones húmedas con soluciones acuosas de H_4AuCl_4 y $AgNO_3$ obteniéndose también bajas cargas de los metales nobles. En conclusión, este método de impregnación de los materiales mesoporosos no fue exitoso.

Por el contrario la preparación (a) llevó a la obtención de muestras con altas cargas de metal, en el caso del cobre.

Coincidentemente con lo postulado para el método hidrotérmal, usando MCM-41 como soporte, tampoco se lograron obtener catalizadores del tipo $MeI/M41$, con la combinación de elevada carga metálica y preservación de las características del soporte. En estos materiales se encontró en general una pobre dispersión metálica sobre el material mesoporoso, que condujo a un bloqueo parcial de los poros.

2.2.3.3. Métodos de síntesis de Nanopartículas metálicas (NPs) por reducción rápida de sales de metales de Cu, Au y Ag por litio activado en fase líquida.

Este método de síntesis de pequeñas partículas descrito anteriormente, también fue aplicado para obtener catalizadores sobre soportes mesoporosos, con el fin de fijar NPs de Cu, Ag y Au.

En la Figura 2.26., se muestra un esquema de la síntesis de los catalizadores NPs/MCM-41 y en la Figura 2.27. el dispositivo utilizado para llevar a cabo la síntesis de las NPs.

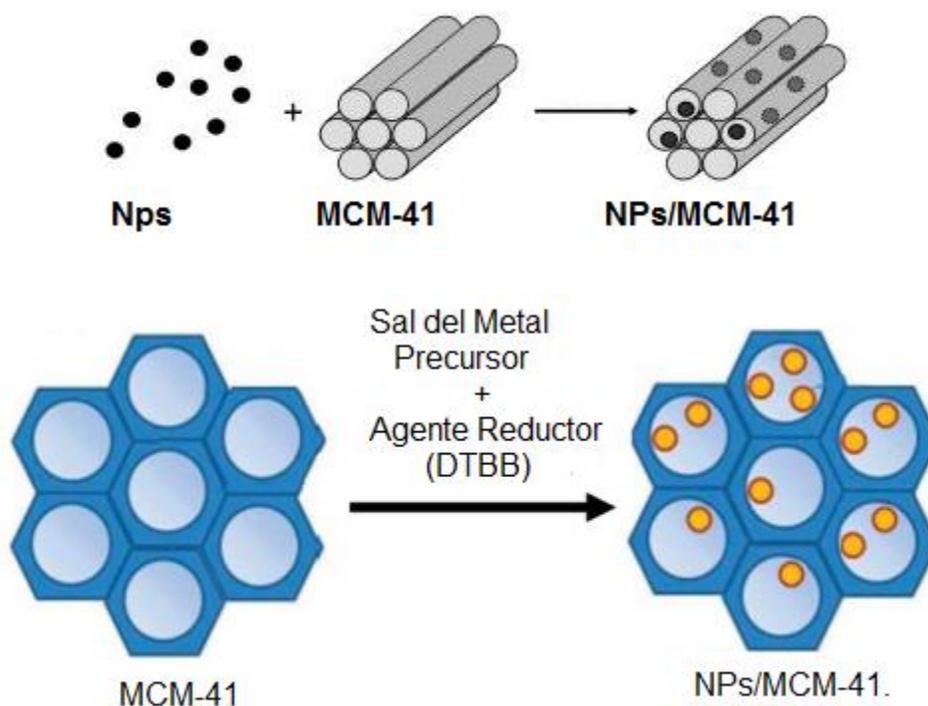


Figura 2.28. Esquema de Método de Síntesis de Reducción rápida de Metales. Nanopartículas depositadas en MCM-41(NPs).

En este trabajo solamente fue empleado el soporte MCM-41, ya que en particular para este soporte, resulto infructuosa la preparación vía método Hidrotermal e Impregnación Húmeda, resultando en muestras incapaces de conservar las características benéficas del soporte MCM-41, ya sea por la reducción de orden de largo alcance del producto final como resultado de la distorsión de los iones metálicos incorporados durante la síntesis, o por la pobre dispersión que bloquea los poros.

El catalizador AuNPs/M41, se sintetizo por reducción de $\text{HCl}_4\text{Au}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmoles) con un exceso de Li en polvo (8,0 mmoles) y una cantidad catalítica de un areno (4,4'-di-terc-butilbifenilo, DTBB) como portador de electrones, bajo atmósfera inerte (N_2). Luego se añadieron 10 ml de THF, bajo una corriente de H_2 . La mezcla se mantuvo con agitación constante, se inyectaron 2 ml de isopropanol para eliminar el exceso de Li y finalmente se incorporaron 0,6 g de soporte MCM-41 [lxxxiii].

Para el caso de la AgNPs/M41 no se logró obtener una formulación con tamaños nanométricos de las partículas, ya que se observo al igual que en el oro una gran tendencia a aglomerarse para reducir su elevada energía superficial.

Para la preparación del catalizador Cu/MCM-41 (CuNPs/M41), se repitió el procedimiento descrito para el catalizador CuNPs/S, con el agregado de MCM-41, en lugar de la SiO_2 (ver Figura 2.26).

2.2.4. Preparación de catalizadores de Platino

Con fines comparativos se sintetizaron catalizadores a base de platino como fase activa. Se emplearon dos soportes de diferente naturaleza, por un lado uno inerte, (sílice amorfa) y por el otro un soporte con propiedades redox (ceria). Ambos catalizadores (nombrados Pt/S y Pt/C) fueron preparados utilizando el método de impregnación a humedad incipiente (IHI).

En este método se utilizó una solución acuosa de ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6 , de concentración 5,5 mg/mL, con la cual se impregnó gota a gota cada uno de los soportes para lograr una concentración final en peso del 2%. Posteriormente las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente y finalmente fueron calcinadas a 400 °C durante 4 h en flujo de aire cromatográfico.

A modo de síntesis, en la siguiente Tabla se enumeran todas las muestras de catalizadores empleados, especificando el método mediante el cual se prepararon, la nomenclatura empleada, el tipo de soporte utilizado y la fase activa.

Tabla 2.1. Descripción de Catalizadores.

Nomenclatura del Catalizador	Muestra Fase Activa/ Soporte	Método de Preparación	Nota
<i>Inertes Tradicionales</i>			
Cu/A	Cu/ γ -Al ₂ O ₃	Impregnación Húmeda	
Cu/S	Cu/SiO ₂	Impregnación Húmeda	
Pt/S	Pt/SiO ₂	Impregnación a Humedad Incipiente	

CuNps/S	Cu/SiO ₂	Reducción rápida	
<i>Inertes Mesoporosos</i>			
AuH/ M48	Au/MCM-48	Hidrotermal	Baja carga metálica
AgH/M48	Ag/MCM-48	Hidrotermal	Baja carga metálica
CuH2/M48	Cu/MCM-48	Hidrotermal	
CuH4/M48	Cu/MCM-48	Hidrotermal	
CuH5/M48	Cu/MCM-48	Hidrotermal	
Cu8H/M48	Cu/MCM-48	Hidrotermal	
CuH20/M48	Cu/MCM-48	Hidrotermal	Colapsado
CuI5/M41	Cu/MCM-41	Impregnación Húmeda	
CuI1/M48	Cu/MCM-48	Impregnación Húmeda	Colapsado
CuI5/M48	Cu/MCM-48	Impregnación Húmeda	
CuI10/M48	Cu/MCM-48	Impregnación Húmeda	
CuI20/M48	Cu/MCM-48	Impregnación Húmeda	
CuNPs/M41	Cu/MCM-41	Reducción rápida	
AuNPs/M41	Au/MCM-41	Reducción rápida	Sinterizado.
AgNPs/M41	Ag/MCM-41	Reducción rápida	Sinterizado.
<i>Propiedades Redox</i>			
CuI/H	Cu/ α -Fe ₂ O ₃	Impregnación Húmeda	
AuDP/H	Au/ α -Fe ₂ O ₃	Deposición Precipitación	
CuI/C	Cu/CeO ₂	Impregación Húmeda	
AuDP/C	Au/CeO ₂	Deposición Precipitación	

CuNps/C	Cu/CeO ₂	Reducción rápida
AuNPs/C	Au/CeO ₂	Reducción rápida
Pt/C	Pt/CeO ₂	Impregnación a Humedad Incipiente

2.3. Referencias

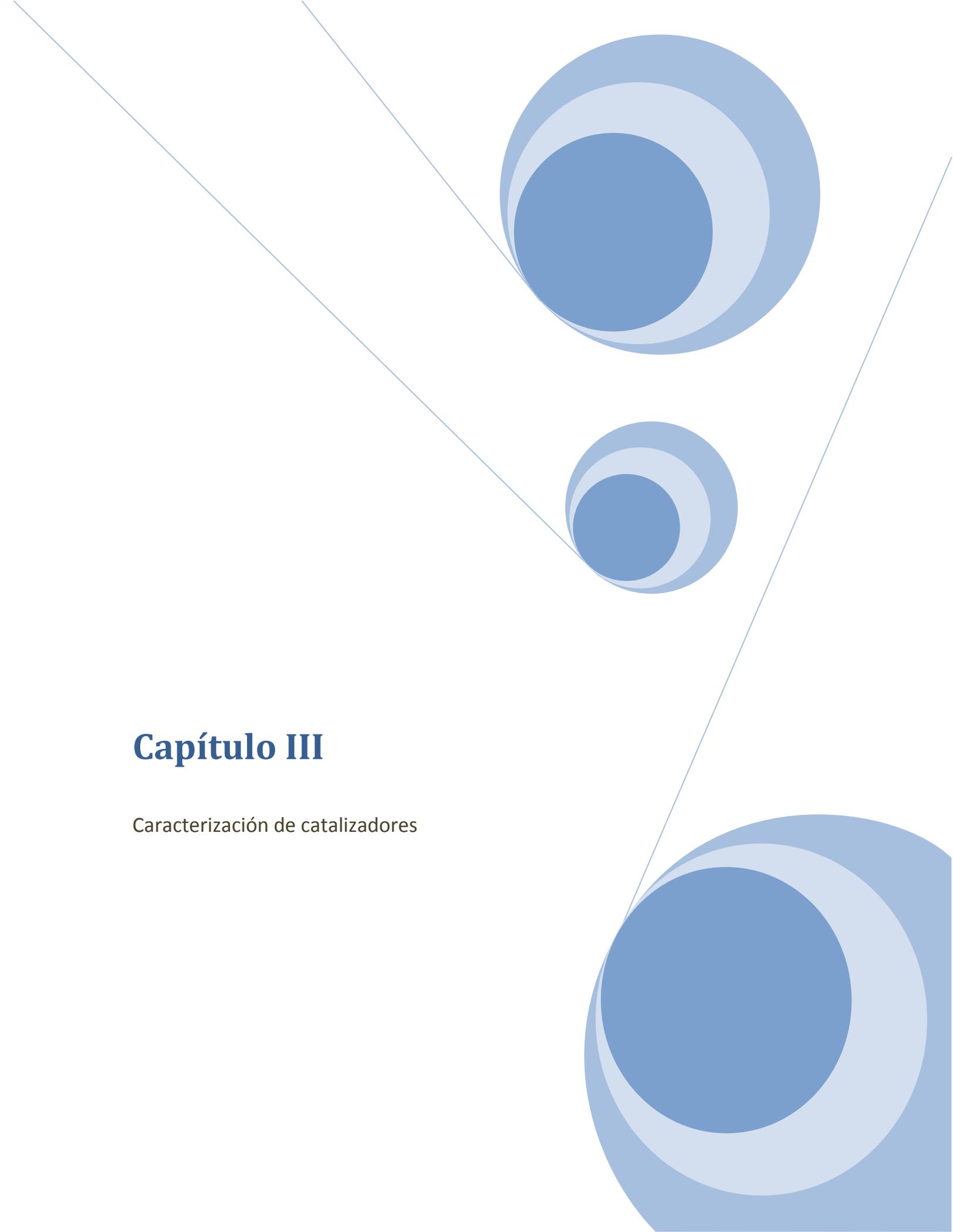
- ⁱ W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 15, (1894), 705.
- ⁱⁱ B. E. Leach, Industrial Catalysis: Chemistry applied to your life-style and environment, In Applied industrial catalysis, New York, Academic press, Inc. (1983).
- ⁱⁱⁱ A. Corma; An. Quím., 1, 99, (2003), 99.
- ^{iv} G. A. Somorjai, K. McCrea, Appl. Cat. A: Gen., 222, (2001), 3.
- ^v R.I. Masel, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience, New York (1996).
- ^{vi} P. N. Rylander, Catalytic hydrogenation over platinum metals, (1967).
- ^{vii} C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, (2006).
- ^{viii} H. Schmidbaur, Naturwiss. Rundsch., 48, (1995), 443.
- ^{ix} G.C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. J. Wells, Chem. Soc. Chem. Commun., (1973), 444.
- ^x A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings. Angew. Chem. Int. Ed., 45, (2006), 7896.
- ^{xi} G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson Catalysis by gold, Imperial College Press, London (2006).
- ^{xii} D. J. Gorin, D. Toste. Nature, 446, (2007), 395.
- ^{xiii} A. S. K. Hashmi, Chem. Rev. 107, (2007), 3180.
- ^{xiv} J. E. Bailie, G. J. Hutchings, Catal. Commun., 2, (2001), 291.

- ^{xv} Y. Chen, C. Wang, H. Liu, J. Qiu, X. Bao, *Chem. Commun.*, (2005), 5298.
- ^{xvi} B. Campo, S. Ivanova, M. Volpe, R. Touroude, *J. Catal.* 242, (2006), 162.
- ^{xvii} B. Campo, G. Santori, C. Petit, M. Volpe, *Appl. Catal. A: Gen.* 359, (2009), 79.
- ^{xviii} J. Lenz, B. Campo, M. Alvarez, M. A. Volpe, *J. Catal.* 267, (2009), 50.
- ^{xix} A. J. Marchi, D.A. Gordo, A. F. Trasarti, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: Gen.* 249, (2003), 53.
- ^{xx} E. Rodriguez, A. Marchi, C. Apesteguia, J. Bueno, *Appl. Catal. A* 294, (2005), 197.
- ^{xxi} G. Hutchings, F. King, I. Okoye, M. Padley, C. Rochester, *J. Catal.* 148, (1994), 464.
- ^{xxii} T. Pham, L. Lobban, D. Resasco, R. Mallinson, *J. Catal.* 266, (2009), 9.
- ^{xxiii} S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002), 113.
- ^{xxiv} K. Premalatha, P.S. Raghavan, B. Viswanathan, *Appl. Catal. A: Gen.* 419–420, (2012), 203.
- ^{xxv} C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* 236, (2005), 80.
- ^{xxvi} P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna, M.S. Hegde, *J. Catal.* 196, (2000), 293.
- ^{xxvii} C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, *US Pat.* 5, 098, (1992), 684.
- ^{xxviii} C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J.S. Beck, *Nature*, 359, (1992), 710.
- ^{xxix} J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J.B. Higgins, J. L. J. Schlenker, *Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 10834.
- ^{xxx} J. L. Jorda-Moret, *Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Valencia*, (2001).

- ^{xxx} J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, WO Pat. 91/11390, (1991).
- ^{xxxii} M. L. Peña-López, Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Valencia, (2002).
- ^{xxxiii} C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, J. Balkus, M.E. Davies; *Nature*, 381, (1996), 295.
- ^{xxxiv} K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura, "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York, (1963).
- ^{xxxv} A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, 148, (1994), 569.
- ^{xxxvi} A. Corma, J. L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, *Chem. Commun.*, 17, (1998), 1899.
- ^{xxxvii} J. S. Beck, J.C. Vartulli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 10834.
- ^{xxxviii} J. Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Chem., Int. Ed.*, 38, (1999), 56.
- ^{xxxix} N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 8, (1996), 1682.
- ^{xl} I. Soten, G.A. Ozin. Assembly and mineralization processes in biomineralization. In *Supramolecular Organization and Materials Design*, W. Jones, C.N.R. Rao (Eds), Cambridge University Press, Cambridge, (2002), 34.
- ^{xli} P. Selvam, S.K. Bhatia, C.G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, (2001), 3237.
- ^{xlii} S.J. Tauster, S.C. Fung y R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100, (1978), 170.
- ^{xliii} S.J. Tauster y S.C. Fung, *J. Catal.* 56, (1978), 29.
- ^{xliiv} P. Claus, *Topics in Catalysis* 5, (1998), 51.
- ^{xliv} M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin, R. Touroude, *J. Catal.* 188, (1999), 165.
- ^{xlvi} R. M. Makouangou, D. Y. Murzin, A. E. Dauscher, R. A. Touroude, *Znd. Eng. Chem. Res.* 33, (1994), 1881.
- ^{xlvi} M. Abid, G. Ehret, R. Touroude, *Appl. Catal. A: Gen.* 217, (2001), 219.

- ^{xlviii} R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* 223, (2004), 328.
- ^{xlix} B. Campo, C. Petit, M. A. Volpe, *J. Catal.* 254, (2008), 71.
- ^l C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* 236, (2005), 80.
- ^{li} S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (1938), 309.
- ^{lii} S.J. Gregg, K.S. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, New York, (1982).
- ^{liii} F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders & porous solids*. Academic Press, San Diego, (1999).
- ^{liv} A. Mitropoulos, *J. Colloid Interf. Sci.* 317, (2008), 643.
- ^{lv} Z. Jian, J. Yu, Z. X. Guo, *Macromol. Chem. Phys.*, 206 (15), (2005), 1558.
- ^{lvi} G. Busca; V. Lorenzelli; G. Ramis; R.J. Willey. *Langmuir*, 9, (1993), 1492.
- ^{lvii} J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan; *Chem. Mater.* 10, (1998), 3690.
- ^{lviii} K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57, (1985), 603.
- ^{lix} J. Villarroel Rocha, D. Barrera, K. Sapag, *Top. Catal.* 54, (2011), 121.
- ^{lx} M. T. Bore, M. P. Mokhonoana, T. L. Ward, N. J. Coville, A. K. Datye. *Mic. Mesop. Mat.* 95, (2006), 118.
- ^{lxi} X. Du, L. Dong, C. Li, Y. Liang, Y. Chen, *Langmuir* 15, (1999), 1693.
- ^{lxii} H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.* 86, (1984), 254.
- ^{lxiii} Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.* 77, (2001), 87.
- ^{lxiv} L. A. Bruce, M. Hoang, A. Hughes, T. Turney, *Appl. Catal. A: Gen.* 134, (1996), 351.
- ^{lxv} C. Bigey, L. Hilarie, G. Maire, *J. Catal.* 198, (2001), 208.
- ^{lxvi} B. Campo, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, (2008).

- lxvii U. Schwertmann, R.M. Cornell, "Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization" (Wiley-VCH), (2000), 188.
- lxviii G. Munteanu, L. I. Ilieva, D. Andeeva, *Thermochim. Acta* 291, (1997), 171.
- lxix Y. Moglie, F. Alonso, C. Vitale, M. Yus, G. Radivoy, *Appl. Catal. A: Gen.* 313, (2006), 94.
- lxx J. Haber, J. H. Block, B. Delmon, *Pure Appl. Chem.* 67, (1995), 1257.
- lxxi S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, G.E. Gardes, *Adv. Coll. Inter. Sci.* 5 (1976), 245.
- lxxii J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Disc. Faraday Soc.* 18, (1951), 86.
- lxxiii J. Turkevitch, *Gold Bolletin*, 18, (1985), 86.
- lxxiv R. D. Rieke, *CRC Critical Reviews in Surface Chemistry* 1, (1991), 131.
- lxxv Y. Moglie, F. Alonso, C. Vitale, M. Yus, G. Radivoy, *Tetrahedron*, 62, (2006), 2812.
- lxxvi Y. Moglie, F. Alonso, C. Vitale, M. Yus, G. Radivoy, *Appl. Catal. A: Gen.* 313, (2006), 94.
- lxxvii F. Alonso, C. Vitale, G. Radivoy, M. Yus, *M. Synthesis* (2003), 443.
- lxxviii G. Radivoy, F. Alonso, Y. Moglie, C. Vitale, M. Yus, *Tetrahedron* 61, (2005), 3859.
- lxxix F. Nador, C. Vitale, Y. Moglie, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, *Tetrahedron* 66, (2010), 4318.
- lxxx F. Nador, V. Gutierrez, M. A. Volpe, G. Radivoy, XVIII SINAQO, Córdoba Arg., (2011).
- lxxxi V. Gutierrez, F. Nador, G. Radivoy, M.A. Volpe, *Appl. Cata. A: Gen.* 464–465, (2013), 109.
- lxxxii V. S. Gutierrez, M. Alvarez, M. Dennehy, María A. Volpe, XVIII Congreso Argentino de Catálisis, San Luis Arg., (2013).
- lxxxiii V. Gutierrez, F. Nador, A. Diez, G. Radivoy, M. A. Volpe. XV International Congress on catalysis, Munich, Germany, (2012).



Capítulo III

Caracterización de catalizadores

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores sintetizados en este trabajo. Se pretendió determinar las propiedades de la fase metálica que influyen en el comportamiento catalítico de las reacciones de hidrogenación selectiva y oxidación parcial. Para ello se estudiaron los tamaños de las partículas de cobre, oro y plata depositadas sobre los diferentes óxidos para estimar la dispersión metálica. También se pretendió determinar el estado de oxidación de los metales en condiciones de reacción. Esta dificultosa tarea se llevó a cabo, en casi todos los casos, con técnicas tradicionales disponibles en Bahía Blanca. En cuanto al soporte, se consideró importante determinar la influencia de la concentración de los metales incorporados en los soportes mesoporosos en la estabilidad de la estructura de MCM.

3.2. Métodos de caracterización.

Las técnicas de caracterización que se han utilizado en este trabajo se enumeran a continuación, así como también cuál fue el objetivo del correspondiente análisis y el equipamiento empleado. Asimismo, se describe como se realizó el pretratamiento de las muestras en cada caso, así como también las dificultades encontradas durante su aplicación. No se detallan los fundamentos de las técnicas en forma extensa, ya que todas son de empleo tradicional en catálisis, salvo en el caso de la técnica espectroscópica de absorción de rayos X (EXAFS, XANES).

En este último caso se realiza un breve análisis del fundamento y de la aplicación de la misma.

Cabe destacar que se hace especial énfasis en el análisis de los catalizadores constituidos por cobre, si bien se estudiaron todos los catalizadores sintetizados, tanto los constituidos por metales nobles (oro, plata) y los no nobles (cobre).

3.2.1. Espectroscopía de absorción atómica (EAA).

El contenido de metal en la composición de los sólidos se determinó por espectrometría de absorción atómica, en un espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer, Modelo 303 de doble haz con registrador automático Sargent provisto de lámparas de cátodo hueco.

El contenido metálico se determinó sobre soluciones obtenidas disolviendo 50 mg de cada catalizador en ácido concentrado y con calentamiento. Se utilizó H₂SO₄ 98% en la disgregación de las muestras CuI/C y CuNPs/C, HNO₃ 63% para la disolución de CuI/A, CuI/S y los Cu/MCMs, y el catalizador CuI/H se disolvió en una mezcla HCl:HNO₃ con una relación 3:1.

3.2.2. Sortimetría.

Las propiedades texturales superficiales de los soportes y catalizadores fueron determinadas según lo descrito en el Capítulo II (pág.45), utilizando el mismo equipamiento.

3.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR).

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo convencional artesanal, con un detector de conductividad térmica (TCD).

3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La metodología de la preparación de las muestras, ya fue descrita en el Capítulo II (pág. 46). En esta sección de la tesis se brindarán los resultados de la aplicación de la técnica TEM para estudiar dos aspectos fundamentales: el tamaño de las partículas metálicas (Cu, Ag y Au) y la influencia de la presencia de las especies cobre, plata y oro en las dimensiones de los mesoporos o de la estructura, en el caso de las muestras soportadas sobre MCM.

Para el caso particular de los catalizadores de cobre, debió desarrollarse una metodología particular que permitió la observación de las partículas de cobre soportadas, que se detallará a continuación.

En las muestras Cu/A, Cu/S, CuNPs/S y Cu/MCMs, el contraste entre las partículas de cobre y el soporte resulta pobre, tornándose difícil o imposible la identificación de las partículas de cobre mediante la observación de campo claro en TEM [i, ii]. La razón del bajo contraste entre las partículas a observar y el soporte se originaría en la tendencia del cobre a oxidarse. Así, las muestras estudiadas por TEM estarían conformadas por una superficie de CuOx, cuya diferencia visible con el soporte es leve. En la Figura 3.13.a) se presenta una microfotografía correspondiente a un catalizador de cobre soportado sobre SiO₂ (CuNPs/S), que posee una concentración de metal alta. No se logran observar las partículas metálicas. Las mismas dificultades se encontraron para todos los catalizadores a base de Cu, ya que en estos no se detectan cristales de cobre.

La determinación del tamaño de las partículas de cobre, y en general de los catalizadores metálicos soportados es de fundamental importancia. Esto se debe a que este parámetro interviene en el cálculo del TOF, valor a partir del cual pueden compararse los catalizadores preparados en esta tesis entre sí, y también con los de la literatura. Por ello se puso especial énfasis en lograr una caracterización mediante TEM. Para ello se desarrolló una metodología particular que permitió la observación de las partículas de cobre soportadas mediante modificación del contraste. Las muestras fueron entonces sometidas a un pretratamiento, que consistió en reducción del catalizador en flujo de H₂ a 300 °C durante 20 minutos en un reactor Parr de 50 mL de volumen. Luego, se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente y, en flujo de H₂, se agregaron 30 mL de isopropanol al reactor. El reactor se presurizó a 0,15 MPa, y se extrajo una muestra de la mezcla del catalizador/solvente. Inmediatamente la mezcla se colocó en las grillas portaobjetos del microscopio y se procedió a la observación por TEM

A partir de **d** (tamaño promedio de partícula), se calculó la dispersión metálica, **D**, por la siguiente relación de Scholten [iii]:

$$D\% = 102,3 \times (1/d)$$

donde **d** es el tamaño del cobre, en **nm**, determinado por TEM.

Este pretratamiento fue fundamental para lograr una completa caracterización de los catalizadores y resultó invaluable para la determinación de la concentración superficial de cobre en catalizadores soportados así como el tamaño promedio de partícula [iii].

En el caso de los catalizadores basados en oro y plata la observación de los catalizadores es directa, se dispersan las diferentes muestras en etanol y se impregnan las grillas para luego ser observadas en el microscopio electrónico.

3.2.5. CO-FTIR.

Algunos catalizadores se analizaron mediante FTIR de CO adsorbido con un espectrómetro Nicolet 20 DXB a 4 cm^{-1} de resolución. Dicha técnica fue ampliamente empleada para la caracterización de catalizadores metálicos soportados, [iv, v, vi].

Para realizar los espectros FTIR, se prensaron las muestras de catalizador para formar pastillas de aproximadamente 30-40 mg transparentes de 13 mm de diámetro que fueron montados en un soporte de metal. El soporte se coloca en la trayectoria del haz de una célula de acero inoxidable, sellado con ventanas de CaF_2 , y acoplado a un sistema de vacío para la evacuación a 10^{-6} Torr. Fue posible llevar a cabo tratamientos térmicos hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire y en H_2 y para pequeñas dosis de CO. Los espectros de adsorción de CO, se obtuvieron a 77 K, bajo una presión de la fase de gas de 9 Torr.

3.2.6. Espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS).

La espectroscopía XAS proporciona información sobre la naturaleza local del elemento estudiado. Esta técnica es una aplicación directa del efecto fotoeléctrico que se produce cuando un fotón de rayos X incide sobre un átomo, arrancando un electrón de sus capas internas. Esto ocurre cuando la energía del rayo incidente sobrepasa la energía de unión de los electrones internos de alguno de los átomos

constituyentes del material que se está analizando, produciéndose el aumento abrupto del coeficiente de absorción del material (borde de absorción).

Se distinguen bordes K, L, M,etc, según sea el nivel energético ($n = 1, 2, 3, \dots$) de donde procedan los electrones que abandonan el átomo estudiado.

El espectro de absorción de rayos X se divide en dos zonas a estudiar: XANES (Espectroscopia de absorción de rayos X cerca del borde), que abarca unas decenas de eV por debajo y por encima del borde de absorción, y EXAFS (Espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina extendida) correspondiente al resto del espectro (Figura 3.1.).

La región denominada XANES se extiende desde el borde de absorción hasta unos 45-50 eV más allá de la misma. Este borde de absorción que se aprecia corresponde a la excitación de los electrones hasta niveles energéticos externos al átomo, y por tanto, la ionización del mismo.

En algunos casos (por ejemplo, en el borde K de los elementos de transición), en la zona anterior al borde, aparecen unos picos de absorción (prepicos) asociados a transiciones entre un nivel de energía interno y algún estado discreto desocupado. Estos prepicos de absorción dependen de un modo muy acusado, no sólo de la estructura electrónica del átomo absorbente, sino también de la geometría del entorno de coordinación del mismo, por lo que resultan de gran interés para el estudio de nuestros materiales. Sin embargo, no existe un modelo matemático sencillo para obtener información a partir del espectro XANES, por lo que únicamente se obtienen datos cualitativos por comparación con otros espectros de estructuras conocidas.

Un espectro de XANES y EXAFS típico (medido en la geometría de transmisión para el catalizador CuH2/M48) se muestra en la Figura 3.1.

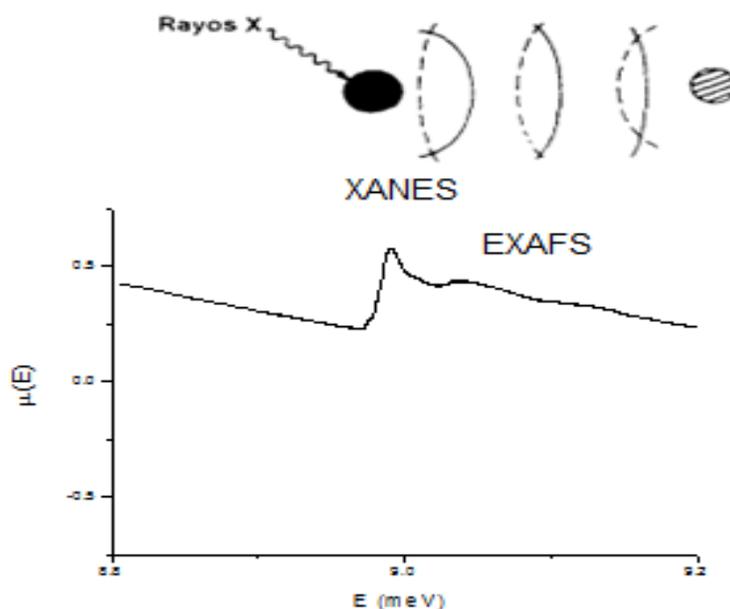


Figura 3.1. La absorción de la radiación por parte de un átomo provoca la emisión de un fotoelectrón. Las interferencias entre la onda emitida y las ondas reflejadas por los átomos vecinos provocan las oscilaciones del coeficiente de absorción en el espectro de absorción de rayos X. Espectro medido para CuH2/M48 con las regiones XANES y EXAFS identificadas.

Las medidas de XAS se realizaron en la línea de luz D04B-XAS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, Brasil [vii]. El anillo de almacenamiento de electrones es operado a 1,37 GeV con una corriente nominal de 130 mA.

Los espectros XAS se midieron en el modo de transmisión, y los espectros XANES y EXAFS se colectaron en los bordes K del Cu (8979 eV) y L_{III} de Au (11918 eV) a temperatura ambiente; se registraron y promediaron dos espectros individuales en cada caso. Los flujos de rayos X incidentes y transmitidos se

midieron en cámaras de ionización, y el haz se monocromatizó con un monocromador de Si (111) para el Cu y uno de Si(220) en el caso del Au. Los espectros en el borde K del Cu se colectaron en el intervalo 8800 - 10000 eV con un paso de energía entre 0,5 – 2 eV. La energía se calibró en el punto de inflexión del salto del borde en el espectro XANES de una lámina metálica (8979 eV). A estos espectros se les corrigió el background usando un ajuste lineal en la región anterior al pre-borde y fueron normalizados cerca de 8979 eV. Los espectros EXAFS de Au se registraron en el intervalo 11830-12880 eV con un paso de 0.5–3 eV. En todos los casos el tiempo de conteo fue de 3 segundos.

Los espectros se analizaron usando el programa WinXAS 2.2 [viii] y se normalizaron por medio del ajuste con una función polinomial de segundo grado en el pre-borde y en la región XAFS. La energía E_0 se ajustó al primero de los dos puntos de inflexión en los respectivos bordes de absorción. Las oscilaciones de EXAFS se separaron usando secciones sixspline y los espectros se multiplicaron por k^2 . Las funciones de distribución radial se calcularon usando una ventana Bessel. Las posiciones de los picos en $|F(r)|$ están desplazadas comparadas con las distancias reales. Estos desplazamientos están relacionados a una fase adicional explicando la influencia del potencial del átomo absorbedor y los átomos dispersantes sobre la onda electrónica. La contribución de cada capa fue transformada al espacio k .

Los modelos teóricos se calcularon con los programas ATOMS y FEFF 7.02 [ix].

La estructura de un cluster con distancias de hasta 6 Å se usó como entrada FEFF para obtener los potenciales correctos. Las estructuras a corto alcance alrededor

del Cu y del Au se modelaron con un ajuste de multicapas. Los parámetros a ajustar fueron las distancias interatómicas, los números de coordinación y los factores de Debye-Waller o parámetros de desorden (σ^2).

3.2.7. Difracción de rayos X (XRD).

Como ya fue explicado en el capítulo II (pág. 46) se realizaron barridos con tiempo de conteo bajo ($1s/^\circ$), en un Difractómetro Philips PW1710 BASED para observar los picos de difracción en el caso de catalizadores mesoporosos. Por otro lado, se realizaron análisis XRD convencionales para observar los picos de difracción de las especies cristalinas, tanto de los soportes convencionales como de las especies de cobre, plata y oro, entre $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. En este caso, se focaliza la atención en ángulos relativamente altos en el rango donde aparecen los picos de difracción de los cristales, ya sea de los metales, Cu, Ag o Au o de los soportes clásicos.

Mediante datos de difracción, se calculó el tamaño promedio de cristal en las reflexiones de mayor intensidad de las especies metálicas, aplicando la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{Kx\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos \theta}$$

donde:

K= constante que depende del factor estructural, en los casos de átomos esféricos se usa un valor de 0,9.

λ = longitud de onda de la radiación incidente, en este caso como el cátodo es de Cu, $\lambda= 0,1542$ nm.

B_M = El ancho a la altura media del pico de la muestra, expresado en radianes.

B_S = El ancho a la altura media del pico del Standard, expresado en radianes.

θ = Es el ángulo del pico máximo.

3.3. Resultados.

3.3.1. Caracterización de Catalizadores de Metales Nobles, Au y Ag.

3.3.1.a. Catalizadores soportados en inertes mesoporosos: AuH/M48, AuNPs/M41, AgH/M48.

Como ya fue explicado, se emplearon dos tipos de soportes mesoporosos: MCM-48 (AuH/M48) y MCM-41 (AuNPs/M41). En el primer caso la introducción del oro se realizó mediante una síntesis hidrotermal y para el segundo se empleó la síntesis de reducción rápida de una sal de oro.

Es interesante comentar que la introducción de oro mediante el método hidrotermal en el material mesoporoso resultó dificultosa, ya que al intentar incorporar cargas superiores al 2% en peso se perdió la estructura mesoporosa. La mayor concentración de oro sobre MCM-48 fue 0,7 % (medido mediante EAA). Cuando se intentó lograr mayor concentración, se observó un colapso de la red de mesoporos, por ello no fue posible preparar catalizadores de oro con cargas mayores al 1% sobre este material.

En la Figura 3.2. se muestra el difractograma de rayos-X realizados a la muestra AuH/M48.

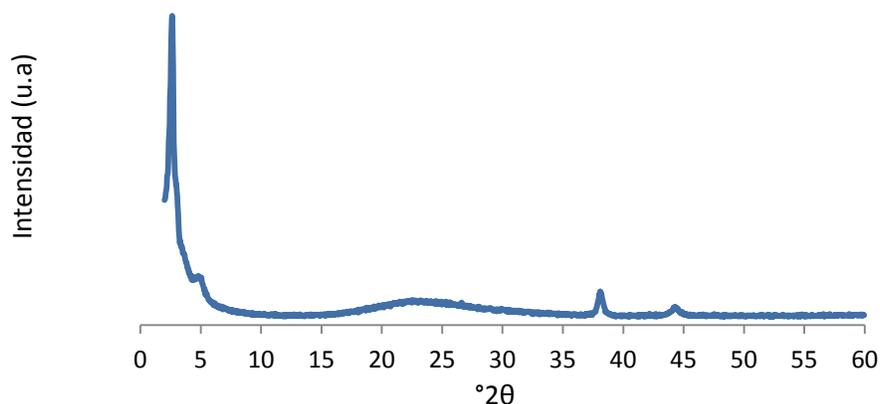


Figura 3.2. XRD del catalizador AuH/M48.

Se observa que el AuH/M48 presenta un perfil de difracción típico de un material MCM-48. El diagrama presenta tres señales de difracción, una de gran intensidad que se atribuye al plano (211) y uno de menor intensidad que corresponde con las difracciones en el plano (220), que son típicos de un sistema hexagonal plano con elevado ordenamiento mesoporoso MCM-48 [x]. Se puede observar que la estructura mesoporosa del soporte se mantiene aún después de la incorporación del oro, aunque la menor intensidad del pico de difracción correspondiente al plano (211) del catalizador con respecto al soporte puro podría ser indicativa de una deformación parcial de la fase ordenada, tras la incorporación del metal noble. En el material AuH/M48, a altos ángulos de difracción se presentan dos claras señales correspondientes a oro metálico en $2\theta = 38,3^\circ$ y $44,4^\circ$. Estos picos fueron

empleados para aplicar la aproximación de Scherrer y así se obtuvo un tamaño de partícula de 7,2 nm, en concordancia con el valor de d obtenido por TEM.

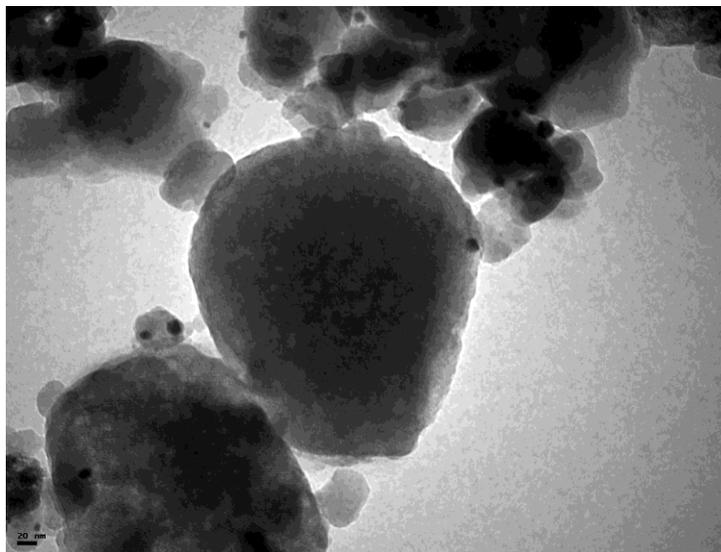


Figura 3. 3. Fotografías TEM de AuH/M48.

El área superficial específica determinada mediante BET y la correspondiente isoterma para AuH/M48, se detalla en la Tabla 3.1 y en la Figura 3.4. Se puede observar que se obtuvieron isotermas de Tipo IV características de materiales mesoporosos [xi, xii, xiii, xiv], presentando como rasgo particular un ciclo de histéresis. La histéresis se podría definir como de Tipo H4, este ciclo es característico de sólidos que contienen poros intrapartícula y en forma de rendija, con distribución muy estrecha, como en los carbones activados. Este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presiones relativas altas cercanas a la presión de saturación.

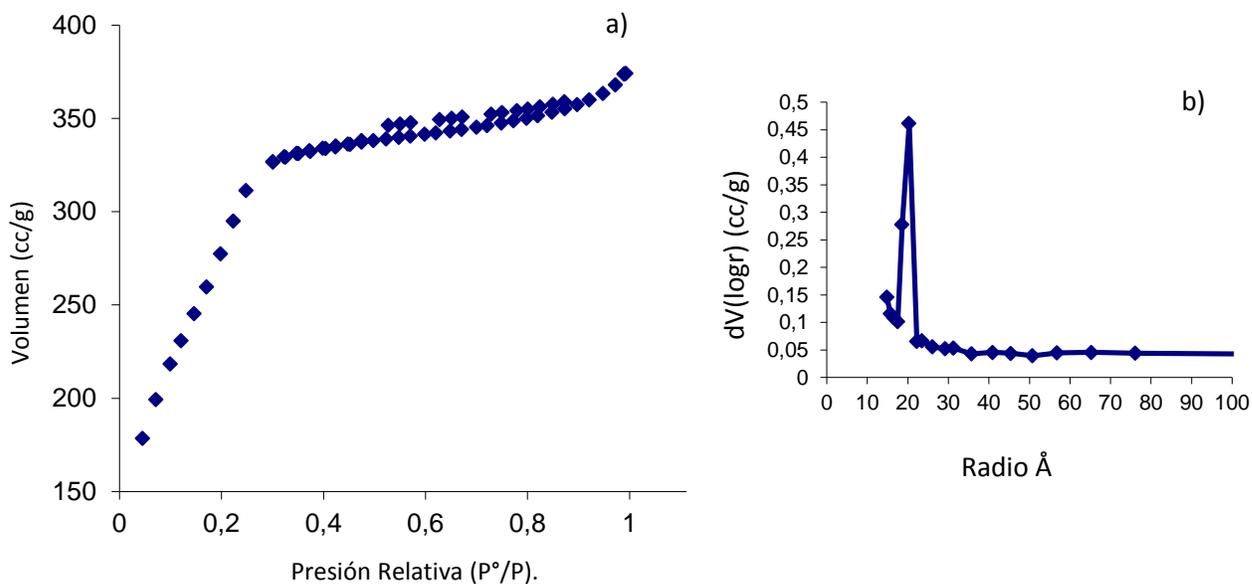


Figura 3.4. a) Isotherma de adsorción-desorción de AuH/M48. **b)** Distribución de Tamaño de Poro.

A partir de la isoterma de adsorción se determinó el diámetro de poro. Como se desprende de la Figura 3.4. b) la distribución del radio de poro es muy estrecha y el diámetro de poro calculado para esta muestra fue de 4,4 nm.

En el ensayo TPR, no lograron observarse picos de consumo de H_2 , para AuH/M48, indicando que éste no presentan especies reducibles, probablemente porque el oro se reduce a una temperatura más baja que las del rango de la experimentación. En una experiencia adicional se realizó el análisis TPR comenzando la rampa a una temperatura subambiente (mediante el agregado de N_2 líquido), práctica que ya se aplicó anteriormente en el análisis de catalizadores de Pd soportados [xv]. Sin embargo en este caso tampoco se observó consumo de hidrógeno.

Con respecto a los resultados del análisis XANES de AuNPs/M41 y AuH/M48, se puede observar a partir de la Figura 3.5. que los espectros presentan un perfil similar al del oro metálico, con una primera señal prominente a 11,919 keV, lo que confirmaría la presencia de Au metálico en los dos catalizadores estudiados.

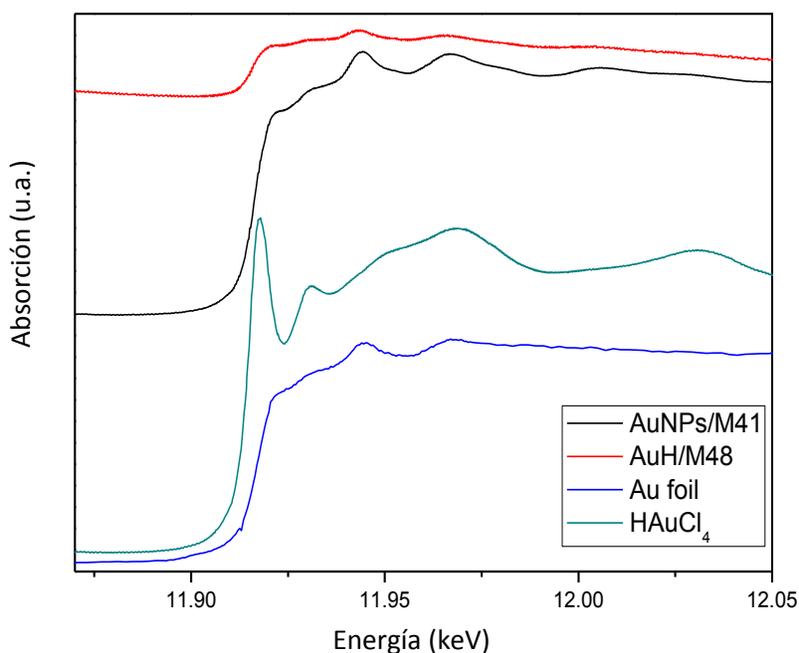


Figura 3. 5. Espectro XANES para los catalizadores AuNPs/M41, AuH/M48, y patrones HAuCl₄ (Au^{III}) y Au⁰.

En cuanto al refinamiento EXAFS, se debe mencionar que los resultados obtenidos no fueron aceptables, debido a que el bajo contenido metálico dio lugar a una señal muy pobre y por ende se obtuvieron datos con baja calidad.

Dada la baja concentración del oro, que como se verá más adelante redonda en pobres valores de conversión, se decidió emplear el método de reducción rápida de una sal de oro para obtener una elevada carga de metal noble, sintetizando Nps.

En este caso se empleó el soporte MCM-41. El contenido metálico de Au en el catalizador AuNPs/M41 es relativamente elevado (18% determinado por EAA) y se reporta en la Tabla 3.1.

Sin embargo, la dispersión del oro lograda es extremadamente baja, formándose partículas extremadamente grandes. Esta conclusión fue extraída del análisis de las microfotografías en las que se observaba un notorio proceso de aglutinamiento del metal noble en la superficie externa de MCM-41. En la Figura 3.6.a) y 3.4.b) se muestra unas de estas fotografías.

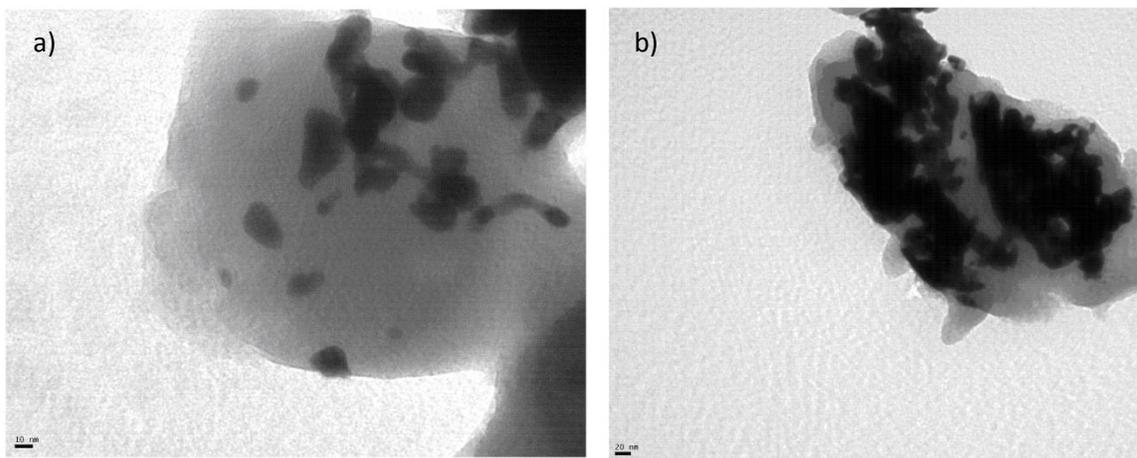


Figura 3. 6. a) y b) Fotografías TEM de AuNPs/M41.

Se observa claramente cómo se forman filamentos de partículas que van acercándose a través de sus extremos. El mismo fenómeno se detectó en las

partículas AuNPs sin soportar a partir de TEM. Este resultado se muestra en la Figura 3.7. En ambos casos, puede deducirse a partir del estudio TEM que los cristales del metal noble tienden a sinterizarse con relativa facilidad, como ya ha sido ampliamente reportado [^{xvi}, ^{xvii}].

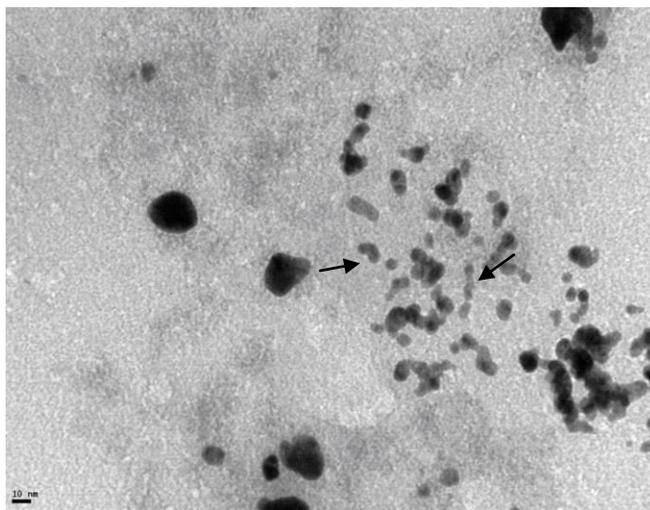


Figura 3. 7. TEM de partículas de oro sin soportar, AuNPs. Las flechas indican las partículas en forma de filamento, constituidas por cristales menores unidos.

Este sinterizado sin embargo fue menos notorio para la muestra AuH/M48, esto se debió principalmente a la baja carga del metal en el soporte de elevada área superficial.

Dada la presencia de partículas de oro extremadamente grandes, puede anticiparse que este catalizador no será efectivo como tal y por lo tanto, no se realizó la caracterización exhaustiva de esta muestra, AuNPs/M41.

Además de la muestra AuNPs/M41 se realizaron otras preparaciones, variando algunos detalles de la técnica, no lográndose nunca evitar el aglomeramiento de

las partículas de oro, por lo que se desechó este método de preparación para el metal noble.

Se concluye que en forma general resulta muy difícil lograr introducir una alta carga de oro sobre diferentes soportes, dada la gran tendencia del oro a sinterizar y en el caso de los soportes de la familia MCM, la tortuosidad de los mismos no impide que dicho fenómeno tenga lugar.

Pasemos ahora a comentar los resultados referidos a la caracterización de catalizadores de plata. Para AgH/M48, solo se determinó una baja carga metálica con un valor inferior al 0,5%, el área superficial específica determinada mediante BET, fue de 1266 m²/g y se puede observar en la Figura 3.8, que se obtuvo una isoterma de adsorción-desorción de Tipo IV.

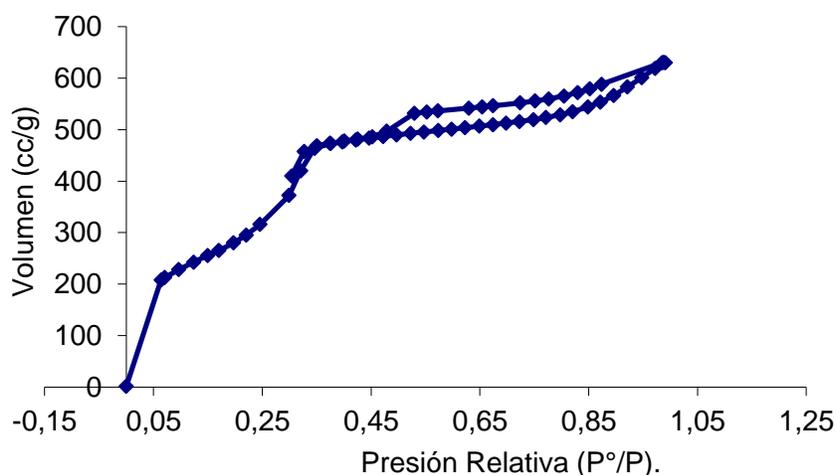


Figura 3.8. Isotherma de adsorción-desorción de AgH/M48.

Mediante XRD se comprobó que aún luego de la incorporación de la Ag, se mantuvo la estructura mesoporosa, además de observar picos de difracción

característicos de la estructura cristalina de la Ag en 38,09 y 44,28 de 2θ (Figura 3.9).

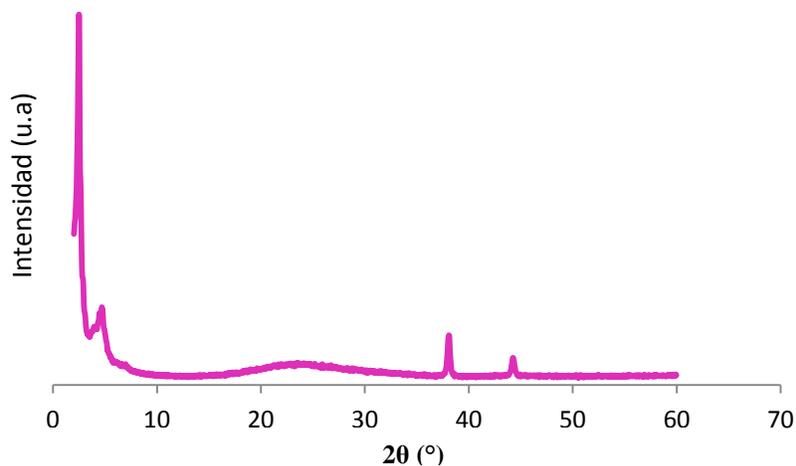


Figura 3.9. XRD del catalizador AgH/M48.

Mediante TEM, pudo observarse la presencia de la estructura ordenada de canales (Figura 3.10). Además pueden detectarse nítidamente las partículas de Ag. A partir de estas figuras se realizó un histograma en el cual se pudo determinar un tamaño promedio de las partículas de Ag de 7 nm.

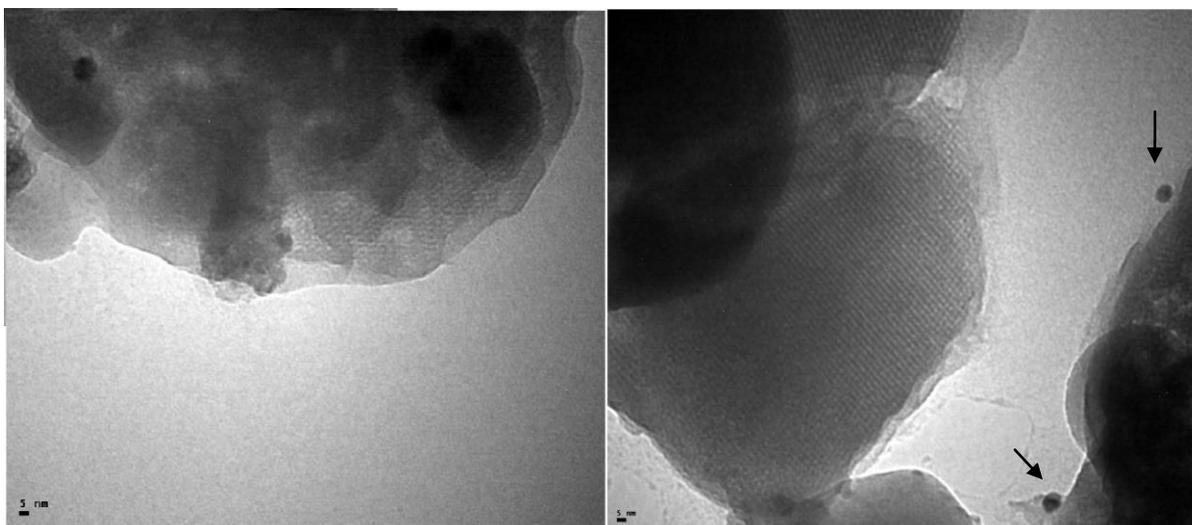


Figura 3.10. TEM del catalizador AgH/M48.

3.3.1.b. Catalizadores soportados sobre óxidos con propiedades redox: AuDP/C, AuNps/C y AuDP/H.

Se prepararon a partir de diferentes métodos dos catalizadores sobre Ceria, AuDP/C siguiendo el método DP y AuNPs/C por reducción rápida de la sal clorada de oro.

Por otra parte se obtuvo la muestra soportada sobre hematita, AuDP/H siguiendo el método DP.

Se determinó, a partir del análisis BET, que el área superficial específica de estos catalizadores no presenta marcadas modificaciones o diferencia con respecto a la del soporte puro (ver Tabla 3.1.).

En los estudios de TPR de estas tres muestras, se pudo determinar que, si bien las especies de Au no se reducen en las condiciones experimentales de este trabajo (al igual que AuH/M48 y AuNPs/M41), las mismas provocan un desplazamiento a temperaturas inferiores de la reducción de las especies reducibles del soporte. Así, existe una interacción metal-soporte que altera las propiedades de éste, este comportamiento ya fue reportado anteriormente para Au/CeO₂ [^{xviii}] y Au/Fe_xO_y [^{xi}] (ver Figura 3.11).

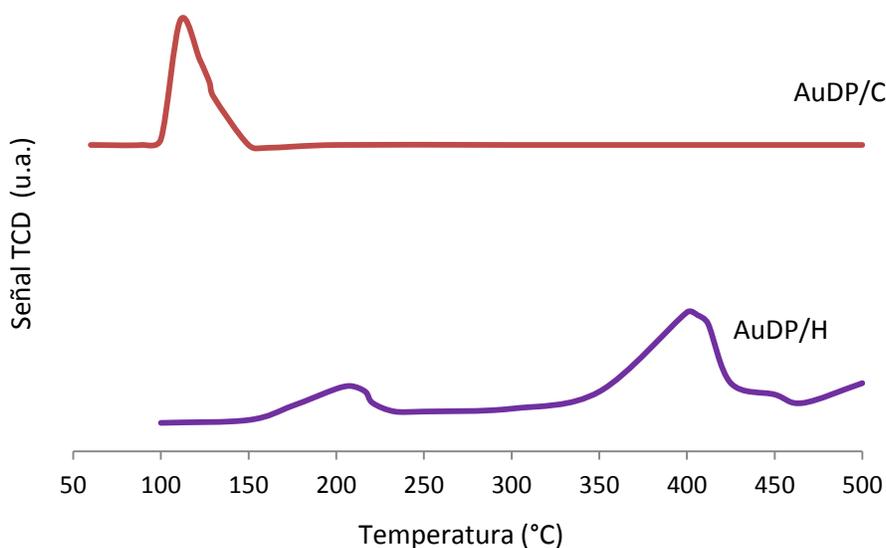


Figura 3.11. TPR de catalizadores de Au sobre óxidos con propiedades redox.

En los difractogramas de rayos X obtenidos no se encontraron picos de difracción correspondientes a cristales de Au para los catalizadores AuDP/C, ni AuNPs/C (ver Figura 3.12.), indicando que el metal está muy disperso, con tamaños de cristal menores que el límite de detección de la técnica de difracción de rayos X. El tamaño de partícula del metal sería menor de 4nm [xix].

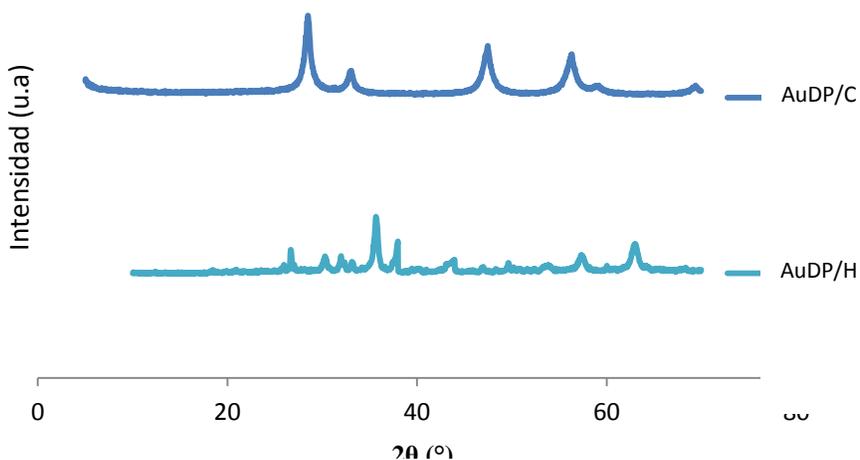


Figura 3.12. XRD de los catalizadores de AuDP/C y AuDP/H.

En cuanto al análisis por TEM no es posible detectar las partículas de Au cuando el soporte utilizado es CeO_2 , debido al nulo contraste entre el soporte y las partículas metálicas. A modo de ejemplo se muestra la microfotografía de AuDP/C (Figura 3.13.a)).

Por el contrario, en las fotografías TEM del catalizador AuDP/H se logran apreciar las nanopartículas de oro y se logra determinar el tamaño promedio de las partículas de este metal noble (Figura 3.13.b)).

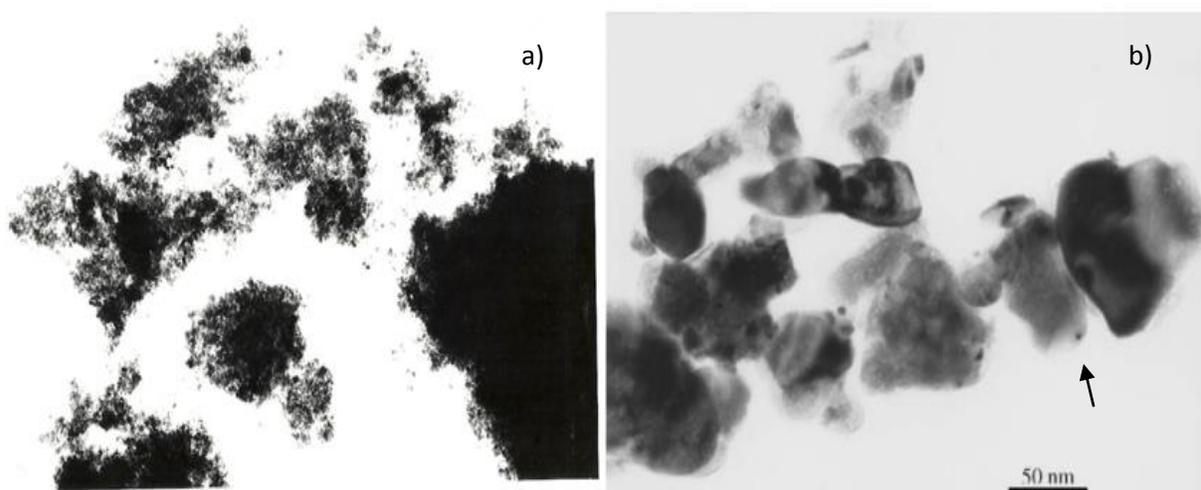


Figura 3.13. Fotografía TEM de los catalizadores **a)** AuDP/C y **b)** AuDP/H.

Es importante marcar que el método de síntesis DP tanto como el denominado de Reducción rápida NPs es exitoso ya que permitió obtener algunos catalizadores con alta carga de oro, manteniendo las dimensiones de las nanopartículas. Por ejemplo en los últimos 2 años, en las publicaciones en el Journal of Catalysis, los catalizadores constituidos por oro soportado no alcanzan cargas superiores al 6,8%.

Tabla 3. 1. Propiedades Físicoquímicas de los catalizadores a base de Au.

Catalizador	% Au	Área BET (m²/g)	Volumen de Poro (mL/g)	Tamaño de Partícula (nm)
AuH/M48	0,7	1021,2	0,34	7,0
AuNPS/M41	18	--	--	> 10
AuDP/C	2	235	0,097	4
AuNps/C	18,2	231	--	4
AuDP/H	1,2	26	--	7,7**

* Estimado a partir de Scherrer.

** [xx].

3.3.2. Caracterización de Catalizadores de Cobre.

3.3.2.a. Catalizadores soportados en inertes tradicionales: CuI/A y CuI/S.

Se estudiaron dos tipos catalizadores en soportes tradicionales, uno soportado sobre alúmina, CuI/A y dos sobre sílice amorfa, CuI/S y CuNPs/S, preparados por impregnación húmeda (descrita en la pág. 67).

Se determinó el contenido metálico mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA) y también el área BET de las muestras, y los resultados se presentan en la Tabla 3.2.

A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 3.14. la isoterma de adsorción-desorción de la muestra CuI/S: se puede observar que es de tipo I, con un lazo de histéresis H1, con las dos ramas con una orientación vertical y de forma paralelas entre sí a lo largo de un amplio rango de P/P°.

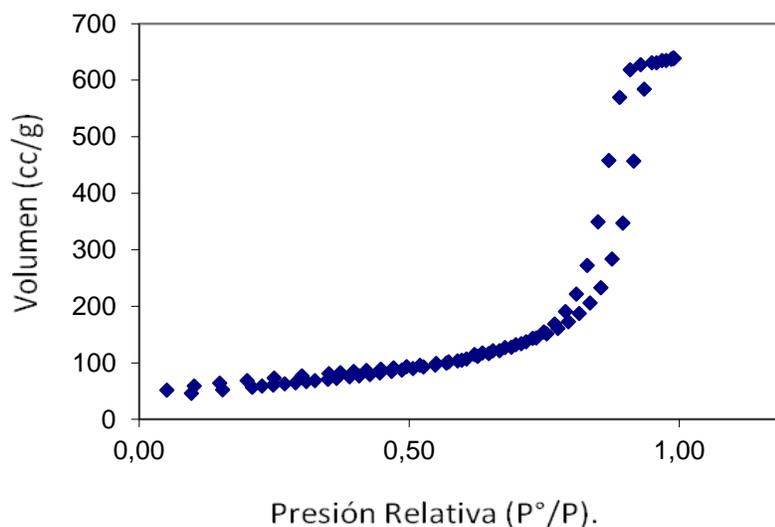


Figura 3. 14. Isotherma de adsorción-desorción de CuI/S.

El estudio TEM realizado para estas muestras presentó la dificultad antes mencionada, del bajo contraste metal-partícula

En el caso de la muestra soportada sobre alúmina no fue posible salvar esta dificultad. Por el contrario, para CuNPs/S se detectaron varios cristales (ver Fig. 3. 15). A partir de esta metodología pudo realizarse un histograma y determinar el tamaño de cristales de cobre soportados sobre sílica, que se reporta en la Tabla 3.2.

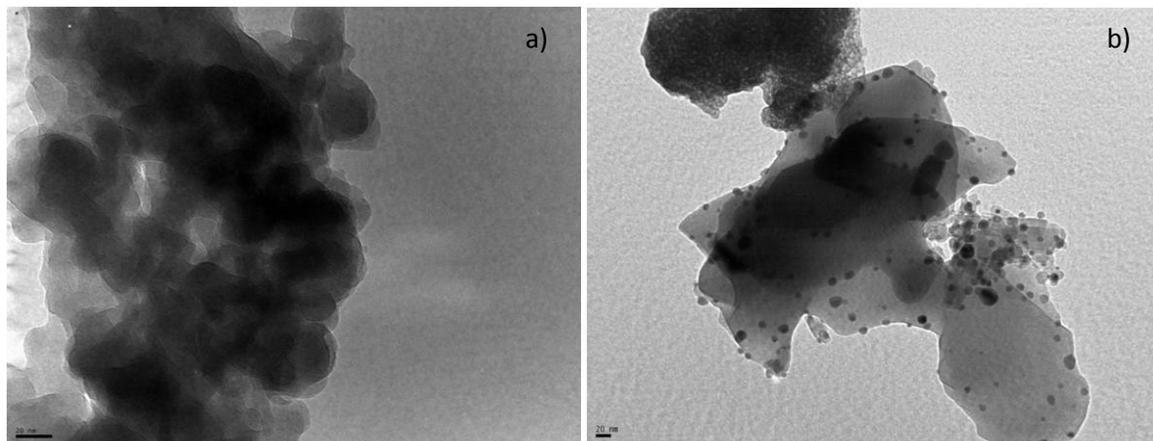


Figura 3.15. TEM de CuNPs/S; **a)** Catalizador sin pretratar, **b)** Catalizador con tratamiento previo para mejorar el contraste en la microscopia.

Los catalizadores fueron examinados mediante XRD para identificar las fases cristalinas presentes (Figura 3. 16). En los dos casos pueden ser observados los picos de difracción correspondientes a la estructura monoclinica de la fase tenorita, CuO, en 35,37 y 38,58 °, indicando la presencia de aglomerados de óxido cúprico. El pico de difracción correspondiente al plano (002) de la tenorita fue seleccionado para determinar el correspondiente tamaño promedio de partícula utilizando la ecuación de Scherrer con la corrección de Warren para el ensanchamiento de línea de base y los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 3.2.

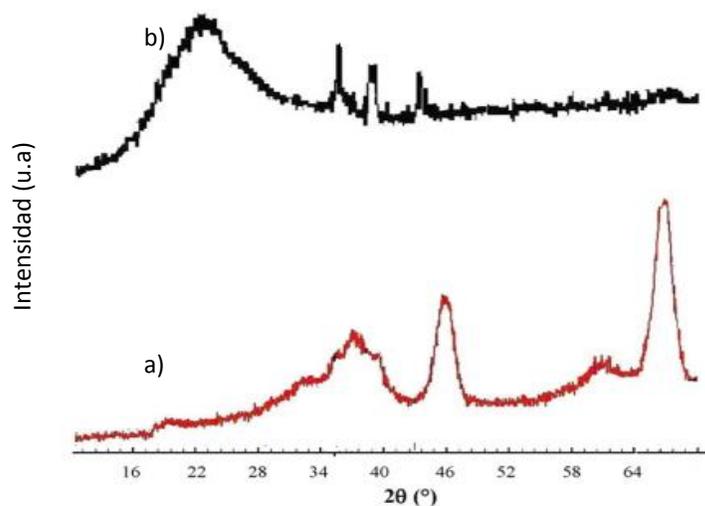


Figura 3.16. Espectro XRD de los catalizadores: **a)** Cu/A y **b)** Cu/S.

Es importante señalar que el equipo donde se realiza la caracterización por XRD no tiene la posibilidad de realizar pretratamiento. Las muestras de cobre presentan patrones de especies oxídicas, que se forman por la mera exposición al aire.

Se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada de los catalizadores, en los cuales se pueden observar diferencias en la temperatura máxima de reducción de las especies de Cu, en la Figura 3.17.

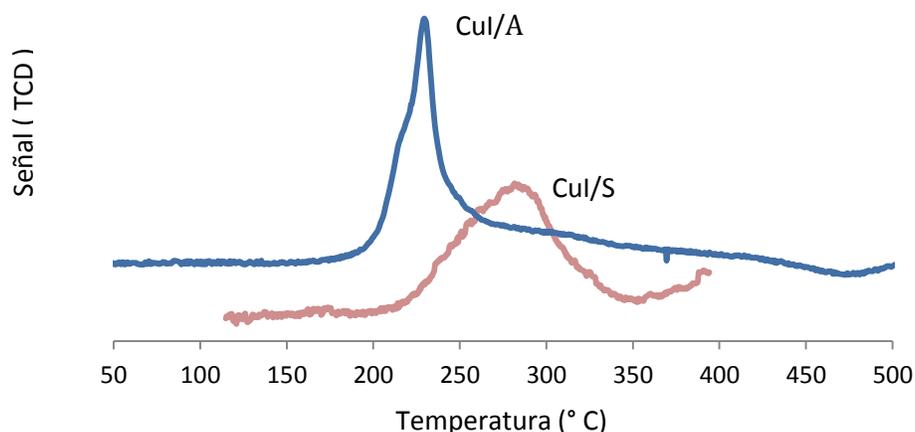


Figura 3.17. TPR de los catalizadores Cu/S y Cu/A.

En cuanto al consumo de H_2 medido, el mismo corresponde a una reducción completa del CuO a Cu^0 .

En el estudio por FTIR de CO , el gas debe ser adsorbido a baja temperatura (77 K). Esto se debe a la pobre interacción del CO con los metales como el cobre. Esta metodología torna muy compleja la implementación de la técnica. De cualquier manera, se obtuvieron los espectros correspondientes al catalizador Cu/A. Esta muestra está constituida por partículas de cobre menores a 10 nm, y en la cual luego de la calcinación sólo se encontró $Cu(II)$ y además se determinó que cuando la muestra se somete a una reducción, la única especie final es el Cu^0 .

En la Figura 3.18, puede observarse que en la muestra calcinada no se detectan bandas intensas, si no que aparece una pequeña en 2150 cm^{-1} que podría adjudicarse a $Cu(II)$. En general se acepta que las especies de $Cu(II)$ no forman

carbonilos estables y aún a baja temperatura la interacción Cu(II) - CO es de tipo electrostático [xxi, xxii]. Luego de una evacuación de la cámara hasta 10^{-6} torr, dicha señal desaparece completamente, hecho que concuerda con la gran labilidad de esta especie. En cuanto al espectro de la muestra reducida, aparece una intensa señal en 2108 cm^{-1} asignada a cobre metálico en pequeñas partículas, que también desaparece por la evacuación de la cámara (ver Figura 3.19).

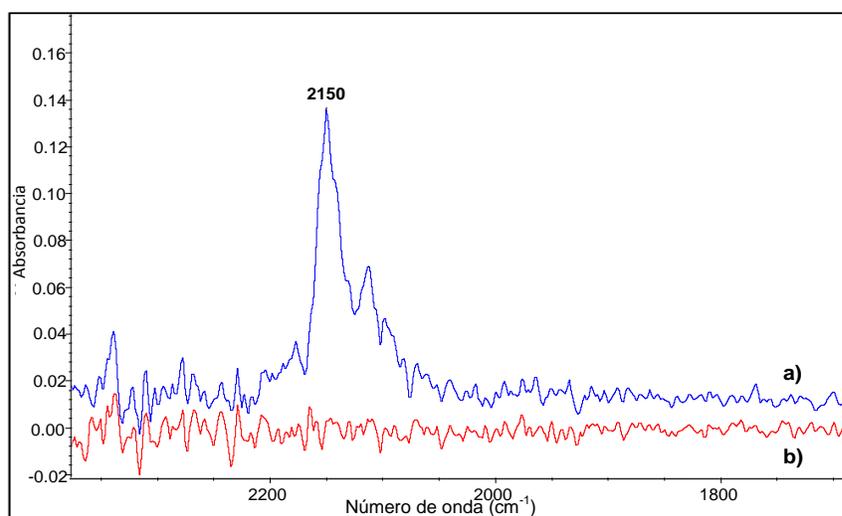


Figura 3.18. Adsorción de CO-FTIR del catalizador Cu/A, muestra calcinada in situ a 300°C . **a)** Muestra con 9 torr de CO; **b)** muestra luego de la evacuación.

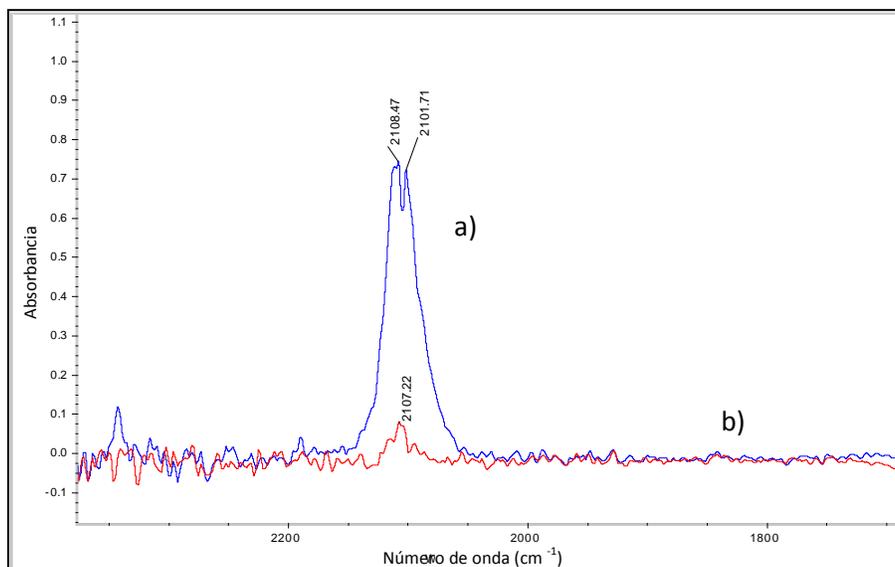


Figura 3.19. Adsorción de CO-FTIR del catalizador CuI/A, muestra reducida in situ a 300°C. **a)** Muestra con 9 torr de CO; **b)** muestra luego de la evacuación.

El espectro de la muestra CuI/S calcinada evidenció una banda poco intensa en 2156 cm⁻¹ (Figura 3.20). El pico a 2156 cm⁻¹ se adjudicó a la interacción CO-H sobre la superficie de los grupos silanoles Si-OH del soporte [xxiii]. Luego de una evacuación de la cámara de análisis hasta 10⁻⁶ torr, la banda desaparece, demostrando que ambas especies de CO, tanto las asociadas al soporte como al cobre son lábiles y que la interacción es débil, este comportamiento coincide con la interacción Cu(II) – CO, reportada para CuI/A.

Analizando el espectro de CuI/S reducido presentado en la Figura 3.21, aparece una señal en 2156 cm⁻¹ asignada al CO sobre los silanoles del soporte, el espectro se presenta con mucho ruido de fondo que no permite la asignación precisa del cobre metálico, esta banda también desaparece completamente por la evacuación de la cámara.

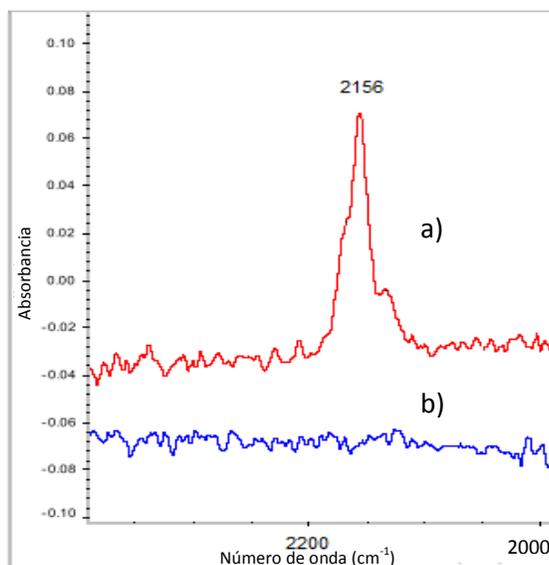


Figura 3.20. Adsorción de CO-FTIR del catalizador CuI/S, muestra calcinada in situ a 300°C. **a)** Muestra con 9 torr de CO; **b)** muestra luego de la evacuación.

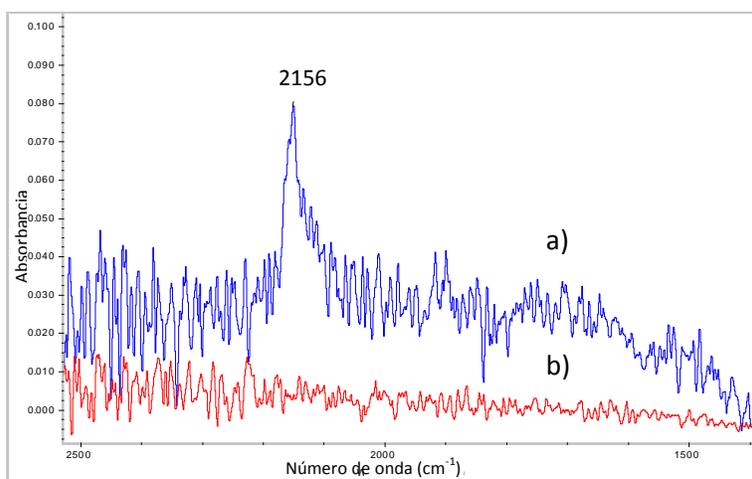


Figura 3.21. Adsorción de CO-FTIR del catalizador CuI/S, muestra reducida in situ a 300°C. **a)** Muestra con 9 torr de CO; **b)** muestra luego de la evacuación.

3.3.2.b. Catalizadores soportados en inertes mesoporosos: CuHx/M48, CuIx/M48 y CuNps/M41.

En la serie preparada vía síntesis hidrotermal se obtuvieron 3 muestras con contenidos de cobre de 2, 4 y 8%, determinado por EAA. Todas ellas presentaron

áreas específicas elevadas, en el rango 400-1000 m²/g (ver Tabla 3. 2.). Cabe aclarar que cuando se intentó incorporar una concentración de cobre mayor a un 8-10% mediante el empleo de este método de síntesis, se produjo un colapso de la estructura mesoporosa. Este resultado indica que los catalizadores obtenidos por vía hidrotermal presentan una carga relativamente baja de metal. Esto es una importante desventaja, dado que el cobre es mucho menos activo que otros metales como el Pt y en principio deberían obtenerse formulaciones con altos contenidos de cobre. En la Figura 3.22. se pueden observar los espectros FTIR de la muestra CuH8/M48, con y sin tratamiento de calcinación; con este espectro se pudo identificar que durante el tratamiento de calcinación, se lograron eliminar los restos orgánicos correspondientes al surfactante utilizado como direccionador de estructura y los restos orgánicos provenientes del precursor de cobre, este aspecto fue confirmado también para todos los catalizadores soportados en los materiales mesoporosos.

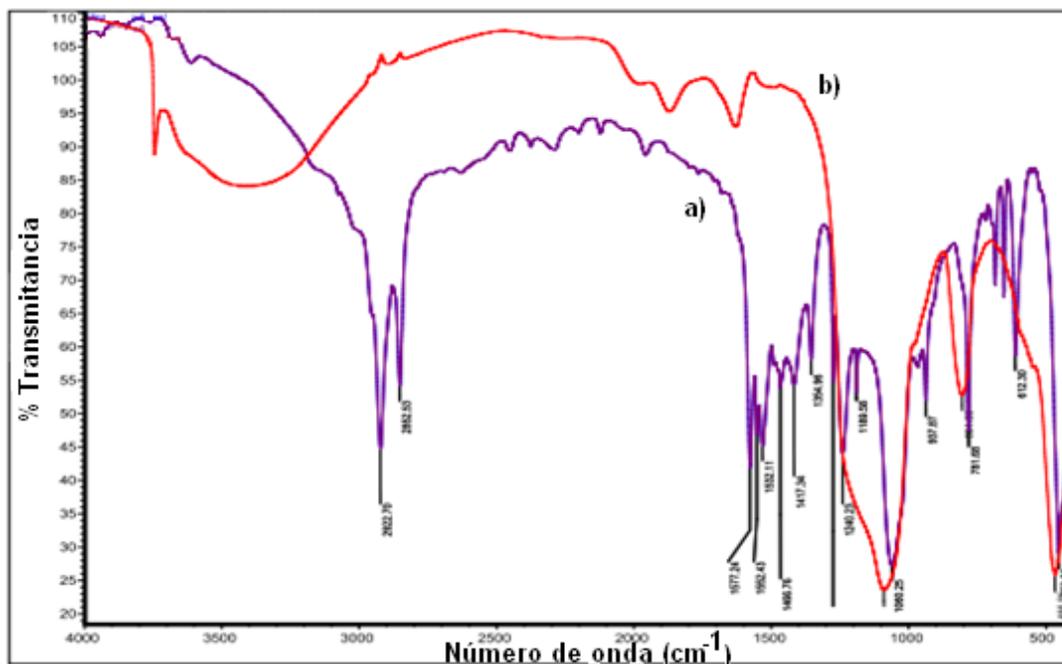


Figura 3.22. Espectro FTIR de CuH8/M48 a) sin calcinar b) con previo tratamiento de calcinación.

Los patrones XRD (Figura 3.23) presentaron en todos los casos un pico de difracción correspondiente al plano (211) de MCM-48. Este pico, el más intenso, para el soporte libre de cobre, está acompañado por picos de menor intensidad, a ángulos de reflexión mayores (planos 220, 321, 420, 432, etc). Estos picos se deforman o desaparecen en los difractogramas de CuH2/M48, CuH4/M48 y CuH8/M48. Esta pérdida indicaría que las especies de cobre fueron incorporadas en la misma pared de MCM-48 o que dichas especies se encuentran soportadas con una alta interacción con el óxido mesoporoso. Esto muestra que es efectiva la incorporación del metal en MCM-48.

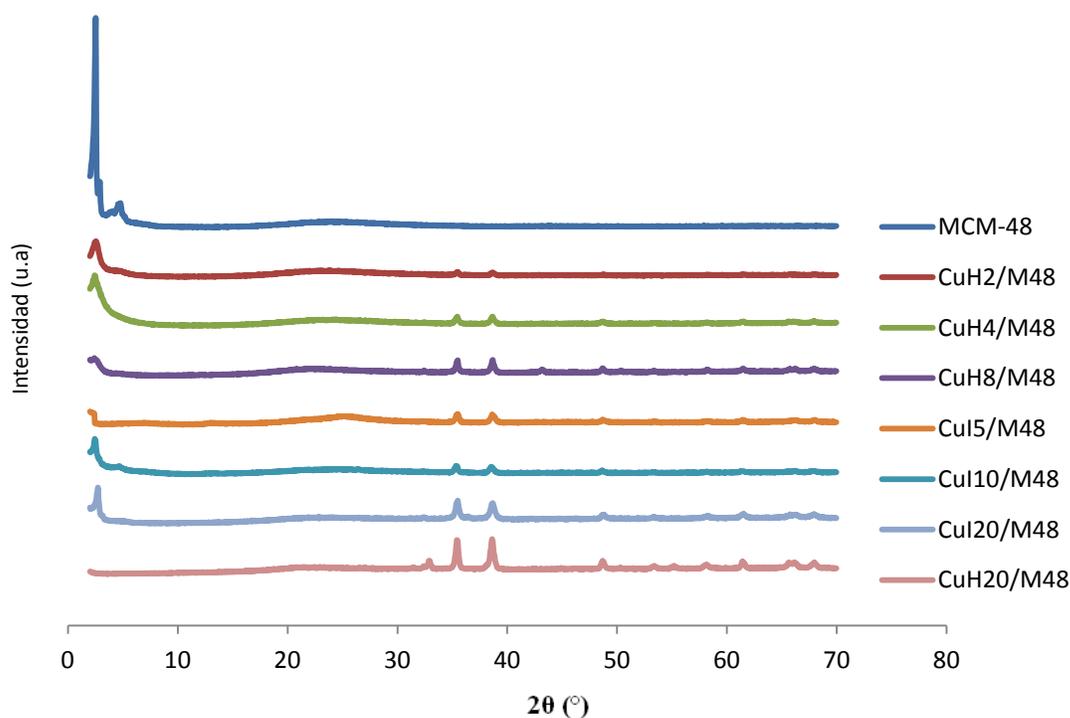


Figura 3.23. XRD de algunos de los catalizadores CuHx/M48 y CuIx/M48.

Además se destacaron picos a altos ángulos correspondientes a otra fase: CuO. Los tamaños de los cristales del óxido cúprico fueron, en todos los casos, mayores que 20 nm (de acuerdo a lo calculado por Scherrer). Teniendo en cuenta que el tamaño de poro determinado a partir de medidas de isotermas de N₂ fue menor a 4 nm, se dedujo que las partículas de óxido de cobre de esta fase están ubicadas sobre la superficie externa del sólido y no dentro de los mesoporos [xxiv]. Para la muestra más cargada obtenida por método hidrotérmal, CuH8/M48 se detectó también la presencia de difracciones correspondientes a Cu₂O. Este resultado indicó que el soporte MCM-48 fue capaz de estabilizar especies de cobre (I). Dichas especies no fueron detectadas en catalizadores de cobre soportados sobre

óxidos no mesoporosos como la sílica, la alúmina o la ceria. Como veremos más adelante, este resultado fue corroborado mediante FTIR de CO adsorbido y TPR. En la Figura 3.24 se presentan las fotografías de dos de los catalizadores de cobre en soportes mesoporosos. En la fotografía 3.24.a) se puede diferenciar claramente la presencia de mesocanales del CuH₂/M48, aunque debido a la baja carga metálica de este catalizador no se observan partículas de cobre en esta imagen en particular; en contraposición, en la Figura 3.24.b) se presenta la imagen del catalizador CuNPs/M41, con elevada carga metálica lo cual queda reflejado mediante la observación microscópica.

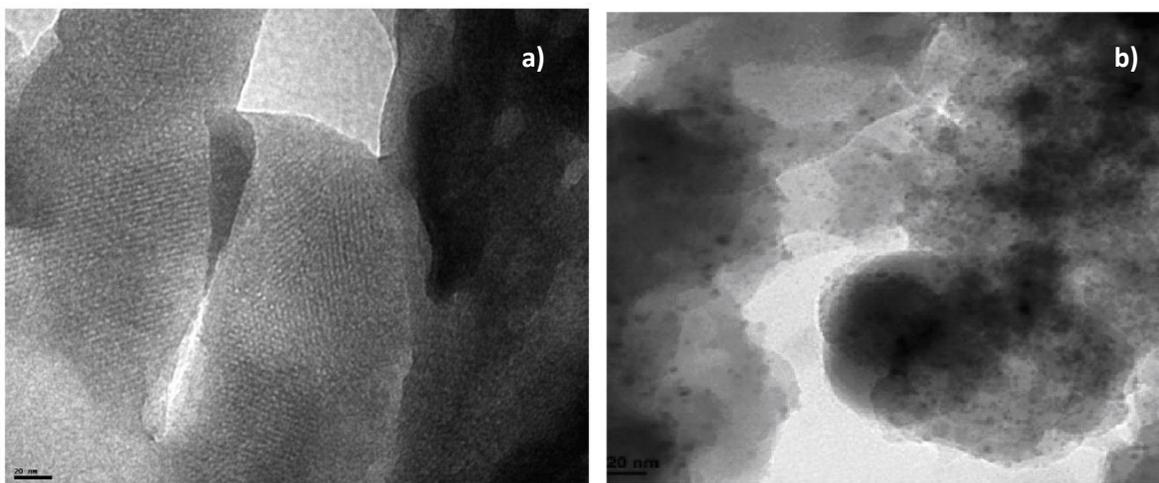


Figura 3.24. Fotografía TEM de **a)** CuH₂/M48 y **b)** CuNPs/M41.

Concluyendo, mediante la vía hidrotérmica no puede introducirse más que un 8% de cobre sin destruir la red mesoporosa. Por otro lado, la caracterización mediante DRX mostró que los catalizadores Cu/MCM-48 preparados por síntesis hidrotérmica están conformados por varias fases de cobre: partículas de CuO, Cu₂O, y cobre incorporado en MCM-48.

Pasemos ahora a comentar los resultados de la caracterización de los catalizadores preparados por impregnación del precursor del soporte MCM-48 (sin la eliminación del surfactante) con soluciones de $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$. La principal ventaja respecto de la síntesis hidrotérmal radica en que se obtuvieron catalizadores con una mayor carga de cobre (1-20%). Se especula que el complejo de cobre presenta afinidad por el direccionador orgánico, y que en forma práctica existe una solubilidad del acetilacetato en la fase orgánica de MCM-48. Esto permite desarrollar una dispersión de una concentración relativamente alta del metal en MCM-48. Este resultado es destacado, ya que muestra que para elevar la concentración de cobre fijado no es conveniente calcinar los precursores de los materiales mesoporosos.

También para esta serie fueron detectadas varias fases de cobre mediante XRD: cristales de CuO y en el catalizador Cu120/M48 partículas de Cu_2O (ver Figura 3.25), además del cobre insertado en la red mesoporosa (ya que se detecta la deformación de los picos de XRD de bajo ángulo).

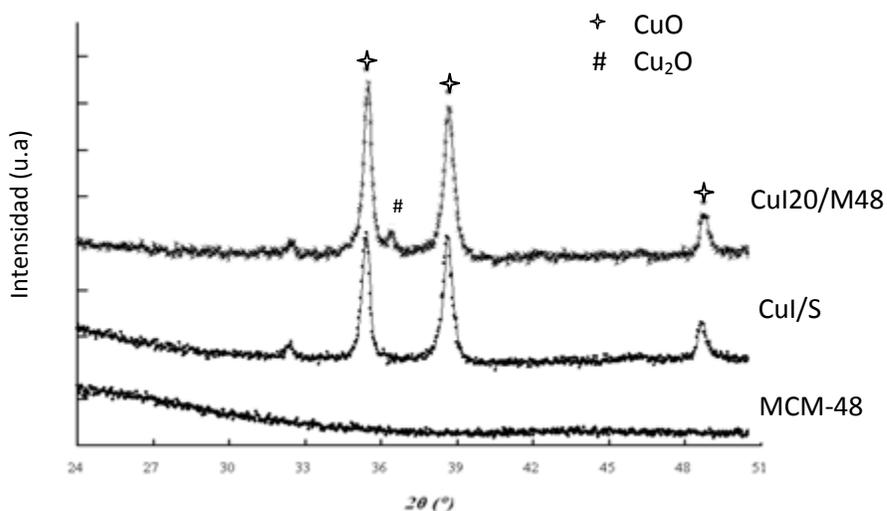


Figura 3.25. XRD a altos ángulos de CuI20/M48, CuI/S, MCM-48.

Los perfiles TPR de estas muestras aparecen en la Figura 3.26.

Además en la Tabla 3.2 se presentan los resultados correspondientes al consumo específico de hidrógeno medido durante las experiencias TPR, expresado en moles de H₂ por mol de cobre. Si la reducción correspondiese a la reacción $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$, la relación sería la unidad. La mayoría de los valores medidos fueron inferiores a 1. Esto se relacionaría con la presencia de Cu(I) para el cual el consumo teórico es de 0,5.

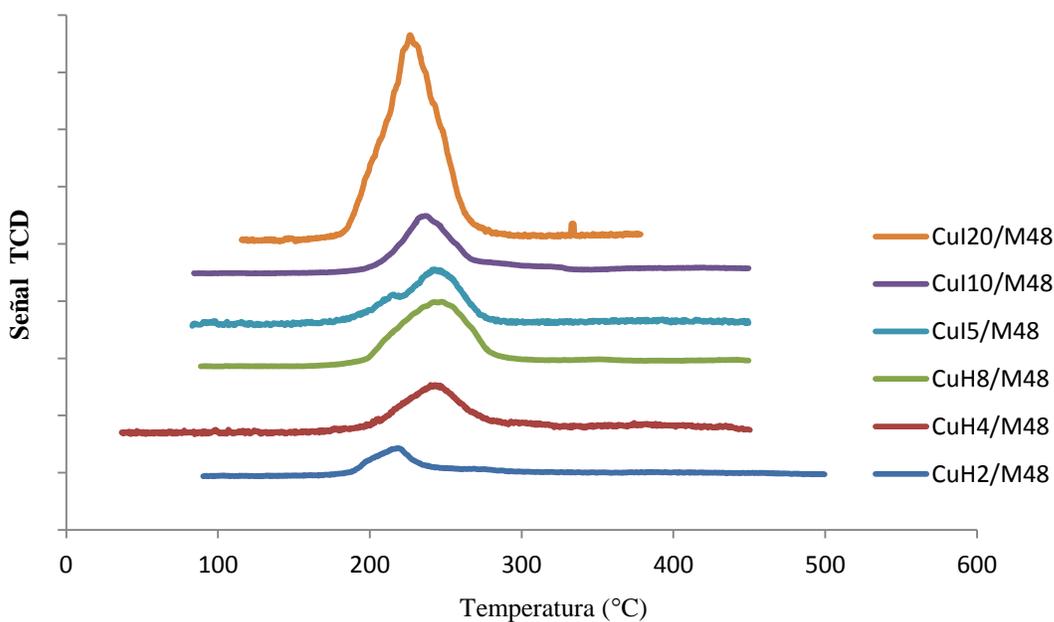


Figura 3.26. TPR de catalizadores Cu/MCM-48.

El análisis por TEM resultó muy complicado dadas las características de bajo contraste, si bien pudieron superarse con el pretratamiento propuesto (ver pág. 89). La gran área del soporte, que diluye la concentración de las partículas a observar, representa una gran desventaja.

En general se observa la estructura de los mesoporos del soporte y sólo en algunas micrografías se detectan partículas de cobre. Por lo tanto no es posible elaborar un histograma en todos los casos, que permita la determinación confiable de un tamaño de partícula promedio. A modo de ejemplo, en la Figura 3.27. se presenta una micrografía de la muestra CuH20/M48.

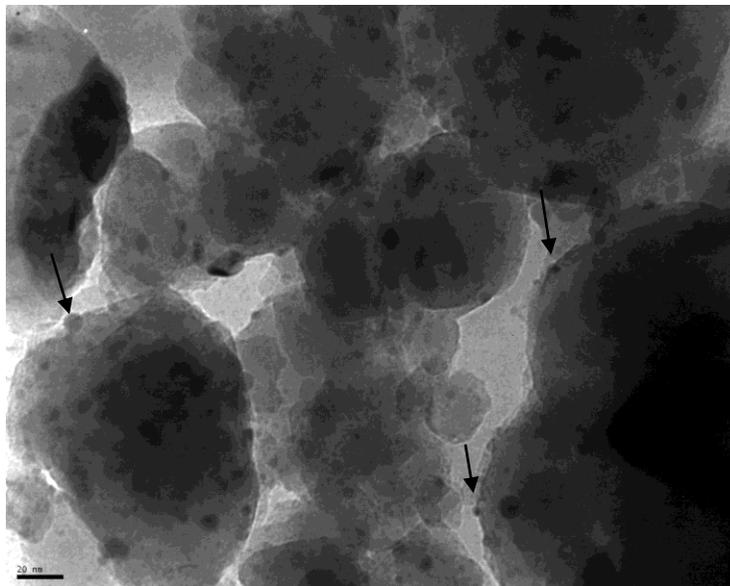


Figura 3.27. Fotografía TEM de CuH20/M48.

Para profundizar la caracterización de los catalizadores Cu/MCM-48, fundamentalmente en lo concerniente a la identificación de especies presentes de Cu(I) y Cu(II), se realizó un estudio por FTIR de CO adsorbido a baja temperatura (77 K), similar al llevado a cabo para los catalizadores de cobre soportados sobre alúmina y óxido de silicio. Sin embargo, a priori, se cuenta con la dificultad de caracterizar un sistema con un área superficial de magnitud superior que para los casos de soporte clásicos como alúmina y silicio. Esto disminuye enormemente la precisión de la caracterización. Por otra parte la presencia de grupos silanoles, con señales FTIR en frecuencias cercanas a los de los carbonilos de cobre añade otra gran desventaja al empleo de la presente técnica.

Luego de una reducción a alta temperatura de las muestras, los espectros presentaron una banda a 2156 cm^{-1} que se adjudicó, tal como se mencionó anteriormente para Cu/S, a la interacción CO-H sobre la superficie de los grupos

silanoles Si-OH del soporte (ver Figura 3.28.). Además los espectros de las muestras reducidas presentaron bandas a 2122-2127 cm^{-1} correspondientes al CO adsorbido principalmente sobre el cobre metálico [xxv]. Es interesante observar que existió un corrimiento del máximo de la banda de CO adsorbido sobre especies de cobre metálico en MCM-48 cuando se compara con la frecuencia correspondiente a Cu/A (2108 cm^{-1}). Esto puede adjudicarse a la presencia de especies de Cu(I) presentes en el óxido mesoporoso. La asignación de la banda a la especie cuprosa se realizó teniendo en cuenta que la interacción Cu(I)-CO es relativamente fuerte (debido a la baja carga y la alta densidad de electrones d del ion cuproso). Estas especies cuprosas son resistentes a la evacuación de la cámara de análisis [xxvi]. Se observa en la Figura 3.29. que persisten luego de la evacuación de la cámara a 10^{-6} torr, lo que confirmaría la presencia de especies Cu(I). Cabe aclarar que la disminución de la intensidad de la banda, se debe a que la interacción CO-cobre metálico es lábil y no resiste la evacuación. La banda asignada a los silanoles sí desapareció completamente (ver Figura 3.29).

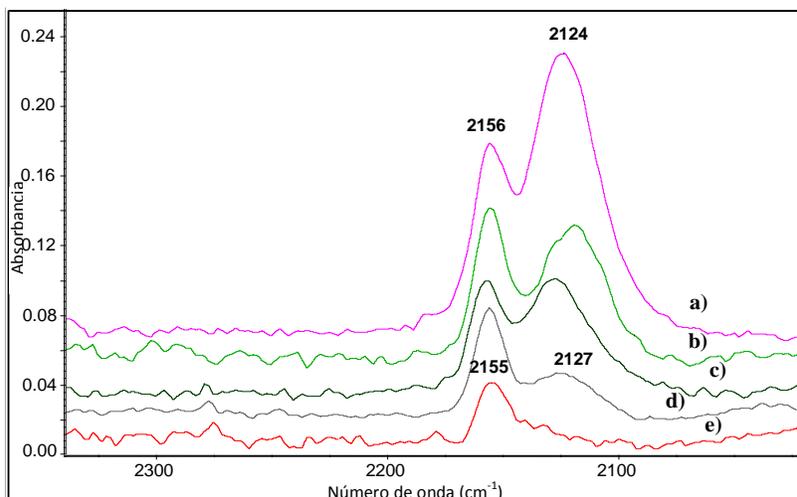


Figura 3.28. Adsorción de CO-FTIR de los catalizadores con una reducción in situ a 300°

C en H₂: **a)** CuI5/M48, **b)** CuH8/M48, **c)** CuI10/M48, **d)** CuH4/M48, **e)** CuH2/M48.

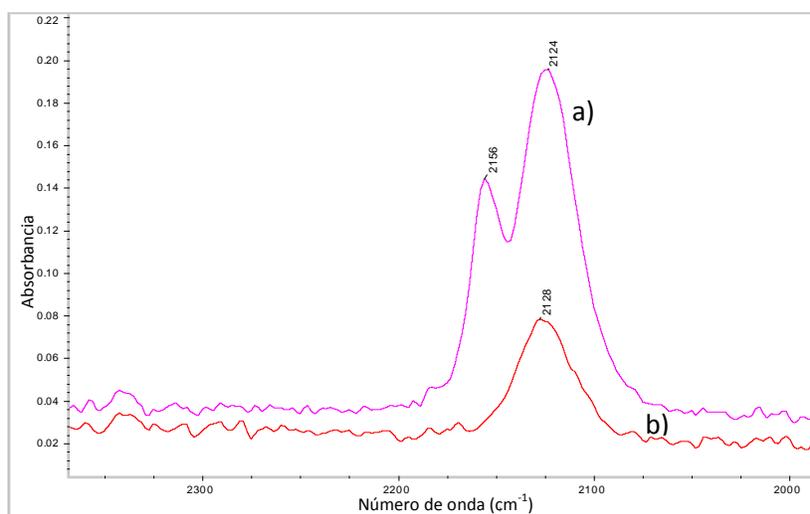


Figura 3.29. Adsorción de CO-FTIR del catalizador CuI5/M48 con una reducción in situ a

300° C en H₂: **a)** Muestra con 9 torr de CO, vs **b)** luego de la evacuación.

La Figura 3.30 muestra los espectros de los catalizadores Cu/MCM-48 calcinados. Se encontró una banda en 2133-2130 cm⁻¹ que se asignó a CO sobre Cu(II) y la correspondiente a los silanoles, basándose en los resultados de la caracterización de la muestra Cu/S calcinada. La presencia de CuO en catalizadores Cu/MCM-48

da origen a bandas debidas a CO-Cu(II); estas especies cúpricas no resisten la evacuación de la cámara de análisis, este hecho se relacionaría con la baja estabilidad del carbonilo de la especie cúprica (ver Figura 3.31 y 3.32). Por otra parte hay que destacar que sobre los catalizadores Cu/MCM-48 calcinados se podría observar la banda asignada a la presencia de carbonilos asociados a Cu(I). Esta conclusión se basa primordialmente en el hecho de que una señal debil persiste en las muestras evacuadas. Así, las especies cuprosas y las correspondientes bandas podrían detectarse luego de la evacuación. Este resultado se vinculará más adelante con los resultados de reacción.

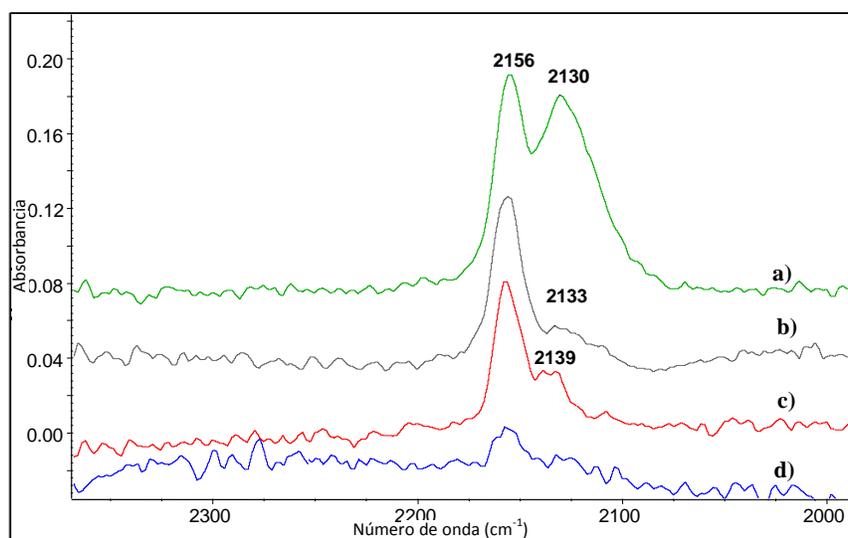


Figura 3.30. Adsorción de CO-FTIR de los catalizadores calcinados in situ a 300 °C:

a) CuI5/M48, **b)** CuH8/M48, **c)** CuI10/M48, **d)** CuH2/M48.

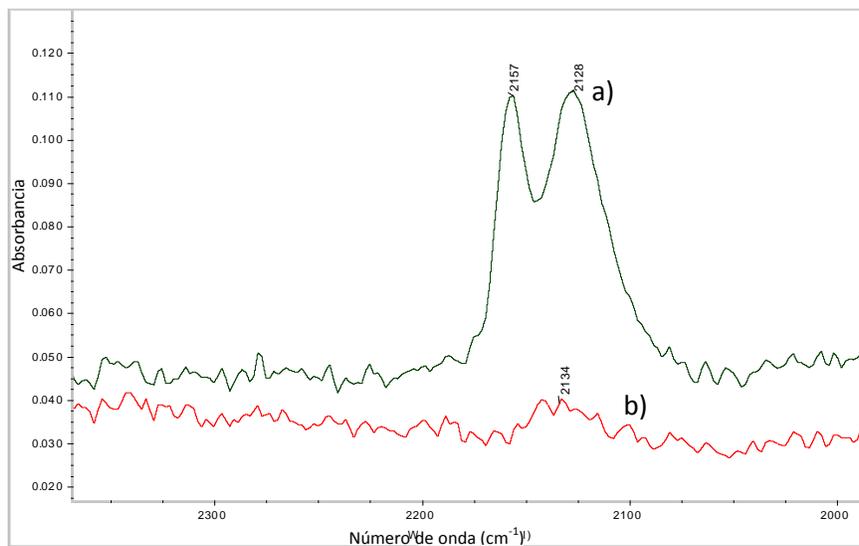


Figura 3.31. Adsorción de CO-FTIR del catalizador Cu5/M48 calcinado in situ a 300° C:

a) muestra con 9 torr de CO; **b)** luego de la evacuación.

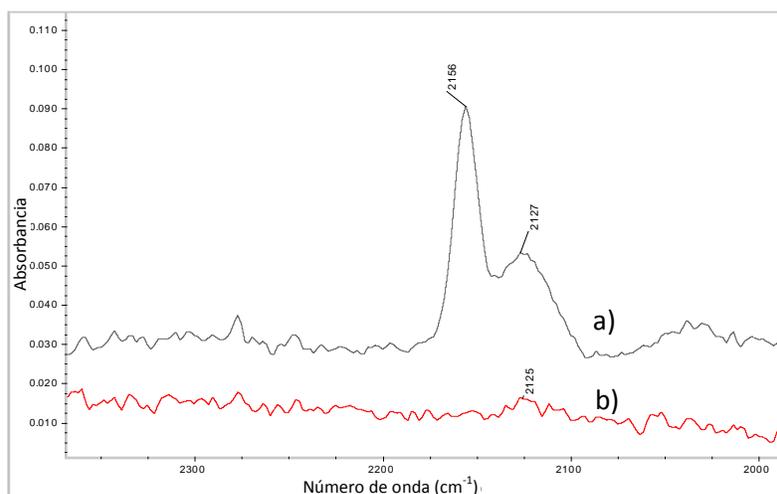


Figura 3.32. Adsorción de CO-FTIR de CuH8/M48 calcinado in situ a 300 °C:

a) muestra con 9 torr de CO; **b)** luego de la evacuación.

En forma general, puede decirse que la adsorción de CO sobre Cu/MCM-48, indicó que todos estos catalizadores poseen especies de Cu(I), característica que los diferencia de otros catalizadores de cobre soportados sobre sílice o alúmina.

Este resultado obtenido por FTIR se ve confirmado por la caracterización mediante TPR en la mayoría de los casos. Como ya se ha comentado, el consumo de H₂ detectado mediante esta técnica es relativamente bajo, indicando la presencia de especies de cobre en estado de oxidación diferente al (II).

Fue difícil establecer una correlación entre la concentración de Cu(I) y el método de preparación o la concentración total de este metal. Puede especularse que en el empleo de esta técnica es difícil mantener condiciones de isothermicidad durante las medidas de FTIR y por lo tanto es difícil alcanzar condiciones donde la concentración de los carbonilos y su estabilidad, ambas extremadamente dependientes de la temperatura, puedan ser controladas para desarrollar un análisis cuantitativo con exactitud, por lo que los resultados obtenidos con esta técnica fueron cualitativos.

Tabla 3.2. Propiedades Fisicoquímicas de los catalizadores de cobre.

Catalizador	% Cu	Área BET (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	Tamaño de Partícula (nm)	TPR H ₂ /Cu o Fe
<i>Inertes</i>					
<i>Tradicionales</i>					
CuI/A	2,8	174	8,3	6,2	1,1
CuI/S	8,1	233	1,5	18,5 ^(a) 19,7 ^(b)	0,98
CuNps/S	12	210	--	18,5 ^(b)	--
<i>Inertes Mesoporosos</i>					
CuH2/M48	2,5	942	3,8	34,4 ^(a)	0,60

CuH4/M48	3,8	1047	3,95	20,1 ^(a)	0,64
CuH5/M48	4,7	103	9,2	32,1 ^(a) 33,2 ^(b)	0,81
CuH8/M48	7,2	423	3,8	45,7 ^(a)	0,43
CuH20/M48	17,0	56	--	24,2 ^(a)	0,98
CuI1/M48	0,5	1010	3,7	--	--
CuI5/M48	4,1	1004	3,8	23,1 ^(a)	0,49
CuI10/M48	9,1	1119	3,8	25,0 ^(a)	0,52
				26,2 ^(b)	
CuI20/M48	19,1	728	2,0	24,4 ^(a)	0,70
				25,1 ^(b)	
CuNPs/M41	21	810	--	3,8 ^(b)	--
	<i>Propiedades Redox</i>				
CuI/H	4,4	26	--	21,3 ^(a)	2,2
CuI/C	3,8	234	--	4 ^(c)	1,8
CuNps/C	18	240	3,74	3,1 ^(b)	--

^(a) Determinado XRD, a través de la ecuación de Scherrer.

^(b) Medido por TEM.

^(c) Inferior al límite de detección de XRD.

El estudio XAS de catalizadores a base de cobre se llevó a cabo para analizar las especies de Cu presentes en los catalizadores, se seleccionaron catalizadores con altas cargas de cobre, con la preservación de las características de los soportes mesoporosos MCM-48 y MCM-41; esta selección de las muestras CuI20/M48 y

CuNPs/M41 para realizar un estudio por espectroscopía de absorción de rayos X, XAS, se debió a que el refinamiento EXAFS requiere una buena señal, lo que se corresponde con un salto significativo que se encuentra directamente ligado a la carga metálica para obtener datos de buena calidad.

Los espectros XANES de los catalizadores se presentan en la Figura 3.33, junto con los espectros de Cu_2O y CuO , utilizados como patrones. La principal diferencia entre Cu_2O y CuO es el característico pre-borde de Cu_2O a aproximadamente 8980 eV, que ha sido asignado a la transición 1s-4p de Cu(I). Los espectros XANES de los catalizadores sugieren que las especies principales de Cu en ambas muestras están mayormente compuestas de CuO , lo que no significa que no se encuentren presentes especies Cu_2O en menor proporción, la presencia de estas especies que sí han sido evidenciadas por otras técnicas como XRD, CO-FTIR y TPR.

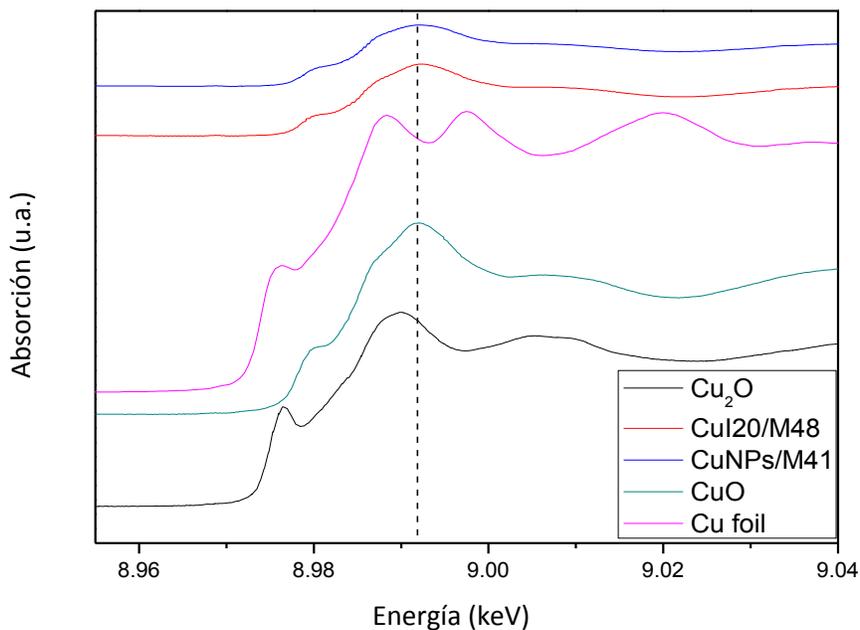


Figura 3.33. Espectro XANES para varios catalizadores de Cu: CuI₂₀/M48 y CuNPs/M41, y patrones Cu₂O, CuO y Cu foil.

Para lograr entender mejor la especiación de cobre en los catalizadores, se analizaron los espectros EXAFS de los mismos. La distancia de enlace y el número de coordinación de las diferentes capas están resumidas en la Tabla 3.3. Las distancias de enlace de CuI₂₀/M48 y CuNPs/M41 fueron prácticamente iguales para cada esfera de coordinación, mientras que todos los números de coordinación de CuI₂₀/M48 parecen ser ligeramente mayores que los de la muestra CuNPs/M41. Esto podría implicar que el tamaño de la partícula de los óxidos de cobre en CuI₂₀/M48 fue superior que el tamaño de la muestra CuNPs/M41, este resultado concuerda con lo observado en los estudios TEM (ver Tabla 3.2.).

Tabla 3. 3. Parámetros EXAFS en el borde K del Cu.

Muestra	Distancias	R (Å)	NC	σ^2 (Å ²)
CuI20/M48	Cu-O	1,94(±0,02)	3,35(±0,45)	0,005
		2,80(±0,32)	1,40(±0,6)	
	Cu-Cu	2,95(±0,08)	1,6(±0,6)	0,014
CuNPs/M41	Cu-O	1,95(±0,01)	3,30(±0,12)	0,001
		2,79(±0,22)	1,25(±0,45)	
	Cu-Cu	2,98(±0,10)	1,5(±0,4)	0,004

A modo de conclusión para estos catalizadores de cobre preparados sobre soportes MCMs se propuso el siguiente modelo de catalizador, el cual queda representado en la Figura 3.34:

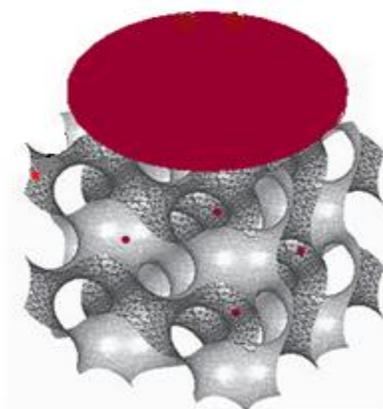


Figura 3.34. Representación del modelo de catalizador Cu/MCM-48 reducido, que muestra las diferentes especies de Cu.

Según este esquema, existen diferentes especies de Cu cuando éste se soporta sobre los materiales mesoporosos MCM-41 y MCM-48: en estos se encuentran cristales de Cu soportados en la superficie del óxido mesoporoso, que son

relativamente voluminosos y especies de Cu que interaccionan con la red mesoporosa, que según los resultados de la caracterización originarían la deformación de los picos de bajo ángulo en los XRD y la disminución del tamaño de poro.

Como conclusión parcial se puede inferir que cuando se realizan preparaciones sobre los soportes mesoporosos empleando metales nobles como el oro y la plata, no se logran obtener catalizadores con elevadas cargas metálicas y con tamaños nanométricos estables ya que las partículas sinterizan rápidamente.

En el caso particular del soporte MCM-41 la incapacidad de sostener las elevadas áreas superficiales, se debe probablemente a la incapacidad de este soporte de dispersar el metal, debido a la estructura unidireccional de sus canales, en comparación con la MCM-48, en el que gracias a su estructura tridimensional y tortuosidad, se logran elevadas cargas de cobre y se preserva la estructura mesoporosa. Cabe destacar que resultó difícil lograr una caracterización química de la superficie de los catalizadores.

El método de síntesis de impregnación húmeda de la MCM-48, sin la eliminación del direccionador orgánico, fue el método de síntesis que permitió obtener catalizadores a base de cobre con cargas elevadas de alrededor de un 20%; el objetivo también fue alcanzado mediante la reducción rápida de sales de cobre sobre la MCM-41, este método de preparación fue el único que consiguió obtener catalizadores con propiedades texturales promisorias empleando el soporte con canales unidireccionales.

3.3.2.c. Catalizadores soportados en óxidos con propiedades Redox: CuI/H, CuI/C y CuNPs/C.

El perfil de reducción de los catalizadores a base de cobre CuI/H y CuI/C, se exponen en la Figura 3.35, donde se puede observar que estos catalizadores muestran un consumo máximo desplazado hacia menores temperaturas, en comparación con los respectivos soportes ceria y hematita. Este fenómeno indica que sobre estos materiales, el cobre actúa como un promotor para facilitar la reducción de las especies oxídicas del soporte y que en particular la ceria es el material que mas desplaza esa reducción.

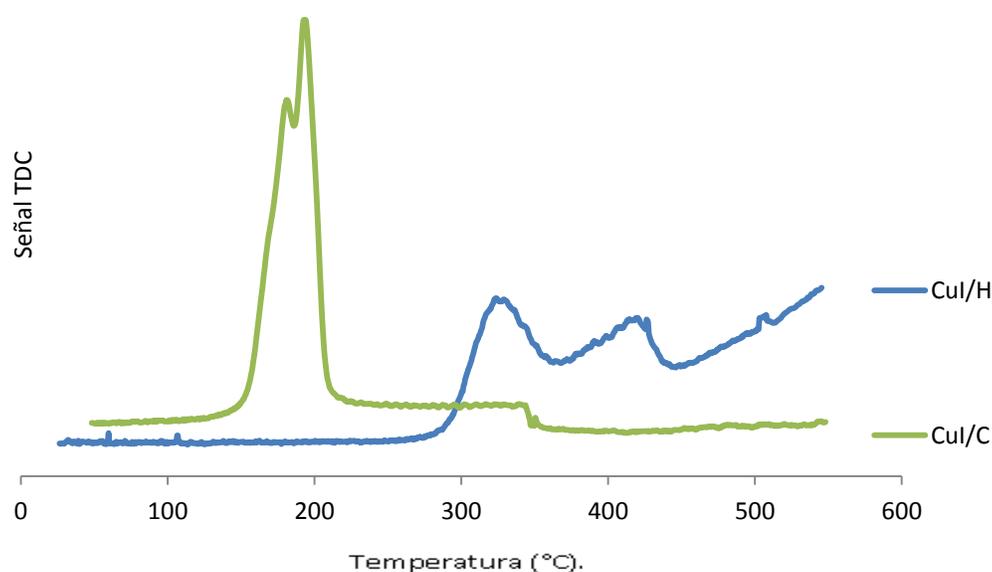


Figura 3.35. TPR de CuI/C y CuI/H.

El consumo de hidrógeno de cobre soportado sobre óxidos reducibles, ceria, y hematita, fue relativamente alto. El consumo específico (moles de H_2 por mol de cobre) fue en estos casos mayor a la unidad, indicando que otras especies además de las de cobre están siendo reducidas (ver Tabla 3.2). Dichas especies

serían Ce^{4+} , Fe^{3+} que participan en el proceso de reducción a temperaturas inferiores a los observados para los soportes puros [xxvii].

Además, se determinó que para los soportes con propiedades redox, la temperatura de reducción de las especies de cobre se desplaza a valores más bajos, en comparación con las especies soportadas en óxidos inertes.

En resumen, a partir de los resultados de TPR se podría concluir que el óxido de cerio y el de hierro utilizados como soportes en particular logran mejorar la reducibilidad de las especies de cobre depositadas. Siendo las reacciones de interés para este estudio de naturaleza redox, puede avizorarse que los catalizadores soportados sobre ceria y hematita desarrollen peculiares aspectos catalíticos.

Mediante TEM se pudieron observar las nanopartículas de cobre del catalizador Cu/H, tal como se muestra en la Figura 3.36. Cabe destacar nuevamente que sobre el soporte CeO_2 , fue muy difícil lograr la visualización de las partículas metálicas por el bajo contraste.

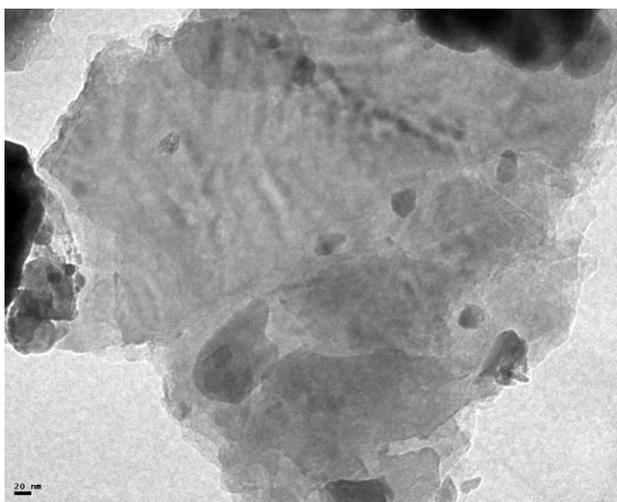


Figura 3.36. TEM de Cu/H.

Finalmente, el difractograma de XRD del catalizador Cu/C se muestra en la Figura 3.37. Se pueden observar claramente los picos característicos de la estructura tipo fluorita de CeO_2 . Para la carga de 3,8 % Cu no se detecta la presencia de CuO cristalino (bulk). De acuerdo a lo reportado en literatura [^{xxviii}, ^{xxix}, ^{xxx}], las especies de cobre se dispersan altamente sobre el óxido de cerio. De acuerdo a Hu y col. [^{xx}], el CuO cristalino no es observable hasta cargas superiores de 4,9% de Cu sobre un óxido de cerio de $58 \text{ m}^2/\text{g}$, por lo tanto no es esperable que se observe CuO cristalino en el catalizador de Cu/C, pues en el presente trabajo la ceria posee un área de $240 \text{ m}^2/\text{g}$.

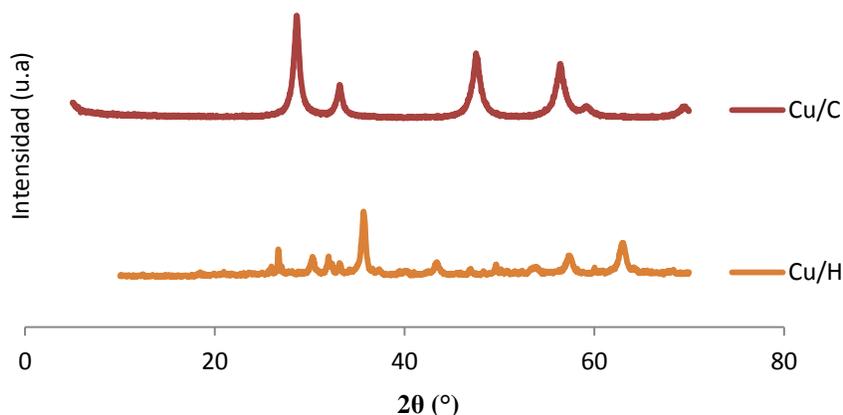


Figura 3.37. XRD de catalizadores Cu/C y Cu/H.

3.3.3. Caracterización de Catalizadores de Platino: Pt/S, Pt/C.

Estas muestras se emplean en general para efectuar comparaciones al evaluar catalíticamente las muestras de oro y cobre.

La caracterización se realizó con el objetivo de determinar el tamaño de partícula del platino.

En la caracterización por XRD (Figura 3.38) se observó para ambos catalizadores de Pt, la presencia de los picos característicos de los respectivos soportes. En el caso del catalizador Pt/S se observa un pico en $39,69^\circ$ que indica la presencia de cristales de Pt. En Pt/C no se observaron difracciones propias del platino, con lo cual podríamos inferir que se obtuvieron partículas de tamaños nanométricos inferiores al límite de detección de la técnica y bien dispersas sobre la superficie de la ceria.

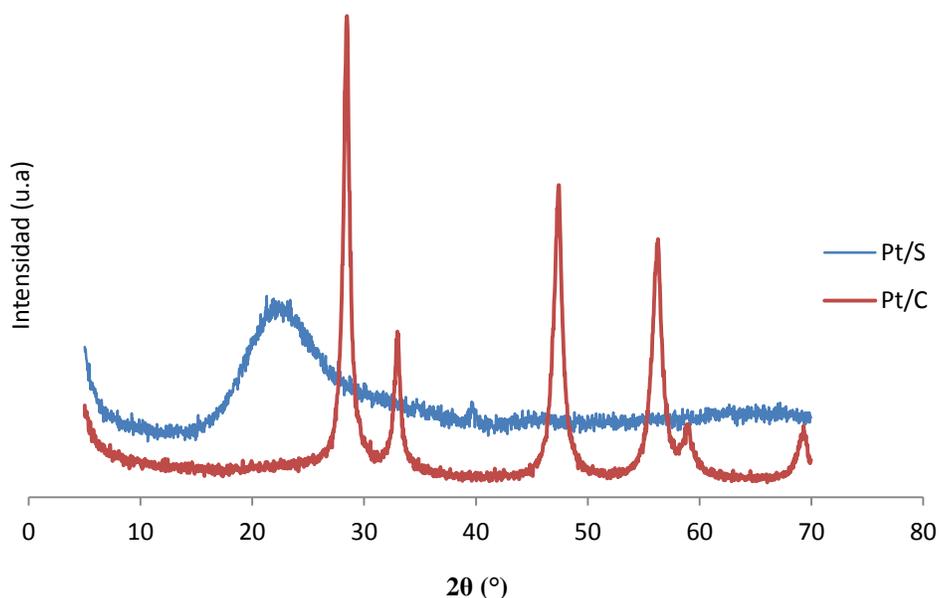


Figura 3.38. XRD de los catalizadores a) Pt/S y b) Pt/C.

Por medio de microscopía TEM (Figura 3.39.) se pudieron determinar los tamaños promedio de partículas de Pt depositadas en la sílice amorfa, siendo este tamaño de 2-3 nm.

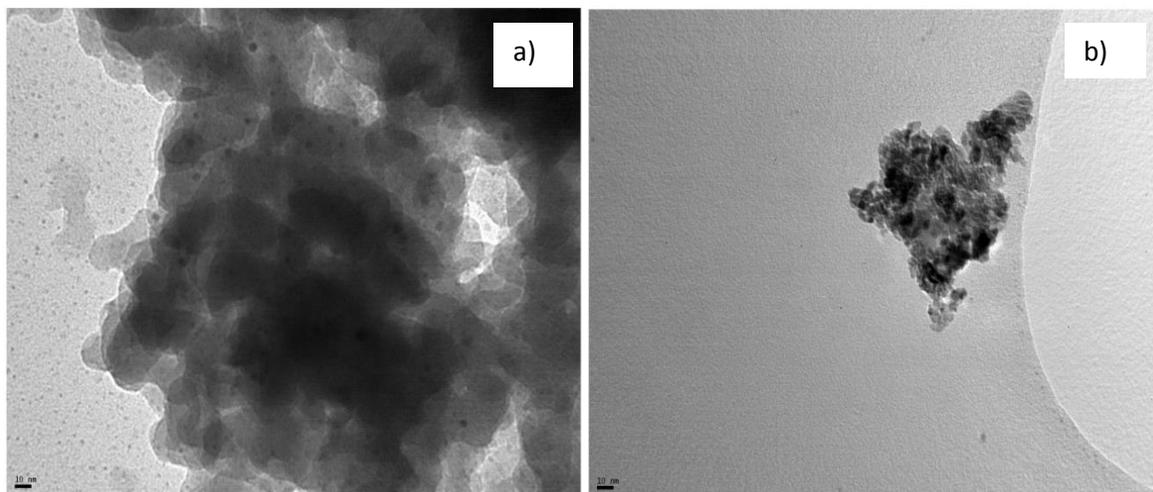


Figura 3.39. Fotografía TEM de a) Pt/S, b) Pt/C.

Se llevaron a cabo ensayos TPR de estos catalizadores, los perfiles de reducción obtenidos se muestran en la Figura 3.40. La muestra Pt/S presenta un pico de consumo de hidrógeno con un hombro que aparece a 150°C, la cantidad de H₂ consumido se corresponde con la completa reducción del platino, dando una relación H/Pt cercana a la unidad. En el caso del catalizador Pt/C, se observa un único pico de consumo en 142 °C; la cantidad de H₂ consumido excede el correspondiente a la completa reducción del PtO₂, indicando como ya fue mencionado anteriormente la reducción de especies por parte del soporte.

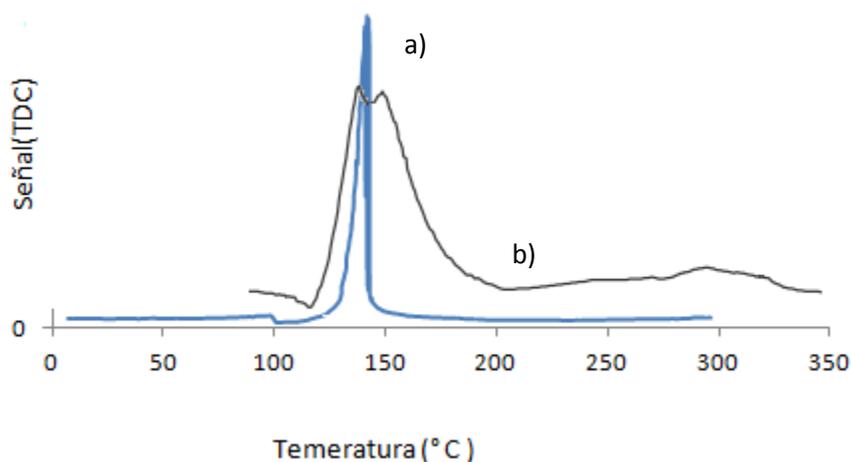


Figura 3.40. TPR correspondiente a **a) Pt/C** y **b) Pt/S**.

Teniendo en cuenta que tal reducción puede ser representada por la reacción $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, el consumo de H_2 adicional involucra un 16,4% de óxido de cerio. Este resultado evidencia una concentración relativamente alta de Ce^{3+} disponibles en la superficie catalítica.

3.4. Conclusión del capítulo:

No fue posible obtener una concentración relativamente elevada de oro o plata sobre los diferentes soportes mesoporosos, con ninguna de las técnicas ensayadas, ya que todos los intentos dieron como resultado la aglomeración de estos metales o en la pérdida de la estructura mesoporosa. Sin embargo, los catalizadores preparados con baja carga de metal noble, están constituidos por partículas nanométricas y estables. Dada la baja concentración de metal noble, los niveles de conversión fueron bajos. En el caso de los soportes reducibles, en

especial de la ceria, se logró obtener altas cargas con tamaños pequeños de partículas de oro, además se determinó que el oro modifica significativamente las propiedades redox de la ceria y de la hematita.

En cuanto al cobre, los métodos clásicos de preparación conllevan a muestras con un contenido relativamente alto de metal, pero con partículas mayores a las dimensiones nanométricas. El método de la reducción rápida de cloruros con litio en fase líquida, permitió fijar una elevada concentración de nanopartículas de cobre en el caso de los soportes MCM-41 y ceria.

Los resultados de la caracterización permitieron elaborar un modelo de catalizador para cada caso.

3.5. Referencias.

ⁱ V. Gutierrez, A. Diez, M. Dennehy, M. A. Volpe, *Microporous and Mesoporous Materials*, 141, (2011), 201.

ⁱⁱ V. Gutierrez, M. J. Yañez, M. A. Volpe. *II Congreso Argentino de microscopía SAMIC*, Buenos Aires, *Acta Microscópica*, Supp. A, 21, (2012), 45.

ⁱⁱⁱ J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers, M. L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27, (1985), 151.

^{iv} H. R. Adúriz, C. E. Gígola, A. M. Sica, M. A. Volpe y R. Touroude. *Catal. Today*, 15, (1991), 459.

^v J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. Gígola y R. Touroude. *J. Catalysis*, 153, (1995), 86.

^{vi} J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. Gígola y R. Touroude. *J. Catalysis*, 167, (1997), 314.

^{vii} H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J.C. Cezar y N. Watanabe, *J. Synchrotron Rad.* 8, (2001), 1040.

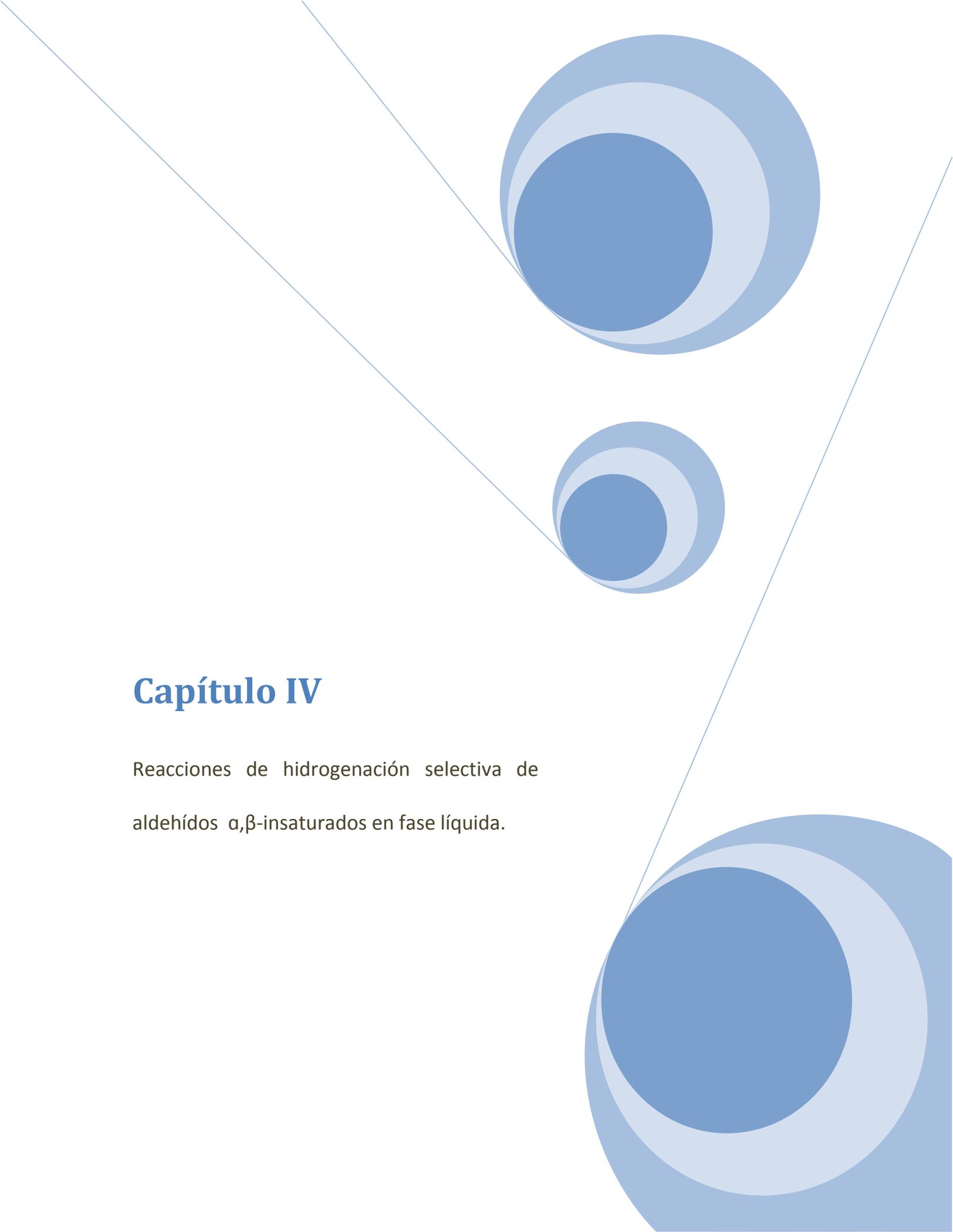
- ^{viii} T. Ressler, J. Phys. IV7(C2),(1997), 269.
- ^{ix} J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinski y R. C. Albers, J. Am Chem.Soc. 113, (1991), 5135.
- ^x C. Le, L. Xiaoqin, Chin. J. Chem. Eng. 16 (4), (2008), 570.
- ^{xi} J. S. Beck, J.C. Vartuli, G.S. Kennady, C.T. Kresge, W.J. Roth and S.E. Schramm. Chemistry of Materials, 6, (1994), 1816.
- ^{xii} P. J. Branton, P.G. Hall and K.S.W. Sing. Journal of Chemical Society, Chemical Communications (1993), 1257.
- ^{xiii} C. Y. Chen, H.X. Li and M.E. Davis. Microporous Materials, 2, (1993), 17.
- ^{xiv} A. Corma. Topics in Catalysis, 4, (1998), 249.
- ^{xv} C. Neyertz, M. A. Volpe, C.E. Gigola, Appl. Catal. A Gen., 277, (2004), 137.
- ^{xvi} P. Wynblatt, N. A. Gjostein, Acta Metall. 24, (1976), 1165.
- ^{xvii} X. Lai, T.P. St Clair, D. W. Goodman, Faraday Discuss. 114, (1999), 279.
- ^{xviii} D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, Catal. Today 72, (2002), 51.
- ^{xix} B. Campo, M. A. Volpe, S. Ivanova, R. Touroude, J. Catal. 242, (2006), 162.
- ^{xx} J. Lenz, B. Campo, M. Alvarez, M. Volpe, J. Catal. 267, (2009) 50.
- ^{xxi} G. Busca, J. Mol. Catal. 43, (1987,) 225.
- ^{xxii} A. Davydov, A. Budneva, React. Kinet. Catal. Lett. 25, (1984), 121.
- ^{xxiii} G. Ghiotti, E. Garrone, C. Morterra and F. Boccuzzi, J. Phys. Chem. 83, (1979),, 2863.
- ^{xxiv} V. Gutierrez, A. Diez, M. Dennehy, I. Costilla, M.A. Volpe. XVII Congreso Argentino de Catálisis - VI Congreso de Catálisis del Mercosur; Salta, (2011). ISBN 978-987-633-075-6.
- ^{xxv} K. Hadjiivanov, T. Venkov, H. Knözinger, Catalysis Letters, 75, No. 1–2, (2001), 55.
- ^{xxvi} K. Hadjiivanov, M. Kantcheva, D. Klissurski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, (1996), 4595.

^{xxvii} V. Gutierrez, M. Alvarez, M. A. Volpe, Appl. Catal. A: Gen. 413–414, (2012), 358.

^{xxviii} F. Marino, C. Descormr y D. Duprez, Appl. Catal. B-Environ. 58, (2005), 175.

^{xxix} Y. Hu, L. Dong, M. Shen, D. Liu, J. Wang, W. Ding y Y. Chen, ApplCatal B-Environ 31, (2001), 61.

^{xxx} J. Xiaoyuan, L. Guanglie, Z. Renxian, M. Jianxin, C. Yu y Z. Xiaoming, Appl. Surf. Sci. 173, (2001), 208.



Capítulo IV

Reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados en fase líquida.

4.1. Introducción.

El Premio Nobel en química fue otorgado en 1912 a Paul Sabatier por “su método de usar metales finamente divididos en reacciones de hidrogenación, por lo cual el progreso de la química orgánica ha avanzado enormemente” [1]. Desde entonces la catálisis heterogénea en la química orgánica se ha desarrollado en gran medida y el conocimiento en las hidrogenaciones ha crecido continuamente. Pronto fue reconocido que el papel más importante del catalizador metálico es generar hidrógeno atómico adsorbido, que en contraste con la relativamente inerte molécula de hidrógeno, puede ser fácilmente añadida a varios enlaces insaturados: C=C, C=O, C=N, etc.

La hidrogenación de compuestos monofuncionales no resulta complicada. Tampoco hay grandes inconvenientes cuando hay dos grupos reducibles que presentan diferente reactividad; por ejemplo, el nitrobenzeno es fácilmente reducido a anilina sin afectar el anillo aromático. Los diferentes grupos -NO₂ (Nitro), -NO (nitroso), -C=O (ceto), -HC=O (aldehído) pueden reducirse para dar los respectivos grupos amino o alcohol secundario o primario, utilizando el catalizador adecuado en las condiciones apropiadas. En estos casos existe la posibilidad de una hidrogenólisis simultánea o secuencial de los enlaces C-N o C-O para formar alcanos. Los anillos aromáticos también pueden hidrogenarse, pero requieren condiciones de reacción más rigurosas que para la hidrogenación de los grupos mencionados anteriormente. La presencia en la molécula de sustituyentes ricos en electrones tales como -OH o -NH₂ parecen favorecer el anclaje de la

molécula sobre la superficie del catalizador; así, por ejemplo, el fenol y la anilina resultan más fácilmente hidrogenables que el benceno. El grupo $-C\equiv N$ (nitrosilo) y el grupo $-\text{COOH}$ (ácido carboxílico) son muy difíciles de reducir. Sin embargo existen catalizadores adecuados para llevar a cabo estas hidrogenaciones con éxito.

El proceso de hidrogenación se hace más complejo cuando la molécula a hidrogenar posee dos o más grupos funcionales de reactividad comparable. Esto ocurre en moléculas que poseen grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ conjugados, como por ejemplo en los aldehídos y cetonas α,β -insaturados.

La hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados utilizando catalizadores heterogéneos ha sido estudiada extensamente, debido a que la hidrogenación es ampliamente utilizada por las industrias de química pesada y en petroquímicas, así como en la industria alimenticia y en la producción de productos farmacéuticos y de Química Fina. La producción de Química Fina o químicos farmacéuticos, y químicos intermedios supone la activación catalítica de ciertos enlaces químicos para obtener el producto deseado [ii].

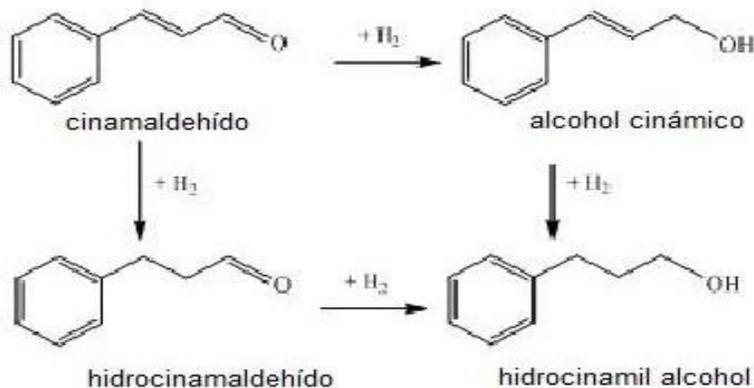
Existe un interés creciente en los últimos años por la hidrogenación de compuestos insaturados, ya que en la bibliografía se encuentran estudios referidos a la hidrogenación del $\text{C}=\text{C}$ y/o $\text{C}=\text{O}$ para una variedad de moléculas, como cinamaldehído [iii, iv, v, vi] y citral [vii, viii, ix, x, xi] en fase líquida. También se han reportado trabajos relacionados con la hidrogenación de los aldehídos α,β -insaturados como acroleína [xii, xiii, xiv, xv, xvi] y crotonaldehído en fases líquida [xvii, xviii] y fase gas [xix, xx, xxi, xxii, xxiii, xxiv, xxv, xxvi, xxvii].

En todos los casos los reactivos son aldehídos o cetonas en los cuales interesa hidrogenar el enlace C=O selectivamente para obtener el alcohol insaturado. Como se presentó en la Introducción estos compuestos son de marcado interés en la Química Fina. En este sentido, un ejemplo del que actualmente se ocupa y preocupa la industria es la reacción de hidrogenación de cinamaldehído o aldehído cinámico ($C_6H_5-CH=CH-CHO$). Por tanto, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de hidrogenación del cinamaldehído por su doble interés: por su aplicación en la industria de la Química Fina o Farmacéutica y también por su importancia académica, al ser uno de los reactivos empleados como modelo de un aldehído α,β -insaturado de reacción para moléculas que contengan los dobles enlaces conjugados C=O y C=C, debido a que la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo C=O constituye uno de los retos de la química aún no satisfactoriamente resueltos, pues la hidrogenación del doble enlace C=C resulta cinética y termodinámicamente más favorable que la del enlace C=O [xviii].

En el Esquema 4.1 se muestra la hidrogenación del aldehído α,β -insaturado, cinamaldehído (CMD). Esta puede ocurrir a través de dos rutas paralelas: la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo, que produce alcohol cinámico o 3-fenil-2-propenol (COL) y la hidrogenación del doble enlace formándose hidrocinaldehído o 3-fenil-2-propenal (HCM). Una vez formado COL o HCM, la reacción puede continuar para formar el hidrocinalalcohol (HOL).

Teniendo en cuenta este esquema, se deduce que serán las velocidades de las reacciones de hidrogenación del CMD a COL y a HCM, y de hidrogenación de

esos dos al alcohol totalmente saturado HOL, las que van a determinar la selectividad de la reacción.



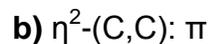
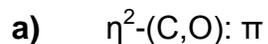
Esquema 4.1. Posibles rutas de hidrogenación del cinamaldehído.

Previamente a la hidrogenación, tanto el grupo C=C y C=O deben ser activados. Mediante el empleo de diferentes métodos espectroscópicos se han propuesto las estructuras de las especies adsorbidas sobre superficies metálicas (Pt, Ru, Rh, Os, Pd), de los grupos C=C y C=O [xxix, xxx].

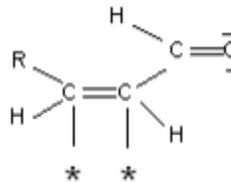
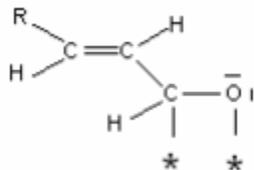
Para dar cuenta de ello se recogen de la bibliografía los mecanismos propuestos de adsorción [xxxi], que se presentan a continuación:

- 1) Mecanismo de adsorción por retro-donación.** Es el más importante en la mayoría de los casos, y casi el mecanismo exclusivo en la hidrogenación de aldehídos.

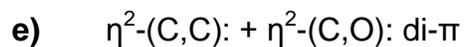
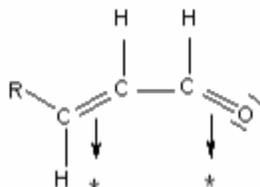




2) Formación del enlace di- σ .



3) Adsorción disociativa de especies.



El modo de adsorción de las especies gobernaría la selectividad hacia el alcohol insaturado, según se active preferentemente un modo de adsorción u otro.

4.1.1. Productos deseados en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados.

A continuación se realiza una breve descripción de los productos deseados que se obtienen en las reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados y sus principales usos.

4.1.1.a. Alcohol Crotilico.

Se emplea principalmente:

- ✓ Como intermediario químico en la síntesis orgánica
- ✓ Como fuente de monómeros
- ✓ En la síntesis de herbicidas o fungicidas.

4.1.1.b. Alcohol Cinámico.

Se utiliza en diferentes áreas tales como:

- ✓ Medicina: comúnmente utilizado como materia prima en la síntesis de fármacos que aportan beneficios cardiovasculares y para inhibir el crecimiento de tumores.
- ✓ Cosmética: se emplea en las fragancias por su aroma balsámico, dulce, especiado, floral; se usa también como un agente fijador.
- ✓ Industria alimentaria: se utiliza en las especias, saborizantes y aditivos de alimentos.
- ✓ Intermediario químico en la síntesis orgánica: puede ser utilizado para preparar compuestos constituyentes de plaguicidas, insecticidas y algunos repelentes, etc.

El aceite esencial aromático de la canela, constituye un 0,5-2,5% de la composición de la canela (*Cinnamomum verum*). El componente mayoritario es el

aldehído cinámico (cinamaldehído), el eugenol y en muy pequeña proporción el alcohol cinámico, además encontramos el ácido trans-cinámico, el aldehído hidroxicinámico, el aldehído o-metoxicinámico, acetato cinámico, terpenos (linalol, diterpeno), taninos, mucílago, proantocianidinas oligoméricas y poliméricas, glúcidos y trazas de cumarina.

El aceite esencial se obtiene de forma natural por destilación de la canela en rama macerada durante 2-3 semanas y se obtiene al menos 12 mL/ kg de canela. De la corteza del canelo se obtiene un aceite con un alto contenido en cinamaldehído, por el contrario mediante destilación del macerado de sus hojas se puede obtener aceites esenciales levemente más concentrados en su principio activo beneficioso para la salud, el eugenol y el alcohol cinámico.

Como se ve, la obtención del alcohol cinámico a partir de fuentes naturales resulta dificultosa y principalmente muy poco eficiente. Es por esto que en este trabajo de tesis se apunta al estudio de la síntesis de este tipo de compuestos de manera limpia y eficiente. En este aspecto, una alternativa para reemplazar los procesos industriales, y en base a los principios de la Química Verde, es la vía catalítica, para lo cual resulta de marcado interés el desarrollo de catalizadores heterogéneos que conlleven procesos más selectivos y menos contaminantes para el medio ambiente.

4.2. Objetivos.

El objetivo principal es evaluar la performance catalítica de catalizadores de cobre, plata y oro soportados para la reacción de hidrogenación de cinamaldehído y la de crotonaldehído, para seleccionar el metal más selectivo hacia el alcohol insaturado. También se planteó como objetivo evaluar el reuso de los catalizadores. Este aspecto se considera de importancia fundamental.

4.3. Metodología. Condiciones operativas en la reacción de Hidrogenación en fase líquida.

Como se mencionó en la introducción, en el marco de encontrar un catalizador heterogéneo que sea aplicable a reacciones de hidrogenación selectiva en procesos industriales, el mismo debe actuar en fase líquida, empleando H₂ como reductor.

En este punto se detallan las condiciones operativas empleadas en las reacciones de hidrogenación en fase líquida de los diferentes aldehídos α,β -insaturados utilizados en este trabajo de tesis (cinamaldehído y crotonaldehído). Es importante señalar que algunos parámetros se seleccionaron en base a trabajos previos realizados en el grupo de investigación [xxxii, xxxiii].

Las reacciones en fase líquida se llevaron a cabo en un reactor marca Parr 4848 de 50 mL empleando condiciones Batch (Figura 4.1). La implementación del uso de este reactor en particular se desarrolló en el marco de esta tesis.



Figura 4.1. Reactor Parr 4848.

4.3.1. Hidrogenación de cinamaldehído.

Los catalizadores fueron evaluados en condiciones Batch a 100 °C y 0,8 MPa de presión de H₂.

El reactivo empleado como sustrato de la reacción fue el trans-cinamaldehído, marca Aldrich, 99+%.

Los catalizadores fueron pre-tratados *ex situ* antes de ser utilizadas en reacción. El pre-tratamiento consistió en una reducción bajo flujo de hidrógeno a 300 °C durante 1 h, luego los catalizadores se incorporaron a la mezcla reactiva en el reactor evitando el contacto con el aire. Se presurizó el reactor y una vez iniciada la agitación a 620 rpm, se dió por comenzada la reacción.

Los mejores resultados en las reacciones de hidrogenación selectiva se han obtenido cuando el solvente elegido es más polar que el aldehído [xxxiv]. Por esta razón los alcoholes (metanol, etanol, isopropanol) son los más utilizados ya que mantienen limpia la superficie catalítica y permiten alcanzar mayores conversiones finales [xxxv]. En un análisis previo se determinó que la máxima actividad se lograba empleando isopropanol como solvente, frente a otros como hexano, benceno, tetrahidrofurano, acetonitrilo [xxxvi]; es por eso que se utilizó una mezcla cinamaldehído/isopropanol de concentración 0,1 M, en la reacción. Fueron empleadas masas de catalizador en el rango de 0,1- 0,4 g.

Para evaluar la performance catalítica se determinó la conversión y la selectividad a lo largo del tiempo hacia los distintos productos: COL (producto deseado), HOL y HCM; se tomaron micromuestras a intervalos regulares durante un periodo de 3 horas. La concentración del reactivo y de los productos fue analizada mediante cromatografía gaseosa, en un equipo provisto con un detector FID y una columna ZBWAX a 180 °C. Se utilizaron soluciones patrones del sustrato y los productos para calcular concentraciones a partir de áreas cromatográficas. Además se retiraron alícuotas del medio de reacción a intervalos establecidos y fueron analizadas en un cromatógrafo gaseoso acoplado a un detector por cromatografía de masa, Clarus 500, con una columna ELITE-5 (Perkin Elmer), a 200 °C.

En una primera etapa se llevaron a cabo reacciones de hidrogenación del cinamaldehído variando las masas del catalizador dentro del rango de 0,1 a 0,4 g para determinar la posible existencia de fenómenos de transferencia de masa externa en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo de tesis. La

conversión medida a los diferentes tiempos de reacción aumentó linealmente con la cantidad de catalizador empleada, indicando que en estas condiciones se trabajó en ausencia de controles difusionales.

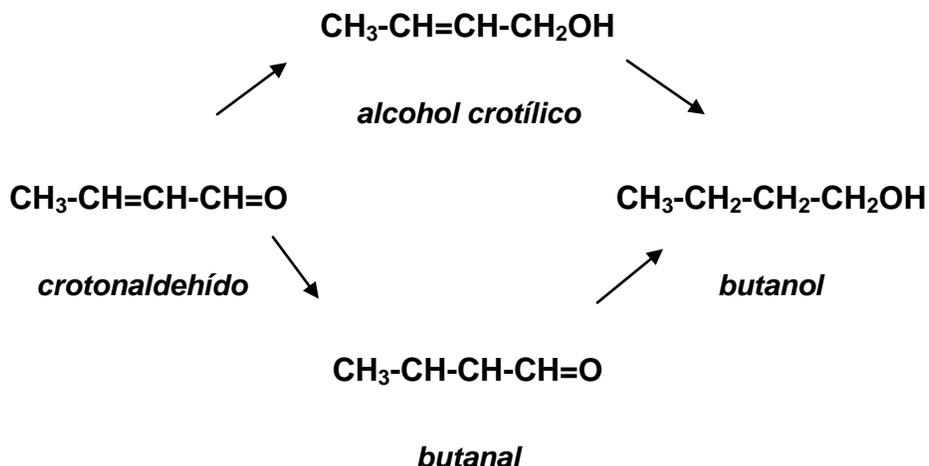
También se determinó que la presión del gas H₂ no tiene influencia en la velocidad de reacción en el rango de presiones que van desde 0,4 a 1,0 MPa.

Además se observó una dependencia de la velocidad de orden uno con respecto a la concentración del aldehído en el rango de concentraciones de 0,05 a 0,4 M.

La selectividad se calculó como el porcentaje del producto teniendo en cuenta sólo los productos de hidrogenación, COL, HCM, HOL.

4.3.2. Hidrogenación de crotonaldehído.

Catalizadores seleccionados se evaluaron en la hidrogenación de crotonaldehído, en condiciones Batch empleando 100 °C y 0,8 MPa de presión de H₂. La mezcla reactiva utilizada fue una solución 0,1M de crotonaldehído (Carlo Erba, 99+%) en isopropanol. Se empleó en cada una de las reacciones aproximadamente 0,2 g de catalizador, que fue pre-reducido *ex situ* a 300 °C en flujo de H₂; posteriormente las muestras fueron trasvasadas al reactor en atmósfera inerte de N₂ evitando el contacto con el aire durante este procedimiento.



Esquema 4.2. Posibles rutas de hidrogenación del crotonaldehído.

4.4. Resultados

4.4.1. Hidrogenación de cinamaldehído empleando nanopartículas de metales de la triada de acuña sin soportar.

Para poder obtener información intrínseca de los metales Cu, Ag y Au, en cuanto a su actividad específica y principalmente a la selectividad intrínseca de cada uno hacia la hidrogenación preferencial del enlace carbonílico C=O, se realizó un estudio inicial con el objetivo de analizar la performance de los metales en ausencia del soporte. Para ello se seleccionó la metodología de generar nanopartículas de los metales desnudas y llevar a cabo sobre ellas la reacción de interés. Así, se partió del método NPs de la reducción rápida de sales cloradas, en presencia de un areno como catalizador [xxxvii, xxxviii, xxxix, xl, xli, xlii]. Este método fue previamente desarrollado para la obtención de nanopartículas de Cu, Fe y Mn [xliv, xlv]. Además es similar al detallado en las pág. 67 y 76 de esta tesis empleado

para la preparación de las muestras soportadas, AuNPs/M41, AuNPs/C, CuNps/M41, CuNPs/S y CuNPs/C.

4.4.1.a. Descripción Experimental de la Preparación de las Nanopartículas Cu, Ag y Au (MeNPs):

Las nanopartículas de cobre, plata y oro no soportadas a partir de ahora denominadas CuNPs, AgNPs y AuNPs, se prepararon en el reactor Parr de 50 mL previamente purgado con un flujo de N₂ durante 30 min, a temperatura ambiente.

Se pusieron en contacto 0,5 mmoles de CuCl₂.H₂O (Aldrich, 99,9%,) con 0,5 mmoles de litio, en presencia de una cantidad catalítica de areno bajo una atmósfera de N₂ y 10 mL de THF. Luego de la formación de CuNPs, aproximadamente 30 min después [^{xiv}], se inyectaron 2 mL de isopropanol en el reactor para eliminar el exceso de litio.

Una pequeña cantidad de las partículas formadas en el reactor fue extraída, en su medio de preparación. El color de las mismas fue negro pizarro, en vez del color típico del cobre metálico. Esto se vincula con el tamaño manométrico de este metal. La caracterización inmediata mediante TEM permitió determinar que el tamaño de las mismas fue de 3,1 nm.

El mismo procedimiento fue seguido para preparar nanopartículas de oro (AuNPs). En este caso se utilizó HAuCl₄.2H₂O (Aldrich, 99,9%) como fuente de oro. Al realizar la extracción de la mezcla que contenía las partículas de oro dispersas en THF, se observó una coloración violácea, asociada a las dimensiones

nanométricas de este metal noble. Sin embargo, al transcurrir un breve lapso de tiempo (minutos) la coloración viró a negro, indicando que se produjo un proceso de aglomeración o “sintering”. Esta apreciación visual se confirma por el análisis TEM. En la Figura 3.7. pág. 101, se presenta una microfotografía donde se observa la formación de “cadenas”, cuyos eslabones serían nanopartículas de oro de 3 a 5 nm.

En cuanto a la formación de AgNPs, se siguió una metodología similar a la explicada anteriormente, pero partiendo de AgCl; en este caso el método resultó infructuoso, dado que la coloración de las nanopartículas recién sintetizadas fue negro y no violáceo o lila como corresponde a dimensiones menores a 10 nm. El sinterizado ocurre en un lapso de tiempo más corto que para el caso de AuNPs. No se continuó con el intento de sintetizar AgNPs. La preparación de nanopartículas de Ag excede el objetivo de esta tesis y se prevé como un trabajo interesante realizando variaciones del método de preparación, como por ejemplo variando el solvente o el areno (catalizador).

4.4.1.b. Evaluación catalítica de CuNPs y AuNPs en la hidrogenación de cinamaldehído.

La hidrogenación de cinamaldehído sobre los catalizadores CuNPs y AuNPs no soportados se llevó a cabo inmediatamente después de la preparación de las nanopartículas. En el reactor Parr conteniendo MeNPs se introdujo una solución de cinamaldehído en isopropanol, con una concentración 0,1 M y se utilizó un

volumen total de 30 mL. La presión de H₂ se aumentó a 0,8 MPa y la temperatura se elevó a 100 °C. La agitación magnética se estableció en 620 rpm y la reacción se consideró iniciada.

La dependencia de la conversión de cinamaldehído con el transcurso del tiempo para CuNPs y AuNPs se muestra en la Figura 4.2. Para ambos casos, se observó que luego de transcurridas las dos horas de reacción, variaba en forma muy importante el patrón catalítico. Esto se originaría en el hecho de que las partículas comienzan a coalescer o aglomerarse y se modifica sustancialmente la naturaleza del catalizador. Por ello se reportaran los datos experimentales hasta 2 h de reacción.

La conversión aumenta con el tiempo hasta alcanzar una valor de 75% para CuNPs a los 30 minutos de reacción y de 34% para AuNPs transcurridos 120 minutos de la misma (ver Figura 4.2.)

La actividad específica de las muestras, calculada como moles convertidos de aldehído cinámico por gramo de metal y por segundo se informa en la Tabla 4.1. Para el cálculo de TOF, los tamaños medios de partículas se recalcularon a valores de dispersión, D, utilizando la fórmula descrita por Scholten y col. [^{xlvi}]. Para ello se estimó un valor de tamaño de partícula a partir de la caracterización TEM. Si bien esta medida no se realiza en forma directa sobre el catalizador (*in situ*, dentro del reactor), es una aceptable medida estimativa. Los valores de TOF demostraron ser muy diferentes siendo $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para AuNPs y de $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para CuNPs.

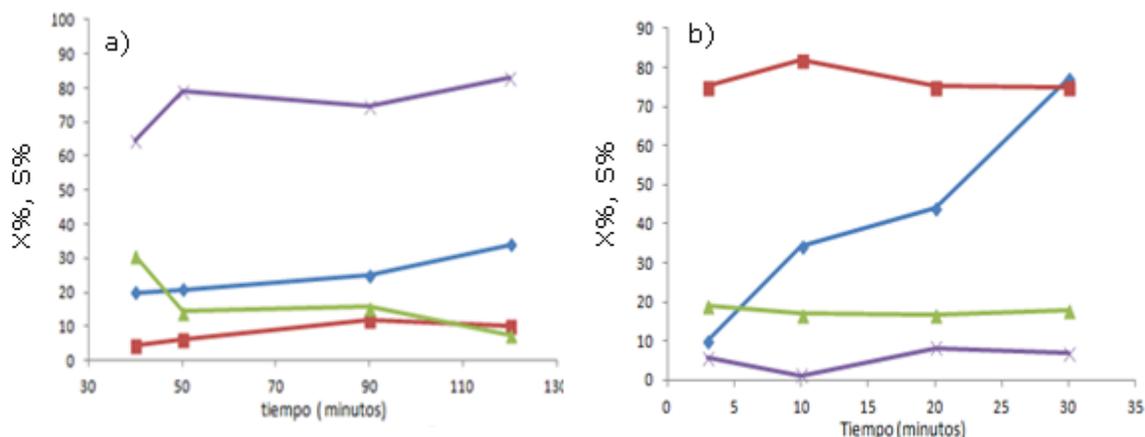


Figura 4.2. Hidrogenación del CMD en fase líquida sobre los catalizadores a) AuNPS y b) CuNPS. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia el COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Enfocando la atención en la selectividad del AuNPs y CuNPs, también surgen diferencias notables. La selectividad hacia el producto deseado (alcohol cinámico, COL) es mucho mayor para CuNPs que para AuNPs, durante el transcurso de todo el tiempo de reacción. La comparación de las selectividades realizadas en el mismo nivel de conversión (30%) muestra un valor de aproximadamente 80% para CuNPs, mientras que para AuNPs es de 11%. Estos resultados indican que las nanopartículas de cobre son intrínsecamente selectivas para la hidrogenación del enlace C=O cuando está presente un enlace C=C en la misma molécula. Por el contrario, el catalizador AuNPs debe ser considerado como no selectivo hacia el producto deseado. Para este catalizador el producto principal es el de la hidrogenación total, el HOL. Por otro lado, el CuNPs muestra las selectividades más elevadas correspondientes a la hidrogenación del enlace C=C, dando como producto principal el COL.

Una notable característica del catalizador CuNPs es la alta selectividad hacia el alcohol de COL, incluso a altos niveles de conversión. Tradicionalmente, el cobre soportado sobre óxidos inertes ha sido considerado como no selectivo en la hidrogenación de compuestos α,β -insaturados [xlvi, xlviii, xlix]. En este contexto, el comportamiento peculiar de alta selectividad que muestra el sistema CuNPs, puede ser atribuido a dos factores: las dimensiones nanométricas y al hecho de que las nanopartículas están desnudas, sin soportar.

En contraposición, las AuNPs no son selectivas para la hidrogenación de C=O frente al enlace C=C, ya que hidrogenan completamente el cinamaldehído dando principalmente el alcohol completamente saturado HOL. Múltiples autores han afirmado que las nanopartículas de oro soportadas son selectivas para la hidrogenación del enlace C=O [l, li, lii]. Esta alta selectividad del oro se logra cuando las nanopartículas de metal se soportan en óxidos reducibles, como el ZnO [l, xv], α -Fe₂O₃ [liii, xv], CeO₂ [li]. Para todos estos sistemas, los autores concluyeron que existe una fuerte influencia del soporte sobre el aspecto morfológico de partículas de oro [l, xv], o sobre el estado electrónico del metal noble [li, lii], siendo estas modificaciones el origen de la mejora en la selectividad. Aún más, los sitios interfaciales oro-soporte fueron indicados como los responsables de la selectividad para la hidrogenación del enlace C=O [liii]. La baja selectividad observada para AuNPs demostraría que el oro es intrínsecamente no selectivo en ausencia de un soporte adecuado para hidrogenar el enlace carbonílico.

Se puede concluir que el cobre en escala nanométrica es selectivo para hidrogenar el enlace carbonílico frente al enlace olefínico, mientras que el oro debe ser considerado como no selectivo.

En base a los resultados de estas experiencias previas, resultó particularmente llamativo el resultado catalítico del cobre, bajo la forma de nanopartículas sin soportar. Este resultado sumado a que en general se encontró que las nanopartículas no soportadas presentan una gran tendencia a coalescer formando aglomerados no activos, **indicaría que es importante estudiar catalizadores heterogéneos soportados a base de Cu**, ya que este metal de transición presentó mayores valores de actividad y de selectividad hacia la formación de COL que el metal Au. De todas formas se estudiarán catalizadores de oro a efectos comparativos y para lograr reafirmar esta conclusión preliminar.

4.4.2. Evaluación catalítica de catalizadores de metales nobles soportados en la hidrogenación de cinamaldehído

Se realizaron las experiencias de hidrogenación en fase líquida con catalizadores de metales Au y Ag. En una primera etapa se evaluaron las muestras AuDP/C y AuDP/H. Si bien estos catalizadores ya fueron utilizados en nuestro grupo de trabajo en experiencias previas reportadas en la literatura [1], se decidió volver a realizar su síntesis y evaluación catalítica dado que el equipamiento empleado en el presente estudio difiere del utilizado en trabajos previos. De esta forma, se realiza la evaluación de AuDP/C y AuDP/H para luego poder comparar estos resultados con nuevas formulaciones de catalizadores a idénticas condiciones.

Los resultados correspondientes a AuDP/H se muestran en la Tabla 4.1. El catalizador mostró un comportamiento similar a lo reportado en un trabajo previo [liv]. La actividad catalítica, expresada como moles de cinamaldehído convertidos por segundo y por gramos de oro, medida a una conversión de 13%, fue de 15×10^{-6} mol/ g Au s. Para dicho valor de conversión la selectividad fue de un 49%. Esta selectividad es relativamente elevada y se vincula principalmente con una transferencia de electrones desde el soporte a las partículas metálicas. Cabe destacar que durante la reacción se produce la formación de etenil benceno (estireno) demostrando que este catalizador produce decarbonilación del CMD.

Con la intención de enfocarnos en la eficiencia del catalizador para hidrogenar selectivamente el enlace C=O frente al C=C, es que este producto no fue tomado en cuenta para el cálculo de la selectividad reportada.

Una desventaja importante del catalizador AuDP/H, fue que el mismo no puede ser sometido a reuso, ya que las partículas de oro sinterizan durante la reacción o luego del tratamiento que se realiza sobre el catalizador usado, antes de volver a utilizarlo. Este hecho fue corroborado por análisis TEM del tamaño de las partículas de oro. Probablemente esta tendencia al sinterizado se deba a la baja área del soporte hematita (este óxido no ha podido sintetizarse con áreas mayores a los 20-30 m²/g).

Por otro lado resulta interesante describir la performance del catalizador AuDP/C, que presentó una actividad específica de 14×10^{-6} mol/ g Au s, mostrando por lo tanto un comportamiento similar a AuDP/H en cuanto a la actividad. Por el contrario, presentó una predominante selectividad a HCM durante el transcurso de

toda la reacción, por lo que representó una baja selectividad a COL de un 26% para una conversión de 20% a las 3 h de reacción. Cabe remarcar que con este catalizador y con AuNPs/C se generó propanol como parte de los productos de reacción. En un trabajo previo [xxxii], se postuló que la producción de propanol deviene de la reacción del solvente isopropanol, éste en principio se deshidrata a propeno sobre los sitios ácidos del óxido de cerio. En un segundo paso, se produce la hidratación de la olefina que originaría propanol.

En una experiencia adicional, este catalizador fue utilizado en la hidrogenación selectiva del octino en fase líquida. Las condiciones de reacción (temperatura, solvente, presión de hidrógeno, etc.) fueron similares a las seguidas para la hidrogenación de cinamaldehído. En este caso el TOF resultó similar a la encontrada para la reacción previa: $8,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La selectividad a la hidrogenación parcial (octeno) fue relativamente baja (12-15%, para todo el rango de conversiones medidas). El principal producto obtenido fue el hidrocarburo saturado, mostrando una baja selectividad a la hidrogenación parcial a octenos.

Puede concluirse que el catalizador AuDP/C es fundamentalmente poco selectivo para las reacciones de semihidrogenación, además de que genera reacción del solvente y por lo tanto es inapropiado para ser empleado en este tipo de procesos en fase líquida, este mismo comportamiento fue observado para AuNPs/C, razón por la cual no se exponen los resultados obtenidos en la reacción.

Pasemos ahora a comentar los resultados de los catalizadores sintetizados en el marco de esta tesis, específicamente el catalizador constituido por partículas de

oro soportadas sobre MCM-48, AuH/M48. La caracterización de dicha muestra indicó que las partículas del metal noble poseían tamaños menores a 10 nm, con lo que en principio se prevé que el oro sea activo.

El catalizador AuH/M-48 mostró una muy baja conversión, además de una pobre selectividad hacia la formación de COL. Se vio una dominante selectividad al HCM durante todo el periodo de reacción (ver Figura 4.3.). La actividad específica fue $1,7 \times 10^{-6}$ moles/g Au s, similar a la de otros catalizadores de oro medidos en similares condiciones experimentales. Dada esta relativamente baja actividad específica y principalmente a los pobres valores de conversión obtenidos, sería conveniente emplear un catalizador con mayor carga de oro. Sin embargo mediante la síntesis hidrotermal fue imposible incorporar porcentajes elevados de oro dentro de la estructura mesoporosa, ya sea dentro de la pared misma o en forma de partículas dentro de los poros del soporte, como ya fue comentado en el capítulo II.

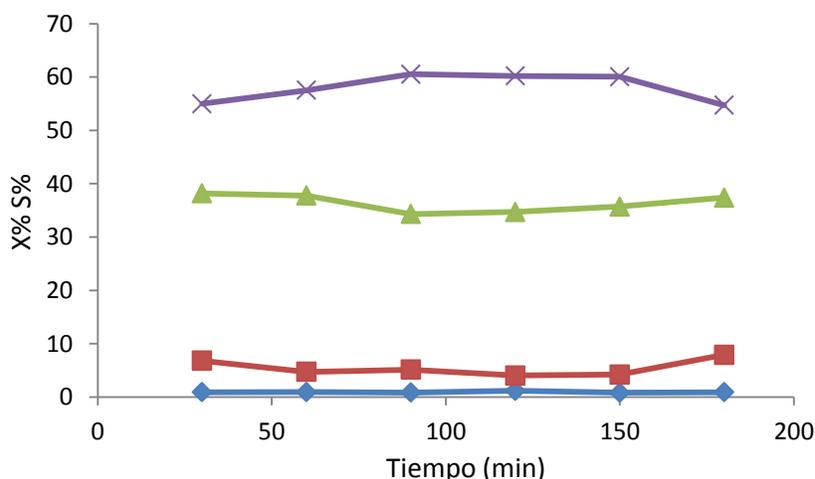


Figura 4.3. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre AuH/M48. Evolución de la conversión (◆) y la selectividad hacia el COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Otro catalizador oro evaluado fue el AuNPs/M41. El mismo presentó una elevada carga de oro (18%), si bien la mayor parte del metal se encontraba bajo la forma de grandes partículas, inactivas para la hidrogenación. Sin embargo, se detectaron algunas pequeñas partículas, con tamaños inferiores a 10 nm en la superficie de MCM-41. Por esta razón el catalizador fue también evaluado en la reacción de interés.

El patrón catalítico de esta muestra se presenta en la Figura 4.4. La conversión fue muy aceptable, y puede suponerse que la actividad hidrogenante solo se vincula con las partículas pequeñas de esta muestra. La selectividad fue muy pobre a COL. Una vez más este resultado demuestra que el oro no es un material selectivo para la hidrogenación de C=O cuando un enlace C=C está presente.

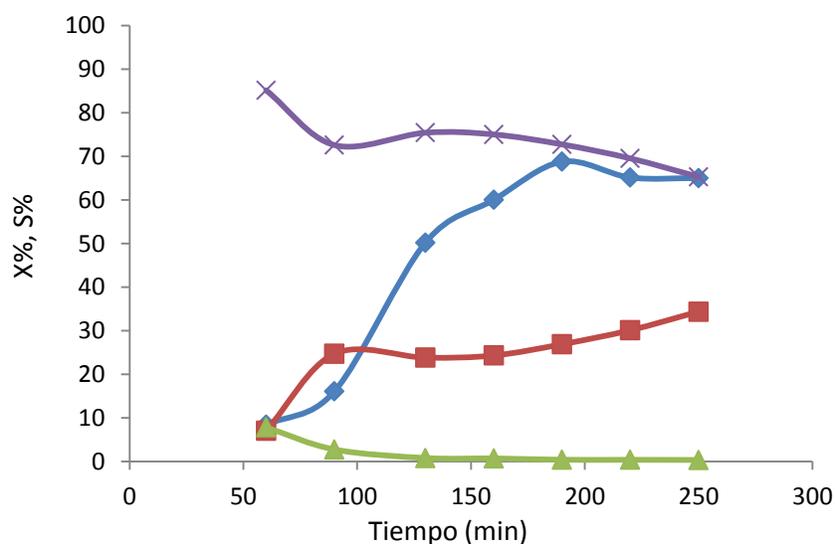


Figura 4. 4. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre AuNPs/M41. Evolución de la conversión (◆) y la selectividad hacia el COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

En cuanto a los catalizadores a base de plata, se ensayó la muestra AgH/M48 en la hidrogenación de cinamaldehído. Nuevamente aquí tanto los niveles de conversión como las selectividades al alcohol deseado son pobres.

En un intento de observar mayores niveles de conversión, se emplearon soluciones de concentración de cinamaldehído más diluida (0,05 M). Si bien esta práctica trae aparejadas imprecisiones en las medidas cromatográficas (menores concentraciones de analitos), se implementó fundamentalmente para posibilitar la medida de selectividades a valores de conversión cercanos al 10% y así efectuar comparaciones en forma correcta con otros catalizadores, obteniéndose una performance similar. Los resultados correspondientes se muestran en la Figura 4.5. Se observa que las selectividades a COL son muy bajas y que el principal producto es el alcohol saturado. Esta propiedad catalítica de AgH/M48 determinó que se decidiera no seguir adelante con otras formulaciones de mayor carga de Ag.

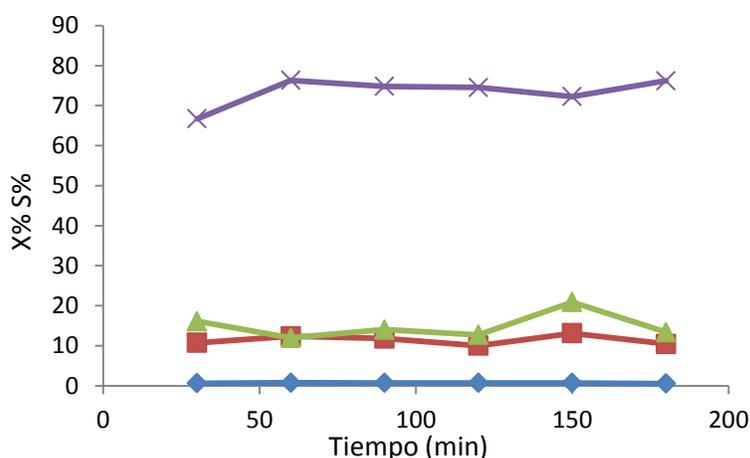


Figura 4. 5. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre AgH/M48. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia el alcohol COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Comentaremos ahora los resultados correspondientes a otro metal noble: el platino. Si bien este metal no es objeto de estudio en esta tesis, los catalizadores Pt/S y Pt/C fueron evaluados a efectos comparativos.

Los resultados correspondientes a Pt/S se muestran en las Figura 4.6. los niveles de conversión desarrollados fueron mucho mayores que para el caso del oro. Se logran actividades específicas de $32,6$ y $17,6 \times 10^{-6}$ mol/g Pt s, para el Pt/S y Pt/C, respectivamente. Estos valores son mucho más elevados que para los catalizadores de oro, la alta actividad del Pt se vincula con su capacidad para disociar y quimisorber hidrógeno. En el caso de las superficies de oro, la adsorción de hidrógeno solo ocurrirá en defectos [^{iv},^{vi}].

En cuanto a las selectividades, las medidas para el catalizador Pt/S son bajas. El óxido de cerio empleado como soporte de las nanopartículas de Pt, logró una mejora en la selectividad incrementando la misma hacia COL hasta un valor de 51%.

Este valor de selectividad se considera elevado, teniendo en cuenta la ya comentada dificultad para alcanzarla y el catalizador de Pt soportado sobre ceria resultaría indicado para llevar a cabo la reacción deseada. Sin embargo el reuso de esta muestra no es posible, debido a que durante el tratamiento de regeneración, se produce un cubrimiento de las partículas del metal noble por parte del soporte. Debe considerarse que el área de la ceria empleada como soporte es elevada ($240 \text{ m}^2/\text{g}$) y que los procesos térmicos tienden a disminuirla.

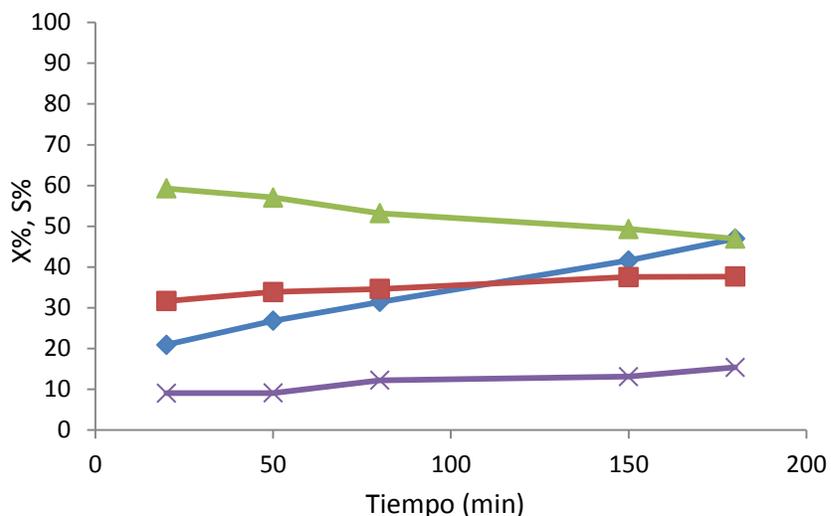


Figura 4. 6. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre Pt/S. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia el alcohol COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Tabla 4. 1. Propiedades Catalíticas de Catalizadores soportados en la Hidrogenación en fase líquida del CMD.

Catalizador	TOF ^{a)} (s ⁻¹) x 10 ³	Actividad Total ^{b)} (mol/g Au o Pt s) x 10 ⁶	S% COL ^{c)}
<i>Oro</i>			
AuH/M48	2	1,7	5
AuNPs/M41*	--	2,0	23
AuNPS	1	1,4	10
AuDP/H	20	14,6	49
AuDP/C	10	14,4	26
AgH/M48	--	<0,1	<1

<i>Platino</i>			
Pt/S	11	32,6	35
Pt/C	14	17,6	51

- a) Moles convertidos por mol de metal expuesto y por segundo.
- b) Moles de cinamaldehído convertidos por g de metal y por segundo.
- c) Selectividad, medida a 5-20% de conversión.

* no es posible calcular el TOF por no contar con el valor del tamaño de partícula (ver Fig. 3.6, pág. 100).

Se puede concluir que los catalizadores basados en metales nobles como el Au, Ag y Pt empleados en la reacción de hidrogenación de CMD en fase líquida no ofrecieron las performances requeridas.

En términos generales los catalizadores a base de oro y plata, como AuH/M48 y AgH/M48 presentaron una pobre actividad en las condiciones de reacción. Además, solo se pudieron obtener catalizadores con bajas cargas metálicas de metal noble, ya que el aumento de la carga de oro redundó en un sinterizado de las partículas y catalizadores con elevados tamaños de partículas que no ofrecen las características deseadas para lograr la disociación de las moléculas de H₂.

En cuanto a los catalizadores de oro depositados sobre ceria y hematita se demostró que existe un efecto promocional del soporte sobre la selectividad intrínseca de oro debido a las propiedades redox y/o ácido-base, sin embargo los catalizadores presentaron la desventaja de la producción de reacciones

secundarias indeseadas, tales como la decarbonilación del aldehído o la reacción del isopropanol empleado como solvente. Además el reuso no es posible para estos catalizadores.

4.4.3. Evaluación catalítica de catalizadores de Cu soportados en la hidrogenación de cinamaldehído.

Debido a los resultados no satisfactorios, obtenidos de los catalizadores basados en metales nobles en la reacción en fase líquida, es que se plantea el uso de Cu, ya que:

Según lo concluido en este capítulo para los metales nobles (Au y Pt), se determinó una pobre actividad y selectividad hacia la hidrogenación del enlace carbonílico C=O en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados en fase líquida, a menos que se utilicen en formulaciones bimetálicas o con una promoción de un soporte [Liii]. Y principalmente basados en que el cobre, en comparación, presenta un bajo costo.

4.4.3.1. Catalizadores de cobre sobre soportes tradicionales (γ -Al₂O₃, SiO₂).

Se evaluó el catalizador Cu/A para la reacción de hidrogenación en fase líquida del CMD con un pre-tratamiento reductor (en flujo de H₂ a 300 °C), para determinar la performance intrínseca del cobre sobre un soporte inerte clásico. El resultado se muestra en la Figura 4.7.

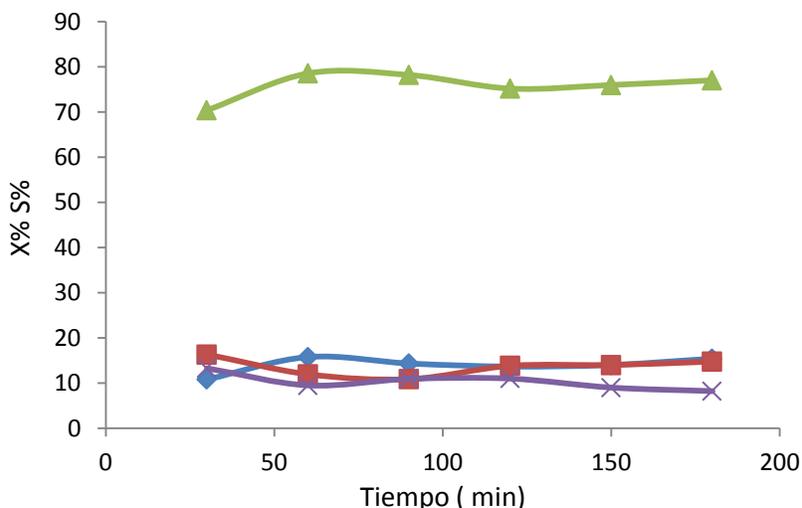


Figura 4.7. Hidrogenación de CMD sobre CuI/A. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia el COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

De la evaluación catalítica de CuI/A, se deduce que en estas condiciones el cobre no es selectivo hacia la hidrogenación del grupo C=O del aldehído α,β -insaturado, CMD. A fines comparativos, se ensayó el catalizador CuI/S en la misma reacción, bajo las mismas condiciones y el resultado se muestra en la Figura 4.8.

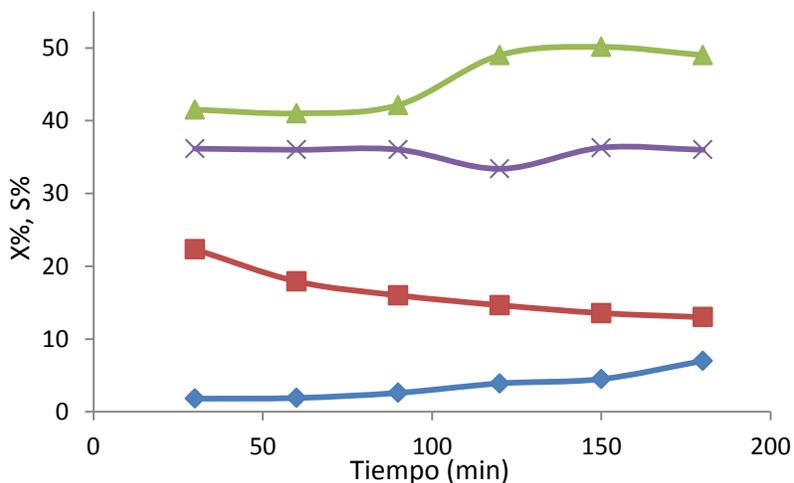


Figura 4.8. Hidrogenación del CMD sobre CuI/S. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia el COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Se observa la baja selectividad alcanzada por este catalizador. Se concluye que el cobre, previamente reducido y soportado tanto sobre sílica, como sobre alúmina no es selectivo para la reacción deseada.

4.4.3.2. Catalizadores de cobre soportados en óxidos mesoporosos

La actividad desarrollada luego de 3 h de reacción por los catalizadores Cu/MCM-48, sintetizados por método Hidrotermal directo (CuHx/M48) y mediante Impregnación Húmeda (Culx/M48), se muestran en la Figura 4.9.

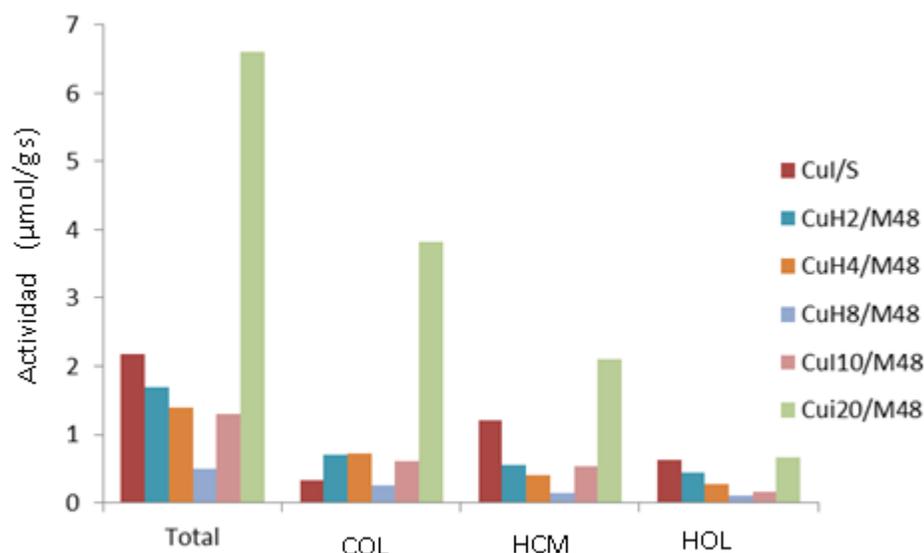


Figura 4.9. Hidrogenación de cinamaldehído. Actividad total y a los productos en mol/g Cu s (3 h de reacción).

En la Figura 4.10 se muestra un perfil típico de conversión y selectividad versus tiempo de reacción para uno de los catalizadores soportados sobre MCM-48, CuI20/M48.

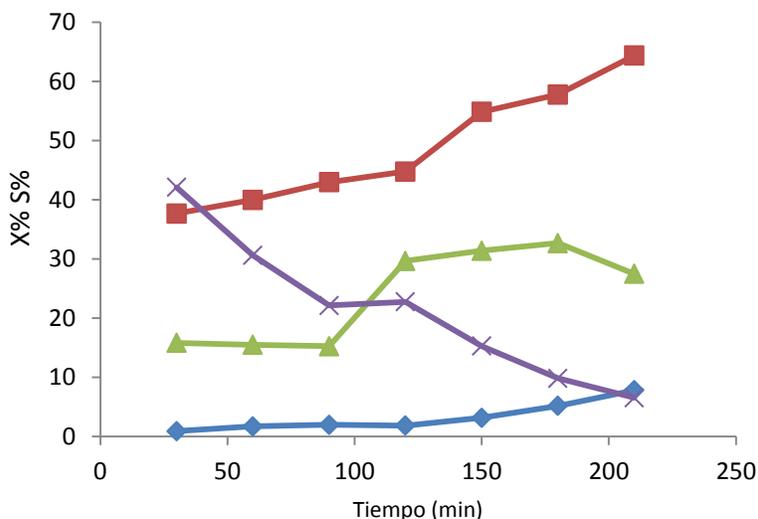


Figura 4.10. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre CuI20/M48. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia COL (■), HCM (▲) y HOL (x) en el tiempo.

Es interesante señalar que todos los catalizadores soportados sobre MCM-48 presentan altas selectividades a COL en fase líquida, y superiores a las obtenidas cuando el cobre fue soportado en otros inertes, como se puede apreciar en la Tabla 4.2.

La evaluación de estas muestras indicó que todos los Cu/MCM-48 poseen patrones catalíticos que se diferencian significativamente de los catalizadores de cobre soportados sobre alúmina o sílice. La diferencia más marcada es la que se refiere a la selectividad hacia el alcohol cinámico. Para los catalizadores Cu/MCM-48 la selectividad medida para conversiones bajas (menores aún al 10%) es marcadamente mayor que la que corresponde a CuI/A o a CuI/S para niveles similares de conversión. Así todas las muestras de Cu/MCM-48 presentan selectividades en el rango 41-58%, mientras que para los catalizadores soportados en los óxidos convencionales el rango de selectividad es 14-15%. La

selectividad de estos catalizadores mesoporosos se vincularía con la presencia de especies Cu(I), según lo expuesto en el capítulo III, a partir de la caracterización por CO-FTIR y en concordancia con lo demostrado por XRD.

Es importante mencionar que en ningún caso se observó la presencia de productos secundarios proveniente de la decarbonilación o ruptura de las moléculas presentes como reactivos y productos o por la reacción por parte del solvente de la reacción, como sucedió en los catalizadores de AuDP/C y AuDP/H, lo que representa un resultado alentador para el empleo del cobre en esta reacción.

Pasemos a describir el comportamiento catalítico de CuNPs/M41, que mostró no solo una mejora en cuanto a los valores de conversión, del orden de 59% a las 3 h de reacción, sino también en la selectividad a COL (Figura 4.11).

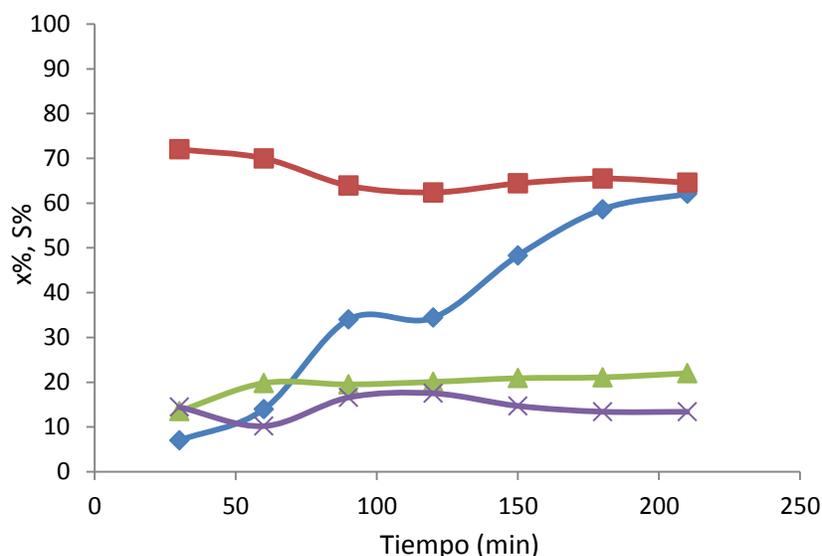


Figura 4.11. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre CuNPS/M41. Evolución de la conversión (◆) y la selectividad hacia COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Tabla 4.2. Propiedades catalíticas de catalizadores de cobre soportados en la hidrogenación del CMD en fase líquida.

Catalizador	TOF (s ⁻¹) ^{a)} x 10 ³	Actividad Total ^{b)} (mol/g Cu s) x 10 ⁶	S% COL ^{c)}
<i>Cobre</i>			
Cu/A	3	7,7	15
Cu/S	1	1,2	15
Cu/H	9	6,2	38
Cu/C	3	11,4	45
CuH2/M48	2	1,7	42
CuH4/M48	2	1,4	51
CuH8/M48	1	0,5	49
CuI5/M48	1	1,1	48
CuI10/M48	2	1,3	47
CuI20/M48	7	4,3	58
CuNPs/S	<1	0,2	22
CuNPs/C	<1	2,6	73
CuNPs/M41	1	4,0	65
CuNPS	8	39,0	87

a) Moles convertidos por mol de metal expuesto y por segundo.

b) Moles de cinamaldehído convertidos por g de metal y por segundo.

c) Selectividad hacia el alcohol insaturado COL, medidos a 5-20% de conversión.

A modo de conclusión para estos catalizadores de cobre preparados sobre el soporte mesoporoso MCM-48 y en base a su performance catalítica en la reacción de hidrogenación del CMD, se propuso el siguiente **modelo de catalizador**, representado en la Figura 4.12.

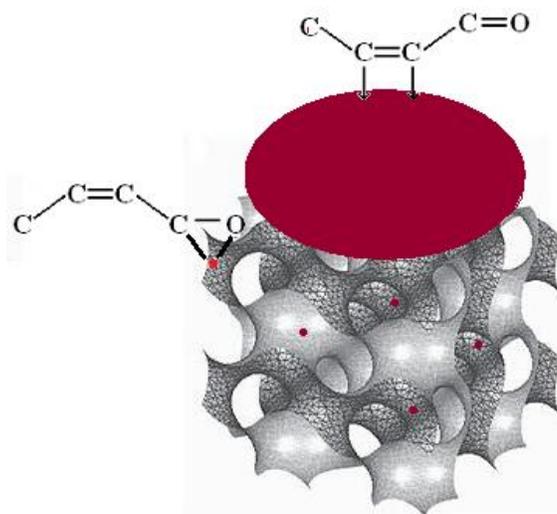


Figura 4. 12. Representación de un catalizador Cu/MCM-48 reducido selectivo, mostrando diferentes modos de adsorción de aldehídos α,β -insaturados.

4.4.3.3. Efecto del pretratamiento de los catalizadores de cobre y del solvente

Tradicionalmente los catalizadores de cobre destinados a hidrogenaciones se emplean bajo su forma reducida. Esta práctica se basa en el hecho de que la superficie del cobre metálico resulta más energética para disociar el hidrógeno [lviii]. En base a esta consideración las primeras evaluaciones catalíticas se realizaron reduciendo los catalizadores de cobre a temperaturas de aproximadamente 300 °C. Esta práctica es muy engorrosa ya que reviste un pretratamiento riguroso que requiere evitar cualquier mínimo contacto con una atmosfera oxidante.

Debido a las dificultades encontradas durante las experiencias de reducción *ex-situ* de los catalizadores, y con el objeto de analizar si el estado de oxidación del catalizador afecta los resultados de los ensayos catalíticos se consideró realizar algunas experiencias adicionales. Para esto, se llevaron a cabo las reacciones de

hidrogenación del CMD, utilizando los catalizadores de cobre afectados por un pre-tratamiento oxidante, con aire cromatográfico a 400 °C, manteniendo inalterables los demás parámetros de reacción como masa de catalizador, volumen y concentración de la solución de CMD, velocidad de agitación, temperatura de reacción, etc.

En la Figura 4.13. se presenta la variación en el tiempo de la conversión y selectividad hacia COL obtenidos como resultado de la reacción para el catalizador CuI/A calcinado.

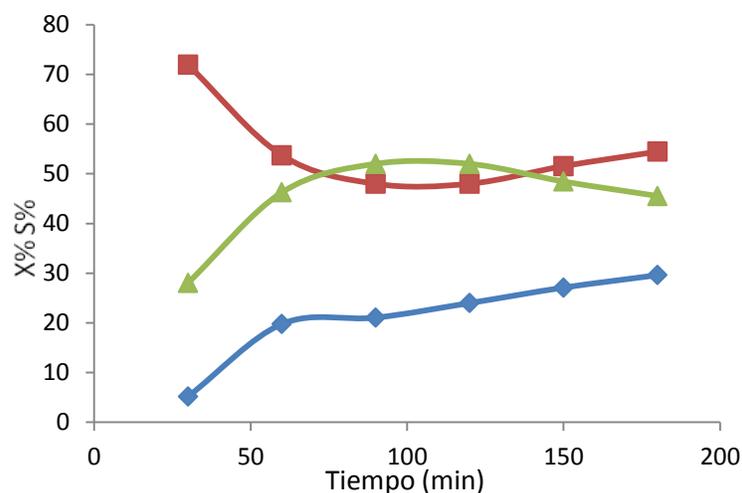


Figura 4.13. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre CuI/A calcinado. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia COL (■), HCM (▲) en el tiempo.

Se pudo observar que se produce un aumento de la conversión del cinamaldehído con respecto a la misma reacción empleando el mismo catalizador con un pre-tratamiento de reducción. Si bien el aumento de la actividad es menor a un orden de magnitud, este resultado es llamativo, ya que implica que existen especies de

hidrógeno adsorbidas en la superficie de las partículas de óxido de cobre, al menos al inicio de la reacción.

Aun más llamativo resultó la mayor selectividad encontrada en la hidrogenación selectiva del grupo C=O, dando COL como principal producto, también al comienzo de la reacción.

Estos resultados llevaron a evaluar los catalizadores sometidos a un pre-tratamiento de oxidación. En la Tabla 4.3 se muestran comparativamente los resultados de actividad específica, TOF y de selectividad hacia el COL, obtenidos para los catalizadores afectados con cada uno de los pretratamientos, ya sea reductivo u oxidante.

Tabla 4.3. Propiedades catalíticas de catalizadores de Cu soportados, con diferentes pre-tratamientos.

Catalizador	TOF (s ⁻¹) ^{a)} X 10 ³	Actividad Total ^{b)} X 10 ⁶ (mol/g Cu s)	% COL ^{c)}
CuI/A	3	7,7	15
CuI/A cal.	5	12,7	73
CuI/S	1	1,2	15
CuI/S cal.	3	2,8	75
CuH2/M48	2	1,7	42
CuH2/M48 cal.	4	2,5	10
CuH4/M48	2	1,4	51
CuH4/M48 cal.	3	2,4	30
CuH8/M48	1	0,5	49
CuH8/M48 cal.	3	1,2	23

- a) Moles convertidos por mol de metal expuesto y por segundo.
- b) Moles de cinamaldehído convertidos por g de metal y por segundo.
- c) Selectividad hacia el alcohol insaturado COL, medidos a 5-20% de conversión.

En el caso del catalizador soportado sobre SiO_2 se detectó el mismo fenómeno: un aumento de la selectividad a causa del tratamiento de calcinación. Lo contrario ocurrió en todos los catalizadores soportados sobre MCM-48.

Para explicar estos cambios, deberíamos considerar que si bien no se cuenta con una caracterización química del catalizador en condiciones de reacción (“working catalysts”) podemos especular cual sería el estado de oxidación del cobre al comienzo de la misma. Para los catalizadores soportados sobre alúmina y silica, Cu/A y el Cu/S, luego del pre-tratamiento de calcinación, todas las especies de cobre se encuentran oxidadas, como Cu(II), de acuerdo a los resultados de la caracterización mediante FTIR de CO adsorbido y de XRD. Esta situación es completamente diferente a la que corresponde al catalizador pre-reducido (especies de cobre en estado de oxidación cero o bajos estados de oxidación).

Por el contrario para los catalizadores Cu/M48, la superficie catalítica bajo tratamiento reductor muestra una coexistencia de especies Cu^0 y Cu^+ (también de acuerdo a la caracterización por CO-FTIR), siendo estas últimas las postuladas como selectivas. Así, el tratamiento de oxidación lleva a una superficie catalítica con un estado de oxidación más elevado y por lo tanto menos selectivo.

La mayor actividad encontrada en los catalizadores calcinados estaría relacionada con una mayor disponibilidad de especies de hidrógeno. Para investigar sobre el origen de tales especies, se llevó a cabo una experiencia de hidrogenación de

cinamaldehído utilizando el catalizador CuI/S, reemplazando el H₂ por una presión equivalente de gas inerte, N₂. Los demás parámetros experimentales (masa de los catalizadores, velocidad de agitación, temperatura, concentración de solución de CMD, etc) se mantuvieron constantes. A pesar de la atmósfera de gas inerte, el catalizador CuI/S se mantuvo activo, aunque la conversión alcanzada fue inferior a la desarrollada cuando se emplea H₂ (ver Figura 4.14)

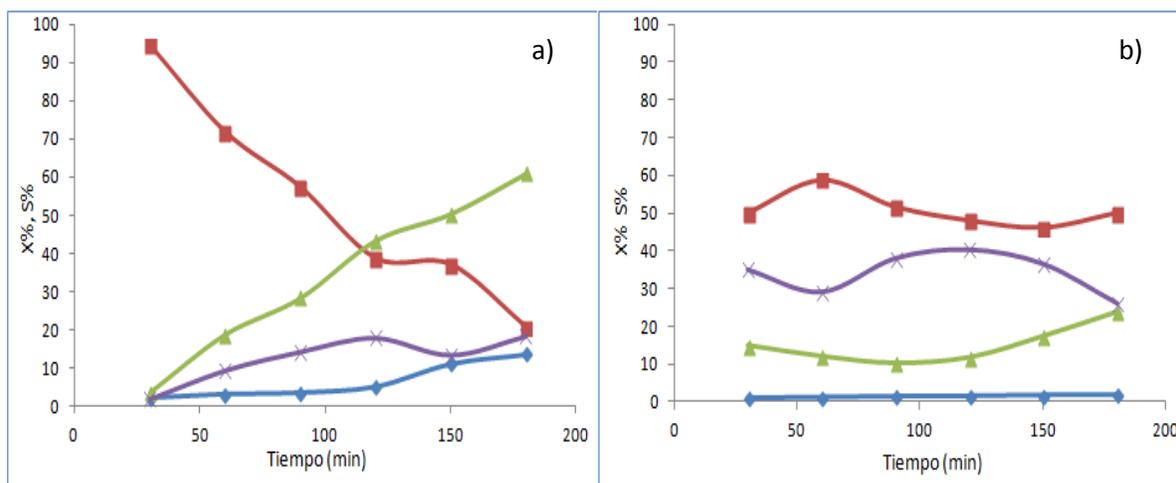


Figura 4.14. Hidrogenación de CMD en isopropanol sobre **a)** CuI/S calcinado en H₂, **b)** CuI/S calcinado en N₂. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia COL (■), HCM (▲) y HOL (x) en el tiempo.

Teniendo en cuenta este resultado, se postuló que especies hidrogenantes provenientes del solvente isopropanol podrían ser responsables de la hidrogenación del cinamaldehído. El isopropanol podría transferir especies hidrogenantes hacia el grupo C=O en presencia de catalizadores de cobre calcinados sobre soportes inertes tradicionales. Además, dado que la especie hidrogenante es químicamente diferente en cuando se empleó en un caso (N₂) y

en otro (H_2) debería esperarse que el patrón de selectividad fuese completamente diferente. Efectivamente esta diferencia es notoria (ver Figura 4.14)

Por último fue importante llevar a cabo la reacción en ausencia de isopropanol y empleando como solvente en su lugar tetrahidrofurano (THF). Este solvente fue seleccionado dado que es dipolar y aprótico protofílico, capaz de aceptar protones, dados los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno que confieren características de base de Lewis y por lo tanto no sería capaz de transferir hidrógeno desde su molécula e hidrogenar. Se encontró que el producto de hidrogenación obtenido en estas condiciones fue el HCM, que proviene de la hidrogenación del enlace olefínico, indicando un marcado cambio del patrón de selectividad, en comparación a cuando se empleó el iPrOH como solvente de la reacción. Los resultados se presentan en la Figura 4.15.

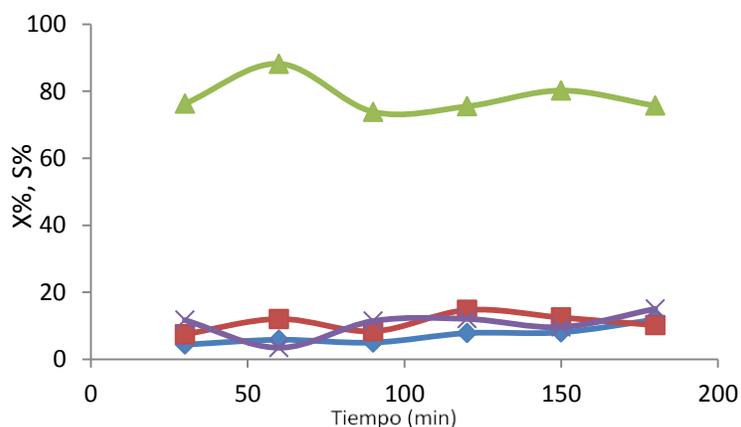


Figura 4.15. Hidrogenación de CMD sobre CuI/S calcinado, en THF. Evolución de la conversión (X%) (◆) y la selectividad hacia COL (■), HCM (▲) e HOL (×) en el tiempo.

También se llevó a cabo la reacción de hidrogenación del CMD de concentración 0,1M en isopropanol (iPrOH), en presencia de H_2 y en ausencia del catalizador, en

donde se confirmó que no se producen reacciones de hidrogenación en cantidades apreciables.

Cabe destacar que durante estas experiencias no se logró identificar la presencia de isopropanona, lo cual sería indicativo de hidrógeno cedido por parte del isopropanol, esto sugiere que el isopropanol se recupera regenerando la molécula. Esto nos ha llevado a reflexionar acerca de la posibilidad de que se establece un ciclo, en el cual la molécula del isopropanol, luego de ceder la especie hidrogenante, se lograría regenerar a través de la rehidrogenación.

Para intentar lograr una explicación de los datos catalíticos de las muestras Cu/A y Cu/S, se planteó un posible mecanismo. Según se ha reportado en la literatura [lix, lx, lxi, lxii] es posible que tenga lugar un mecanismo de reducción por transferencia de hidrógeno desde un alcohol empleado como solvente al enlace C=O del tipo Meerwein-Ponndorof-Verley, en el cual se produciría la activación del enlace C-OH del isopropanol sobre el catalizador formando un alcoholato intermediario. Luego se regeneraría la molécula del alcohol mediante transferencia de un hidrógeno proveniente de la fase gaseosa, este comportamiento sería facilitado por la presencia de las especies oxidadas de cobre presentes en los catalizadores calcinados.

Finalmente, puede concluirse que las velocidades de hidrogenación de CMD resultan superiores cuando se emplean los catalizadores a base de cobre soportado sobre SiO₂ o γ -Al₂O₃ calcinados. Es entonces factible pensar que la presencia del catalizador calcinado en el medio reaccionante produzca, de alguna manera, un aumento de la probabilidad de interacción entre las moléculas de

CMD, las especies hidrogenantes y los sitios activos en la superficie del cobre oxidado. Una posible explicación a esto sería que la adsorción del *i*PrOH ocurre en forma disociativa, dejando hidrógeno quimisorbido en la superficie de los metales. Estos átomos de hidrógeno quimisorbidos aumentan el número de sitios con los cuales la molécula de CMD puede interaccionar e hidrogenarse.

Como se conoce, la capacidad de quimisorción de hidrógeno a partir de su molécula, es un proceso más lento en los metales de transición no nobles como el cobre, comparado con metales nobles, dada la dificultad de este metal de adsorber disociativamente la molécula de H_2 . Esto hace que estos metales presenten actividades inferiores a las que se consiguen cuando se emplean metales nobles como fase activa.

En las experiencias llevadas a cabo en esta tesis, se pudo determinar que el solvente *i*PrOH, es capaz de actuar como un agente de transferencia de hidrógeno cuando se emplean catalizadores con un pretratamiento oxidante, que conduce en forma general a un aumento de la actividad de los catalizadores a base de cobre para la reacción de hidrogenación de CMD, y aún más, resulta en un incremento en la selectividad hacia el alcohol cinámico, en particular cuando este metal de transición es soportado en soportes inertes tradicionales como alúmina y sílice amorfa.

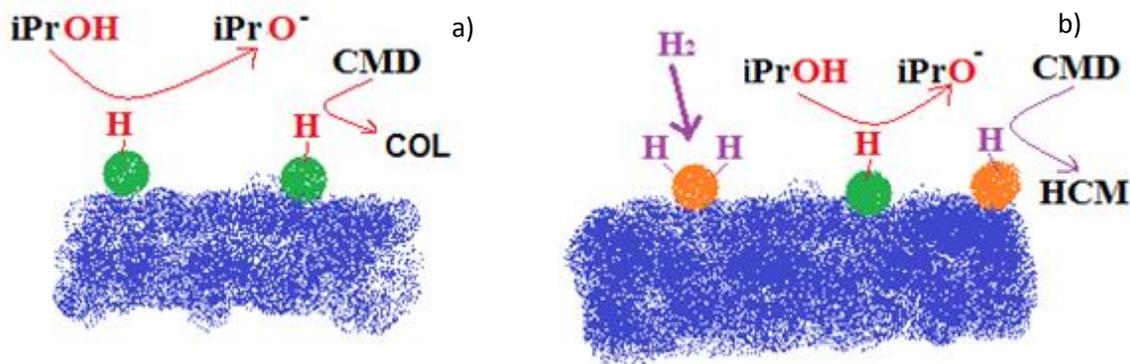


Figura 4.16. Esquema de las posibles especies hidrogenantes. **a)** Reacción de transferencia de especies hidrogenantes desde el isopropanol (iPrOH) como solvente, **b)** desde la fase de H₂ gaseoso, en la hidrogenación del CMD en fase líquida, para Cu/S.

Posiblemente el incremento en la velocidad de la reacción se deba a que la abstracción de hidrógeno desde el isopropanol sea un proceso con una velocidad superior para el cobre, que la adsorción disociativa a partir de la molécula de H₂.

En el caso de catalizadores soportados sobre MCM-48, se observó un leve incremento en la actividad del catalizador, pero no una mejora apreciable en la selectividad, muy por el contrario se encontró una disminución de la hidrogenación del grupo carbonilo. Esta diferencia significativa podría ser explicada en base al modelo de catalizador propuesto para este grupo de catalizadores de Cu soportados en óxidos mesoporosos, representado en la Figura 3.34. Ya que el pretratamiento oxidante no lograría una modificación significativa en las especies de cobre.

4.4.3.4 Catalizadores de cobre soportados sobre óxidos con propiedades redox (α -Fe₂O₃, CeO₂).

En la Figura 4.17 se muestra la variación de la conversión y la selectividad en el tiempo para los catalizadores soportados sobre los óxidos hematita y ceria.

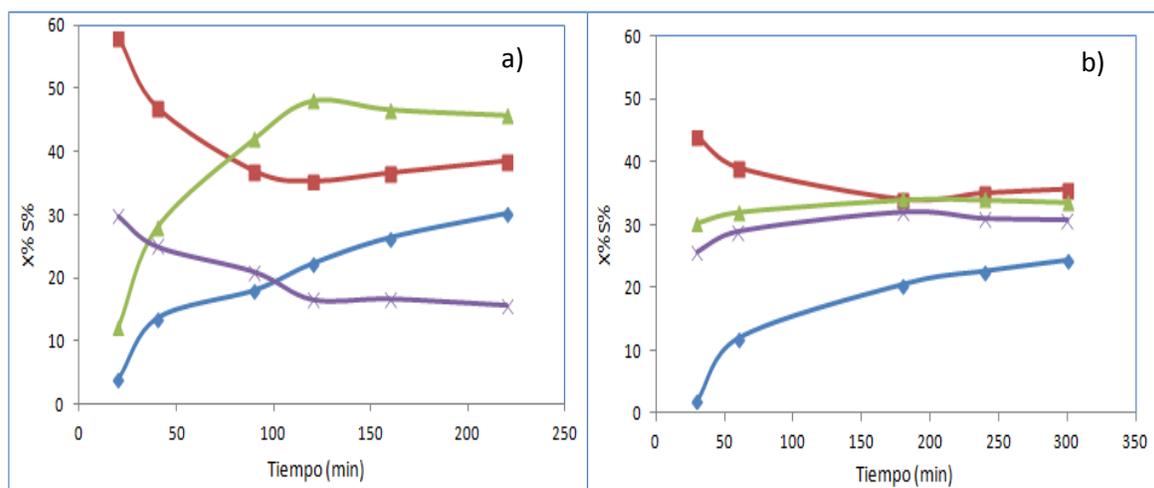


Figura 4.17. Hidrogenación de CMD en fase líquida sobre los catalizadores **a)** CuI/C y **b)** CuI/H. Evolución de la conversión (♦) y la selectividad hacia el COL (■), HCM (▲) y HOL (×) en el tiempo.

Además en la Figura 4.18 se presentan en forma comparativa los resultados de la evaluación catalítica de CuI/H y CuI/C luego de 3 h de reacción. A efectos comparativos también se presentan los datos correspondientes al catalizador CuI/S.

Los resultados en actividad total y hacia cada producto, expresados como moles convertidos por gramo de cobre y por segundo, demuestran que existen diferencias importantes entre los catalizadores evaluados.

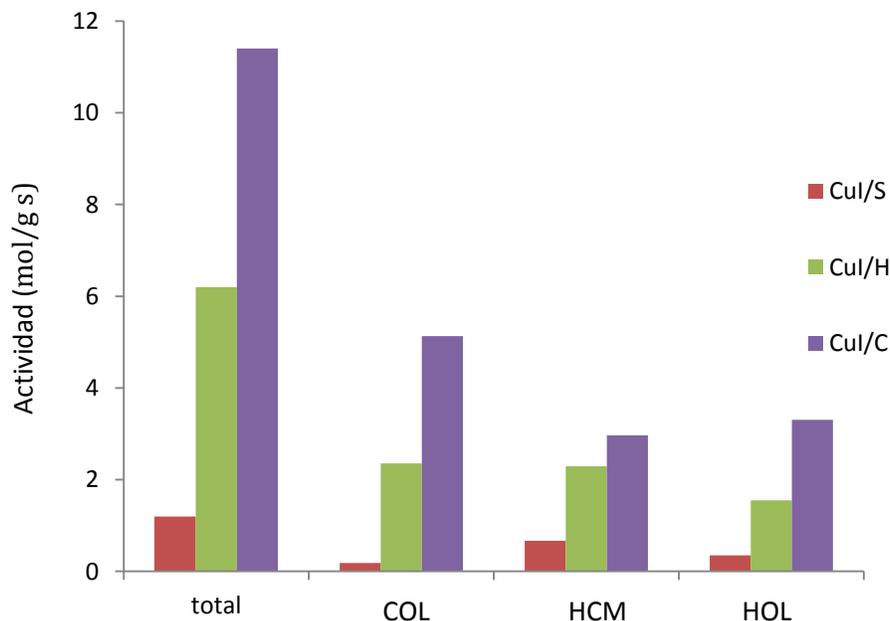


Figura 4. 18. Hidrogenación de cinamaldehído. Actividad total y a los productos (3 h de reacción) expresados en mol/g Cu s.

Es notorio que la actividad específica lograda por el catalizador soportado sobre ceria es mayor que para Cu/H y Cu/S, mostrando el efecto promotor de este soporte sobre el cobre. Cuando se comparan los TOF resulta que el catalizador soportado sobre hematita es el más activo, con valores superiores a Cu/C, por ello se deduce que la mayor actividad no está vinculada con un efecto de alta dispersión del cobre sobre la ceria [^{xiii}], sino con un aumento concreto de la actividad. A partir de esto se postula que existirían sitios en la interfaz cobre/ceria capaces de hidrogenar el cinamaldehído. Estos sitios son selectivos hacia el COL, ya que al comparar los resultados de las selectividades de los diferentes catalizadores en la Figura 4.18, se observa como este parámetro es mayor para Cu/C que para el Cu/S y Cu/H estudiados. En cuanto al catalizador Cu/H, se midieron actividades y selectividades notoriamente superiores al caso del

catalizador CuI/S, de lo que se concluye que la hematita desarrolla un efecto promotor marcado sobre el cobre. Este resultado es similar al observado para el oro ya que AuDP/H presenta elevados valores de actividad, que fueron en su momento asignados a un efecto promotor del óxido de hierro sobre el metal noble [liv].

Finalmente es importante remarcar las propiedades catalíticas de CuI/C en comparación con los catalizadores basados en oro. De la comparación de los datos de la Tabla 4.2 con los de la Tabla 4.1 se concluye que CuI/C presenta valores de actividad comparables con AuDP/H (el catalizador que presenta la mayor conversión de cinamaldehído).

Haciendo un análisis de los catalizadores de Pt, es interesante comparar Pt/C con CuI/C. La selectividad es similar, con valores de 47 y 50% respectivamente, para conversiones del 10%; estas buenas selectividades de las formulaciones con cobre comparables a las de algunos metales nobles representan una mejora en los costos de los catalizadores.

4.4.3.5. Estudio del reuso de los catalizadores de cobre.

Debido a que la mejor performance principalmente en cuanto a la selectividad deseada del catalizador CuNPs/M41, se decidió ensayar el reuso de dicho catalizador.

Una vez concluida la reacción inicial el catalizador se recuperó a partir de una filtración en vacío y se lavó con isopropanol. Luego se sometió a un pre-tratamiento de reducción para finalmente llevar a cabo un nuevo test catalítico de

la muestra en las mismas condiciones de temperatura, velocidad de agitación y presión de hidrógeno, concentración de la solución de CMD, que en el uso.

Se observó un patrón catalítico similar al uso original mostrado en la Figura 4.11.

Demostrando la posibilidad de reuso de este catalizador.

4.4.4. Evaluación catalítica en la hidrogenación selectiva del crotonaldehído.

Se evaluaron algunas muestras de Cu/M48 y el catalizador CuI/S, en la reacción de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. Esta reacción tiene la particularidad que en este caso la tendencia termodinámica a hidrogenar el enlace olefínico frente al carbonílico, es mucho más marcada que en caso del cinamaldehído, por la falta de impedimento estérico.

En la Tabla 4.4 se reportan los resultados de catalizadores de Cu soportados seleccionados que se estudiaron en la reacción de hidrogenación del crotonaldehído. La selectividad en este caso es menor que cuando fueron ensayados en la reacción de CMD, mientras que para el caso de la conversión la tendencia se invierte.

Tabla 4.4. Propiedades catalíticas de catalizadores de Cu soportados, testeados en la hidrogenación del crotonaldehído.

Catalizador	Actividad (mol/ g Cu s) $\times 10^6$	TOF (s^{-1}) ^{a)} $\times 10^3$	S COL % ^{b)}	S COL % ^{c)}
CuI/S	3,2	3	7	6
CuH4/M48	1,1	1	--	--
CuI10/M48	1,9	2	46	42
CuI20/M48	1,8	2	48	40

a) Moles de crotonaldehído convertidos por mol de metal expuesto y por segundo.

b) Selectividad hacia el alcohol crotilico, medido a 10% de conversión.

c) Selectividad hacia el alcohol crotilico, medido a 30% de conversión.

El gráfico de la variación de la conversión del crotonaldehído en función del tiempo para el catalizador CuI/S se puede observar en la Figura 4.19. La selectividad hacia al alcohol crotilico es inferior al 12% durante todo el tiempo de la reacción. Tal como se determinó para la reacción de hidrogenación del CMD, este catalizador de cobre soportado en un soporte inerte puede ser considerado no selectivo para la hidrogenación del grupo carbonilo.

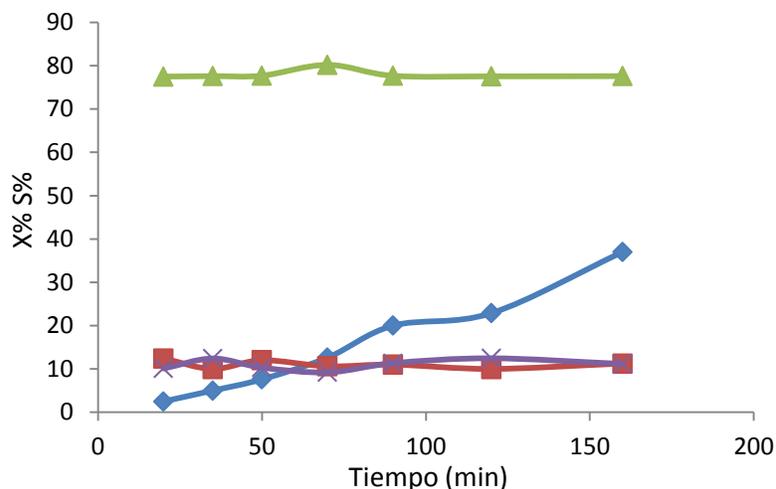


Figura 4.19. Hidrogenación de Crotonaldehído, en fase líquida para CuI/S. Evolución de la conversión (X%) (◆) Selectividad hacia el alcohol crotilico (■), butanal (▲) y butanol (×) en el tiempo.

Cabe destacar que no se observó desactivación durante el tiempo de la reacción. Este resultado es muy importante ya que el proceso de desactivación es comúnmente observado en hidrogenación de compuestos α,β -insaturados en fase líquida.

Por otra parte, el catalizador CuI20/M48, fue más selectivo hacia al alcohol crotilico, al menos durante las primeras etapas de la reacción, a bajos valores de conversión. La selectividad hacia el alcohol crotilico fue del orden de 70-80%, obtenida a bajos niveles de conversión. Esta selectividad va disminuyendo con el avance del tiempo en la reacción, como se muestra en la Figura 4.20, aunque estos valores fueron siempre mayores a los correspondientes a CuI/S.

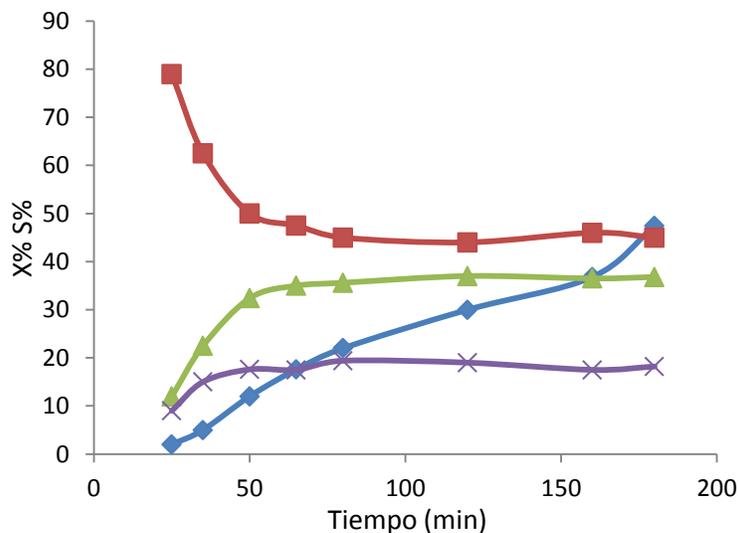


Figura 4.20. Hidrogenación de crotonaldehído, en fase líquida sobre CuI20/M48.

Evolución de la Conversión (◆) y la selectividad hacia el alcohol crofílico (■), butanal (▲) y butanol (×) en el tiempo.

La comparación de la selectividad hacia el alcohol crofílico de CuI20/M48 y CuI/S al mismo nivel de conversión (10%), muestra que el cobre soportado sobre la MCM-48 es mucho más selectivo que cuando este metal se soporta en SiO₂ (ver Tabla 4.3), el mismo comportamiento fue observado para estos catalizadores testeados en la hidrogenación del CMD.

A partir de estos ensayos de reacción se concluyó que los catalizadores estudiados muestran un perfil con un comportamiento similar en cuanto a selectividad, independientemente del sustrato elegido ya sea en la reacción del cinamaldehído y/o del crotonaldehído, este comportamiento encontrado en los catalizadores a base de cobre indicaría que la performance del catalizador sería independiente del reactivo, por lo menos en las condiciones experimentales empleadas en este trabajo de tesis.

4.5. Conclusiones del capítulo.

El CuNps es altamente selectivo para la hidrogenación del cinamaldehído. Esta propiedad conjuntamente con sus valores de actividad, disminuyen cuando ese metal se soporta.

Los catalizadores a base de Cu pueden presentar en muchos casos actividades superiores a las obtenidas con catalizadores con metales nobles como fase activa, como oro o la plata, pero menores a las correspondientes al Pt.

A partir de lograr una interacción cobre-soportes reducibles, como la hematita y la ceria se introducen alteraciones en la reducibilidad y se observa una influencia de especies del soporte en los patrones catalíticos, como una mejora apreciable en la velocidad de hidrogenación del grupo C=O, con el concomitante aumento en la selectividad del producto deseado, el alcohol insaturado (COL). El cobre altamente disperso o la formación de especies en estados de oxidación +1, se producen cuando el Cu se soporta en óxidos mesoporosos MCM-48 y MCM-41, lográndose catalizadores con aceptables actividades y selectivos hacia la formación del producto deseado, el alcohol insaturado.

4.6. Referencias

ⁱ V. Ponec; Appl. Catal. A: Gen., 149, (1997), 27.

ⁱⁱ M. Consonni, R. Touroude, D. Yu. Murzin; Chem. Eng. Tech., 21, (1998).

ⁱⁱⁱ M. Che, C.O. Bennett; Advances in Catal., [Review]: 36, (1989), 55.

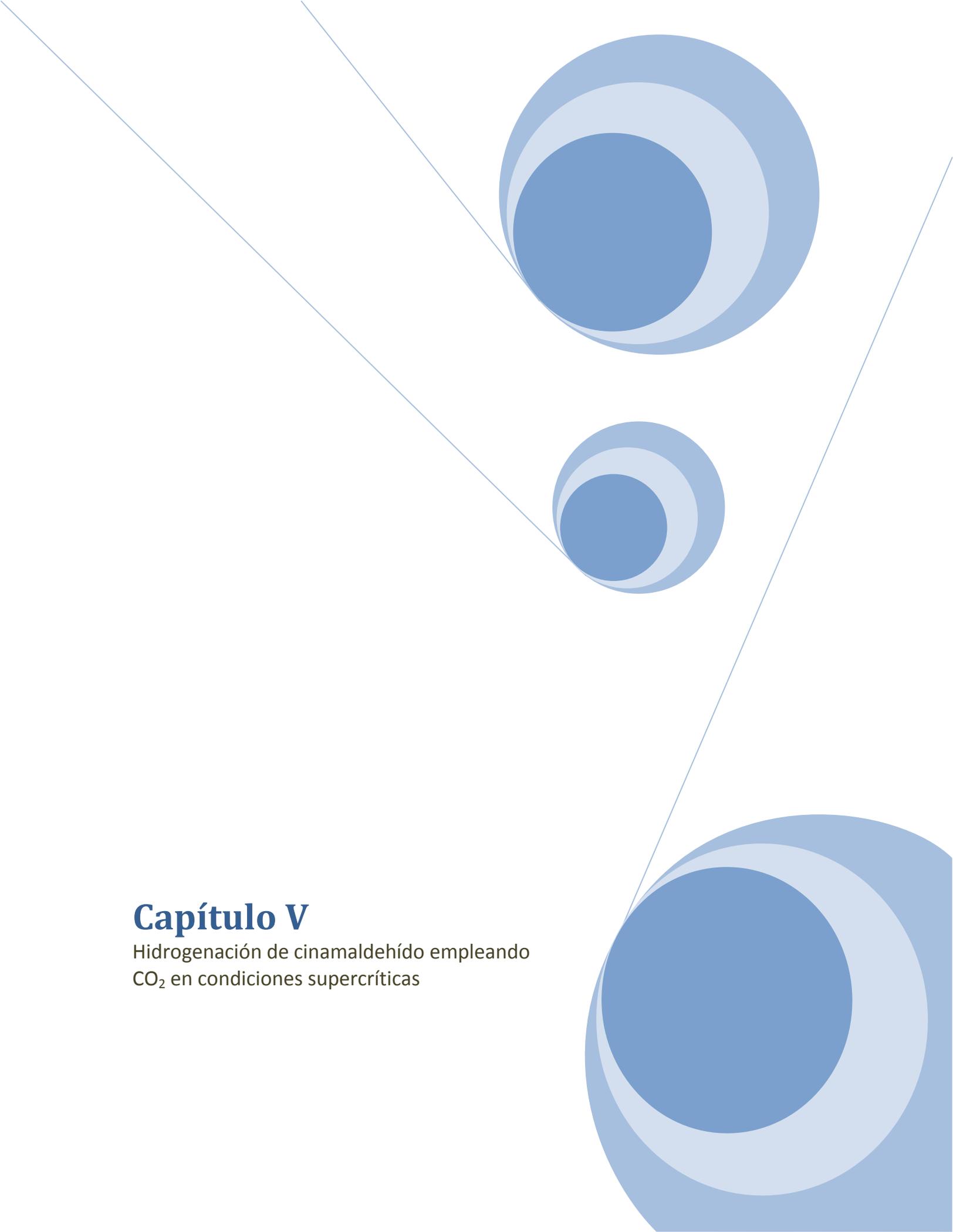
^{iv} M. A. Vannice, B. Sen; J. Catal., 115, (1989), 65.

- ^v J. P. Breen, R. Burch, J. Gomez-Lopez, K. Griffin, M. Hayes; *Appl. Catal. A: Gen.*, 268, (2004), 267.
- ^{vi} J. Hájek, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Yu. Murzin; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 217, (2004), 145.
- ^{vii} S. Fujita, Y. Sano, B. M. Bhanage, M. Arai; *J. Catal.*, 225 (2004), 95.
- ^{viii} G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot; *Appl. Catal. A: Gen.*, 257, (2004), 107.
- ^{ix} A. M. Silva, O. A. A. Santos, M. J. Mendes, E. Jordao, M. A. Fraga; *Appl. Catal. A: Gen.*, 241, (2003), 155.
- ^x U. K. Singh, M. A. Vannice; *J. Catal.*, 199, (2001), 73.
- ^{xi} A. Maroto-Valiente, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz; *Catal. Today*, 93–95, (2004), 567.
- ^{xii} L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zaroni; *J. Catal.*, 182, (1999), 186.
- ^{xiii} S. Schimpf, M. Bron, P. Claus; *Chem. Engin. Journ.*, 101, (2004), 11.
- ^{xiv} B. C. Khanra, Y. Jugnet, J. C. Bertolini; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 208, (2004), 167.
- ^{xv} Mohr, H. Hofmeister, P. Claus; *J. Catal.*, 213, (2003), 86.
- ^{xvi} S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus; *Catal. Today*, 72, (2002), 63.
- ^{xvii} T. B. L. W. Marinelli, V. Ponc; *J. Catal.*, 156, (1995), 51.
- ^{xviii} Y. Pei, H. Hu, J. Fang, M. Qiao, W. Dai, K. Fan, H. Li; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 211, (2004), 243.
- ^{xix} M. del C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melián-Cabrera, J. L. G. Fierro; *Appl. Catal. A: Gen.*, 233, (2002), 183.
- ^{xx} I. Kun, G. Szöllösi, M. Bartók; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 169, (2001), 235.

- ^{xxi} E. L. Rodrigues, J. M. C. Bueno; *Appl. Catal. A: Gen.*, 257, (2004), 201.
- ^{xxii} F. Ammari, J. Lamotte, R. Touroude; *J. Catal.*, 221, (2004), 32.
- ^{xxiii} G. Cárdenas, R. Oliva, P. Reyes, B. L. Rivas; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 191, (2003), 75.
- ^{xxiv} E. L. Rodrigues, J. M. C. Bueno; *Appl. Catal. A: Gen.*, 232, (2002), 147.
- ^{xxv} M. Okumura, T. Akita, M. Haruta; *Catal. Today*, 74, (2002), 265.
- ^{xxvi} B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz; *Appl. Catal. A: Gen.*, 205, (2001), 227.
- ^{xxvii} B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos; *Appl. Catal. A: Gen.*, 192, (2000), 289.
- ^{xxviii} V. Ponec, *Int. Quant. Chem.* 12, 2, (1997), 1.
- ^{xxix} J. L. Davis, M.A. Barteau, *J. Molec. Catal.*, 77, (1992), 109.
- ^{xxx} P. S. Cremer, C. Stanners, J. W. Niemantsnedriet, Y. R. Shen, G.A Somorjai, *Surf. Sci.*, 328, (1995), 111.
- ^{xxxi} P. Claus, *Topic in Catalysis*, 5, (1998), 51.
- ^{xxxii} B. C. Campo, Tesis Doctoral en Ing. Química, Universidad Nacional del Sur, (2008).
- ^{xxxiii} B. Campo, G. Santori, C. Petit, M.A.Volpe, *Appl. Catal. A: Gen.* 359, (2009), 79.
- ^{xxxiv} R.A. Rajadhyaksha, S.L. Karwa, *Chem. Eng. Sci.* 41, (1986), 1765.
- ^{xxxv} M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.* 163, (1997), 111.
- ^{xxxvi} N. Bertero, A. F. Trasarti, C. R.; Apesteguía, A. J. Marchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 394, (2011) 228.
- ^{xxxvii} Y. Moglie, F. Alonso, C. Vitale, M. Yus, G. Radivoy, *Tetrahedron*, 62, (2006), 2812.
- ^{xxxviii} Y. Moglie, C. Vitale, G. Radivoy, *TetrahedronLett.* 49, (2008), 1828.
- ^{xxxix} F. Nador, L. Fortunato, Y. Moglie, C. Vitale, G. Radivoy, *Synthesis* (2009), 4027.
- ^{xl} F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.*, 10, (2010), 1875.

- ^{xli} F. Nador, C. Vitale, Y. Moglie, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, *Tetrahedron*, 66, (2010), 4318.
- ^{xlii} F. Nador, M. A. Volpe, F. Alonso, A. Feldhoff, A. Kirschning, G. Radivoy, *App. Catal. A: Gen.* 455, (2013), 39.
- ^{xliii} Y. Moglie, F. Alonso, C. Vitale, M. Yus, G. Radivoy, *Tetrahedron* 62, (2006), 2812.
- ^{xliv} Y. Moglie, E. Mascaró, F. Nador, C. Vitale, G. Radivoy, *Synthetic Communications*, 38, (2008), 3861.
- ^{xlv} Y. Moglie, F. Alonso, C. Vitale, M. Yus, G. Radivoy, *Appl. Catal. A: Gen.* 313, (2006), 94.
- ^{xlvi} J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27, (1985), 151.
- ^{xlvii} G. Hutchings, F. King, I. Okoye, C. Rochester, *Appl. Catal. A* 83, (1992) L7;
- ^{xlviii} G. Hutchings, F. King, I. Okoye, M. Padley, C. Rochester, *J. Catal.* 148, (1994), 438.
- ^{xlix} A. Marchi, D. Gordo, A. Trasarti, C. Apesteguia, *Appl. Catal. A: Gen.* 249, (2003), 53.
- ^l C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* 236, (2005), 80.
- ^{li} B. Campo, S. Ivanova, C. Gigola, C. Petit, M. Volpe, *Catal. Today* 133, (2008), 661.
- ^{lii} K.-J. You, Ch-T.Chang, B.-J.Liaw, C.-T.Huang, Y.-Z. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 361, (2009), 65.
- ^{liii} Y. Zhu, L. Tian, Z. Jiang, Y. Pei, S. Xie, M. Qiao, K. Fan, *J. Catal.* 281, (2011), 106.
- ^{liv} J. Lenz, B. C. Campo, M. Alvarez, M. A. Volpe, *J. of Catal.* 267, (2009), 50.
- ^{lv} M. Haruta, *Catal. Today* 36, (1997), 153.
- ^{lvi} V.G. Litovchenko, A.A. Efremov, *Condensed Matter Physics*, 2, (1999), 561.
- ^{lvii} G.F. Santori, M. L. Casella, G. J. Siri, H. R. Adúriz, O. A. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen.* 197, (2000), 141.
- ^{lviii} A. Chambers, S.D. Jackson, D. Stirling, G. Webbs, *J. Catal.* 168, (1997), 301.

- ^{lix} G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* 92, (1992), 1051.
- ^{lx} H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 444, (1925), 221.
- ^{lxi} Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 37, (1925), 537.
- ^{lxii} W. Ponndorf, *Angew. Chem.* 39, (1926), 138.
- ^{lxiii} Y. Hu, L. Dong, M. Shen, D. Liu, J. Wang, W. Ding, Y. Chen, *Appl. Catal. B: Environm.* 31, (2001), 61.

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a gradient from dark blue in the center to light blue on the outside. The circles are arranged in a vertical line, with the largest at the top, a medium one in the middle, and the largest at the bottom. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a V-shape that frames the circles.

Capítulo V

Hidrogenación de cinamaldehído empleando
CO₂ en condiciones supercríticas

5.1. Introducción.

5.1.1. Estudios previos

En el capítulo anterior se concluyó que la actividad de los catalizadores basados en cobre era relativamente baja, fundamentalmente al ser comparados con la actividad de los catalizadores basados en Pt, evaluados para las reacciones de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida.

En la búsqueda de propiciar una mayor actividad de los catalizadores de cobre se decidió llevar a cabo ensayos de hidrogenación selectiva en condiciones supercríticas, empleando CO₂ como solvente.

La importancia tecnológica de las reacciones llevadas a cabo en condiciones supercríticas han sido ampliamente comentada [i]. Además, los solventes supercríticos como el CO₂ presentan amplia aceptación desde el punto de vista de los postulados de la Química Verde. Por otra parte, en el instituto Plapiqui, donde se ha desarrollado esta tesis, existe una gran experiencia desarrollada en la aplicación de las condiciones supercríticas a diferentes reacciones o procesos. En un trabajo previo [xii] se realizó un estudio profundo de reacciones de hidrogenación de aceites comestibles empleando CO₂ supercrítico y catalizadores a base de Pd.

En el presente estudio se intentó extender el estudio previo a catalizadores de cobre y platino para la hidrogenación de cinamaldehído.

5.1.2. Fluidos supercríticos (FSCs) como medios de reacción

El significado del término fluido supercrítico se explica en la Figura 5.1 donde se muestra un diagrama de fases presión-temperatura para un sistema de un componente, el CO₂. Las líneas continuas representan los límites entre las fases. La línea discontinua pone de manifiesto la distinción entre vapor y gas; el primero puede ser licuado aumentando la presión, por el contrario, un gas por encima de la temperatura crítica, ya no puede serlo, independientemente del aumento de la presión.

Desde el punto de vista práctico, es importante aclarar que al observar una muestra que alcanza el punto crítico, el menisco de la interfase líquido-gas desaparece ya que no hay distinción entre las dos fases

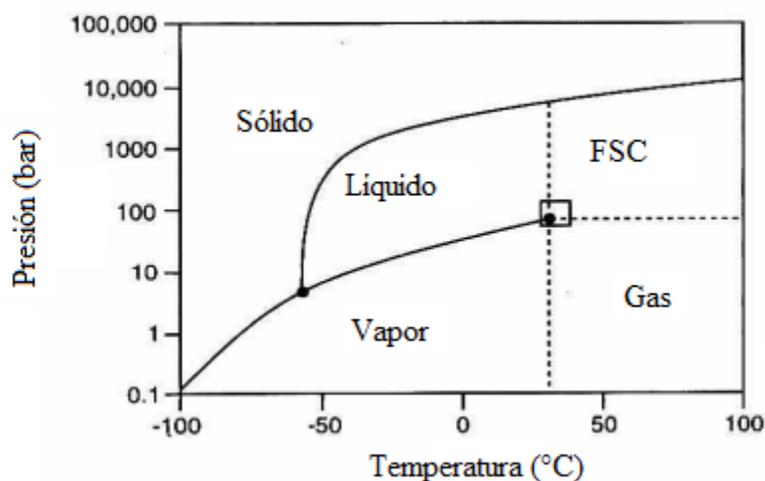


Figura 5. 1. Diagrama de fase Presión-Temperatura para el sistema CO₂.

En forma general, a temperatura y presión por encima de las críticas, una sustancia se convierte en un fluido supercrítico (FSC) que se comporta como “un

híbrido entre un líquido y un gas”, es decir, puede difundir como un gas (efusión), y disolver sustancias como un líquido (disolvente) [i].

Un fluido supercrítico posee propiedades de disolvente que se parecen a las de un líquido, pero también exhibe propiedades de transporte parecidas a las de un gas. De esta manera, no solo puede disolver solutos sino que también es miscible con los gases ordinarios y puede penetrar en los poros de los sólidos. Los fluidos supercríticos tienen una viscosidad más baja y un coeficiente de difusión más elevado que los líquidos. La densidad de un fluido supercrítico aumenta al aumentar la presión y, al aumentar la densidad, la solubilidad de un soluto en el fluido supercrítico aumenta de manera notoria [iii]. En particular, las excelentes propiedades de transporte de masa de estos fluidos, les permite incrementar de manera notable las velocidades de hidrogenación de sustratos de elevado peso molecular (como sería el caso del cinamaldehído) obteniendo velocidades comparables con aquellas alcanzadas en los procesos de hidrogenación de hidrocarburos de cadena corta en fase gaseosa [iv, v].

Estos aspectos son los que, si se logran las condiciones operacionales adecuadas, elevan considerablemente las velocidades de las reacciones. Esta propiedad es la que se intenta aprovechar en el marco de esta tesis.

Otro aspecto a considerar es que la solubilidad de un soluto determinado en un fluido supercrítico es inferior a la alcanzada con solventes orgánicos, pero suficiente como para lograr ventajas económicas, debido a sus excelentes propiedades de transporte que facilitan la penetración en el medio y la separación posterior de la solución [vi]. La engorrosa tarea de separación del solvente es uno

de los aspectos no deseados de las hidrogenaciones en fase líquida tradicionales y que a su vez están reñidos con uno de los 12 principios de la Química Verde.

A continuación se enumeran las ventajas del empleo de FSC para llevar a cabo reacciones:

Velocidad: Los incrementos observados en la velocidad encuentran su justificación en el aumento de la concentración superficial de los reactivos como también en la eliminación de limitaciones de transporte de manera que proporcionan las excepcionales propiedades de transferencia de los FSC.

Selectividad: En los procesos que involucran FSC, la posibilidad de desvincular la temperatura de la concentración de H₂ permite trabajar en condiciones de temperatura en las cuales se puede lograr la optimización de la selectividad deseada sin provocar una disminución de la conversión de la reacción. La posibilidad de modificar libremente la concentración del H₂ en el medio de reacción permite seleccionar las concentraciones de este gas que logren maximizar la selectividad. Por ejemplo una elevada concentración de H₂ en el medio provoca un exceso de gas en la superficie activa del catalizador favoreciendo la hidrogenación del doble enlace. Por el contrario en la hidrogenación de compuestos carbonílicos α,β -insaturados el exceso de H₂ es indeseable ya que provoca la sobresaturación de los grupos funcionales.

Temperatura: La hidrogenación de los dobles enlaces presentes en diferentes moléculas es una reacción exotérmica, por lo que las dificultades en la eliminación del calor pueden provocar la limitación de la velocidad de la reacción, así como también conducir a la degradación parcial de los productos o reactivos que son

sometidos a largos periodos de reacción a elevadas temperaturas. Los FSC presentan propiedades físicas muy favorables para el transporte de calor, sumado a que las reacciones llevadas a cabo en estos medios operan generalmente con soluciones diluidas [vii]. Por esto, la temperatura puede ser ajustada en rangos muy estrechos con los beneficios de un aumento en la uniformidad y calidad de los productos.

Vida útil del catalizador: El poder solvente de los FSC combinado con las excelentes propiedades de transporte de masa permiten la extracción de compuestos que pueden bloquear los sitios activos del catalizador con la consecuente disminución de su vida útil.

La Tabla 5.1. muestra valores de temperatura y presión críticas de algunos compuestos que se utilizan comúnmente como fluidos supercríticos.

Tabla 5.1. Temperaturas y presiones críticas de compuestos utilizados como fluidos supercríticos.

Compuesto	Temperatura Crítica (°C)	Presión Crítica (bar)
Agua	374,14	220,5
Dióxido de carbono	31,05	73,8
Etano	32,35	48,8
Propano	96,65	42,5

En particular, la temperatura y presión críticas del CO₂ son lo suficientemente adecuadas para hacer que el CO₂ supercrítico (scCO₂) sea de un gran valor como

disolvente, junto con su fácil accesibilidad, bajo costo, falta de toxicidad, inercia química y el hecho de que es no inflamable.

5.1.3. Aplicación de FSCs como solventes para reacciones de hidrogenación selectiva.

La miscibilidad del hidrógeno con el sustrato de la reacción es elevada al emplear FSC, esto trae aparejado, como ya se comentó altas conversiones y selectividades de reacción.

Hasta ahora, el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) se ha empleado con éxito en diferentes reacciones catalíticas [^{viii}] y dentro de los ejemplos a nombrar se encuentra la hidrogenación selectiva de cinamaldehído sobre catalizadores de Pt soportado sobre sílice o alúmina [^{ix, x, xi}]. Para estos catalizadores se obtuvieron selectividades hacia el alcohol insaturado del 53 y 93%, respectivamente.

5.2. Metodología. Condiciones operativas en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en condiciones supercríticas

Los valores de la mayoría de los parámetros operacionales fueron seleccionados en base a trabajos previos realizados en el grupo empleando CO₂ como FSC [^{xii, xiii, xiv, xv}]. En dichos trabajos se aseguró que las reacciones se llevaron a cabo en fase homogénea, lo que fue confirmado a través de una sencilla inspección visual. En las reacciones se utilizó CO₂ extra seco (<100 ppm H₂O), isopropanol calidad ACS y trans- cinamaldehído (<99,9%, Aldrich).

Las reacciones se llevaron a cabo en una celda de alta presión de 23 mL, provista de una ventana de zafiro, la que facilita la inspección visual. Para más detalles ver referencia [xvi].

Se emplearon 0,12 g de catalizador pre-reducido envuelto en papel de filtro de 10 μm de diámetro de poro. Se introdujeron 0,550 g de cinamaldehído dentro de la celda de reacción, se purgó el sistema tres veces con 1 MPa de CO_2 , luego se llenó la celda con 5,8 MPa de CO_2 líquido y 6,0 MPa de H_2 a 120 °C, generando una presión de 20,2 MPa a 50 °C. La composición expresada en fracción molar fue de 0,009/0,946/0,046 de cinamaldehído/ CO_2 / H_2 . La celda alcanzó las condiciones de reacción en 11 minutos mientras que la experiencia se extendió por 120 minutos a partir de ese momento. Al finalizar la reacción la celda se enfrió hasta temperatura ambiente y despresurizó.

Los productos fueron recogidos realizando una dilución en isopropanol (0,1 M) y posteriormente analizados por cromatografía gaseosa en las condiciones descritas previamente en el capítulo III.

5.3. Resultados

5.3.1. Evaluación de catalizadores de platino en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en scCO_2 .

En una primera etapa se evaluó el catalizador a base de platino, Pt/S, en la reacción de hidrogenación de CMD empleando scCO_2 como solvente. Si bien este catalizador no es objetivo de estudio de esta tesis y siempre se ha analizado a

efectos comparativos en los capítulos anteriores, se decidió emplearlo en las primeras experiencias de puesta a punto.

Se observó que presentó actividad catalítica mucho mayor que la encontrada en la misma reacción llevada a cabo en condiciones tradicionales, tal como se muestra en los valores de TOF reportados en la Tabla 5.2. Cuando la reacción de hidrogenación del CMD, fue llevada a cabo usando $scCO_2$, se produjo un aumento marcado en la selectividad hacia el alcohol cinámico, en comparación con la reacción llevada a cabo en condiciones de gas-liquido clásicas.

El origen de la elevada selectividad se explica como un cambio en el modo de adsorción de la molécula de CMD, como consecuencia de un efecto solvente del CO_2 . Este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura, en donde se ha demostrado que el aumento de la selectividad se debe principalmente a la ampliación de la constante dieléctrica de CO_2 que se produce en condiciones supercríticas [^{ix}].

El efecto del disolvente comentado anteriormente sugiere que el aumento de la activación de $C=O$ es debido a $scCO_2$. La naturaleza de dicho efecto podría explicarse por diferentes enfoques. Se sugirió que se produce una interacción cuadrupolo/dipolo entre el disolvente y el grupo carbonilo [^{xvii}], debido a la ampliación del momento cuadrupolar del CO_2 en la región supercrítica. Se propuso también, que uno de los átomos de oxígeno de CO_2 participa en un enlace cooperativo con el hidrógeno deficiente en electrones enlazado al C del grupo carbonilo ($C-H \cdots O$) o al R-carbono de la cadena [^{xviii}].

En la Figura 5.2. se esquematizaron los modos de adsorción de las superficies catalíticas bajo diferentes condiciones conseguidas en un medio gas-líquido o supercrítico.

En el modelo a) se representa al intermediario clásico de la adsorción “ π ”. Este camino favorece la hidrogenación del enlace olefínico, dando una performance catalítica no selectiva del platino en la fase líquida tradicional. El modelo b) representa la interacción del aldehído α,β -insaturado con $scCO_2$, donde el solvente torna más débil al enlace C=O, favoreciendo la adsorción y la subsecuente hidrogenación del CMD sobre Pt/S en presencia de $scCO_2$.

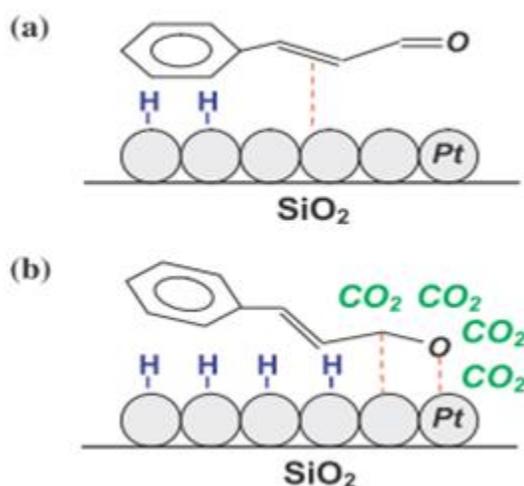


Figura 5. 2. Modo de adsorción propuesto para el catalizador Pt/S **a)** en fase líquida, **b)** en $scCO_2$.

5.3.2. Evaluación de catalizadores de platino en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en mezcla $scCO_2$ -isopropanol.

Para analizar con mayor profundidad el efecto solvente del $scCO_2$, se realizaron experiencias con otros solventes. Así la reacción de hidrogenación del CMD del

catalizador Pt/S se llevó a cabo empleando como solvente una mezcla de CO₂ mas isopropanol, respetando una relación de composición 0,0107/0,048/0,042 en fracción molar de CMD/iPrOH/H₂, respectivamente, siguiendo el mismo procedimiento mencionado en el apartado 5.2. Se comprobó la presencia de una única fase homogénea por supervisión a ojo desnudo, a través de la ventana de cuarzo.

Los resultados catalíticos correspondientes a Pt/S evaluado en condiciones supercríticas, se exponen en la Tabla 5.2. Allí aparecen los resultados de TOF y de S% hacia el alcohol cinámico.

Se determinó que bajo estas condiciones el catalizador Pt/S mostró una marcada disminución en la S% a COL, que decrece de 91% cuando únicamente se empleó scCO₂ a 53% cuando el isopropanol forma parte de la mezcla solvente. Este resultado indicaría que la mejora en cuanto a la selectividad estaría asociada al efecto del scCO₂ utilizado como solvente y confirma el esquema presentado en la Figura 5.2.

Se concluye que el medio supercrítico incrementa la actividad y selectividad del catalizador Pt/S.

La mejora de la selectividad es originada por la interacción entre scCO₂ y el aldehído α,β -insaturado, en el que se torna más lábil el enlace C=O, aumentando así la velocidad de hidrogenación del enlace carbonilo versus el olefínico.

La selectividad hacia el alcohol cinámico se ve desfavorecida cuando se añade isopropanol a la mezcla de reacción en condiciones supercríticas con este catalizador, ya que diluye el efecto beneficioso del scCO₂ [^{xix}].

5.3.3. Evaluación de catalizadores de cobre en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en scCO_2 .

Algunos de los catalizadores a base de cobre fueron ensayados en la reacción de hidrogenación del CMD empleando CO_2 en condiciones supercríticas, para estudiar si se logran obtener resultados de actividad y selectividad superiores debido a las ventajas comentadas.

Para esto, catalizadores seleccionados fueron sometidos a reacción, en particular aquellos que presentaron las performances más alentadoras, principalmente desde el punto de vista de la selectividad en la hidrogenación selectiva del CMD llevadas a cabo previamente en fase líquida. Estos resultados fueron presentados en el capítulo IV.

En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos en la hidrogenación en condiciones supercríticas para el catalizador Cu/C previamente reducido. Se observó que bajo estas condiciones se obtuvo un valor de conversión superior en comparación con los resultados del mismo catalizador en la hidrogenación del CMD en fase líquida.

Al calcular las actividades específicas como TOF (ver Tabla 5.2.) se encontró un notable incremento de este valor con respecto a las condiciones tradicionales. Así debe remarcarse que se logró el objetivo de elevar la actividad catalítica.

Pasemos ahora a analizar la selectividad hacia el alcohol insaturado. Se encontró una hidrogenación preferencial del grupo $\text{C}=\text{C}$, dando como principal producto el HCM y por lo tanto obteniéndose selectividades hacia el COL inferiores a las conseguidas durante la reacción en fase líquida (comparar con resultados en

Figura 4.17 a), pág. 184). Por ejemplo, en el catalizador Cu/C reducido para una conversión en el rango del 15–17%, la selectividad a COL fue de 6% en condiciones supercríticas, mientras que cuando se empleó el método tradicional la selectividad fue 40% (ver Figura 5.3).

Para todo el rango de conversión correspondiente al empleo de $scCO_2$, la selectividad nunca fue mayor a un 12%. Así, se concluyó que si se analizan los resultados catalíticos desde el punto de vista de la selectividad, las condiciones supercríticas no serían adecuadas.

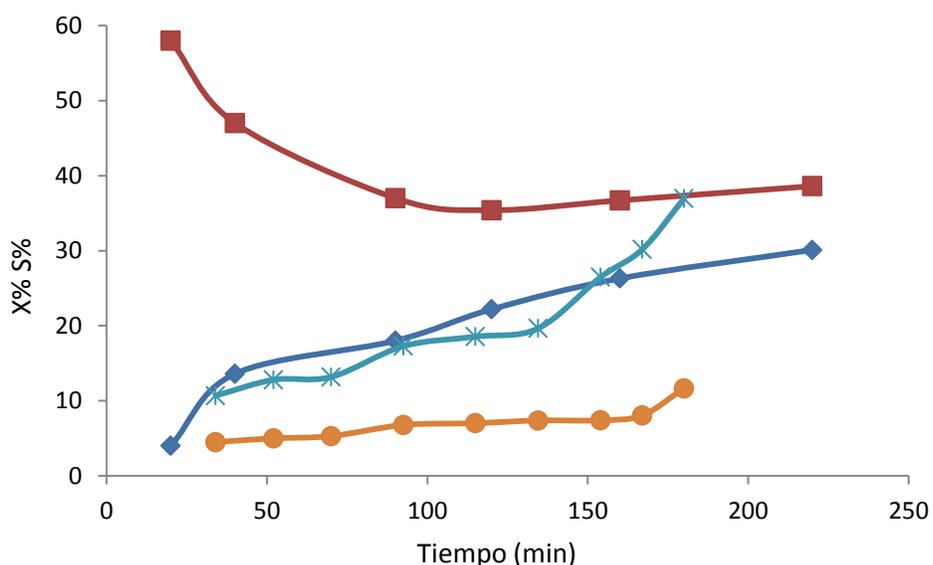


Figura 5.3. Hidrogenación del CMD sobre Cu/C reducido. Evolución de la conversión en fase líquida (◆), selectividad hacia el alcohol cinámico en fase líquida (■), conversión en $scCO_2$ (*), selectividad hacia el alcohol cinámico en $scCO_2$ (●), en el tiempo.

En condiciones supercríticas, además de los productos provenientes de la hidrogenación (HCM, HOL y COL) a medida que avanzó la reacción se produjo una gran cantidad de productos provenientes de reacciones secundarias

indeseadas, como de craqueo C-C o de ruptura de enlaces C-C; uno de los productos formados fue consecuencia de la decarbonilación de los compuestos generando etilbenceno (estireno), además se encontró la formación de condensados como el 2-propen-1-ol, 3-fenil-formato (cinamil formiato), entre otros, cuando se utilizó el catalizador CuI/C. Esto constituye otro aspecto negativo de la reacción al emplear scCO₂, ya que sólo fueron observados productos de reacciones secundarias en algunos catalizadores a base de oro como AuDP/C, AuDP/H y no fueron detectados o únicamente a nivel de trazas en catalizadores a base de cobre en las condiciones tradicionales.

Tabla 5.2. Actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación del CMD utilizando diferentes mezclas de solventes en medios supercríticos y en la clásico gas-líquido.

Catalizador	Solvente	S COL% (a)	TOF (s ⁻¹) (x 10 ³)
<i>Medio Líquido</i>			
CuI/C	iPrOH	45	3
CuH8/M48	iPrOH	49	1
Pt/S	iPrOH	35	11
<i>Medio Supercrítico</i>			
CuI/C	CO ₂	4	18
	CO ₂ + iPrOH	22	13
CuH8/M48	CO ₂	3	93
	CO ₂ + iPrOH	16	44

Pt/S	CO ₂	91	10
	CO ₂ + iPrOH	53	17

a) Selectividad al COL calculada en un rango de 10-18% de conversión.

El catalizador CuH8/M48 reducido, mostró una tendencia similar a CuI/C, cuando se probó en la reacción de hidrogenación en medio supercrítico de scCO₂. Este catalizador presentó una conversión de aproximadamente 30%, que representó un orden de magnitud superior al correspondiente en fase líquida (2%).

Cuando se comparan las selectividades hacia COL, en un rango de conversiones de 5 al 11%, en el medio de reacción supercrítico se obtuvo un valor de 3%, notablemente inferior al valor 86% obtenido en condiciones tradicionales, tal como se presenta en la Figura 5.4.

Cabe destacar que cuando la reacción fue desarrollada con el catalizador reducido y con el empleo de scCO₂ como solvente, se encontraron subproductos provenientes del craqueo de los compuestos, ya sea de los reactivos o de los productos provenientes de la hidrogenación, este comportamiento indeseado fue reportado para CuI/C, en idénticas condiciones de reacción.

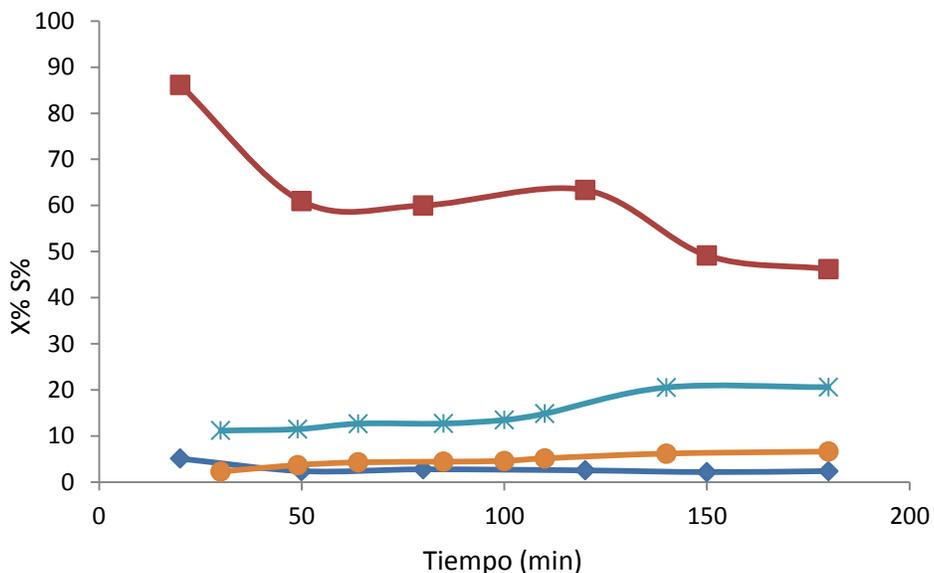


Figura 5. 4. Comparación de la hidrogenación del CMD sobre CuH8/M48 reducido.

Evolución de la conversión en fase líquida (♦), selectividad hacia el alcohol cinámico en fase líquida (■), conversión en scCO₂ (*), selectividad hacia el alcohol cinámico en scCO₂ (●), en el tiempo.

Se concluye que se pudo incrementar notablemente la actividad de los catalizadores de cobre con respecto a la misma reacción llevada a cabo en condiciones tradicionales. Sin embargo, la selectividad al producto deseado es mucho menor que en condiciones tradicionales y por lo tanto la metodología de llevar a cabo la reacción en condiciones supercríticas no es conveniente si se emplean catalizadores de cobre.

5.3.4. Evaluación de catalizadores de cobre en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído en mezcla scCO₂-isopropanol.

Dado que al emplear scCO₂, se cumplió con el objetivo buscado de incrementar los valores de actividad catalítica, pero no se logró mejorar los valores de selectividad deseada, se decidió realizar una experiencia adicional empleando otro solvente. Se seleccionó la adición de isopropanol como parte de la mezcla de solventes para llevar a cabo la reacción, debido a que en ciertas circunstancias este alcohol es un agente de transferencia de hidrógeno. Las especies hidrogenantes provenientes del solvente demostraron ser selectivas para hidrogenar preferencialmente el grupo C=O, frente al enlace olefínico, cuando se emplearon catalizadores de Cu oxidados, tal como se comprobó en el capítulo IV.

Se evaluaron los catalizadores CuI/C y CuH8/M48 en la reacción de hidrogenación del CMD, utilizando las condiciones detalladas en el inciso 5.3.2., empleando una mezcla de solventes compuesta por scCO₂ / isopropanol en una relación 1:1. Esta relación se logró adicionando 1,255 g de isopropanol a la celda de reacción.

En la Figura 5.5. se puede observar las tendencias de los valores de conversión del CMD y las selectividades a COL, HCM y HOL del catalizador CuI/C.

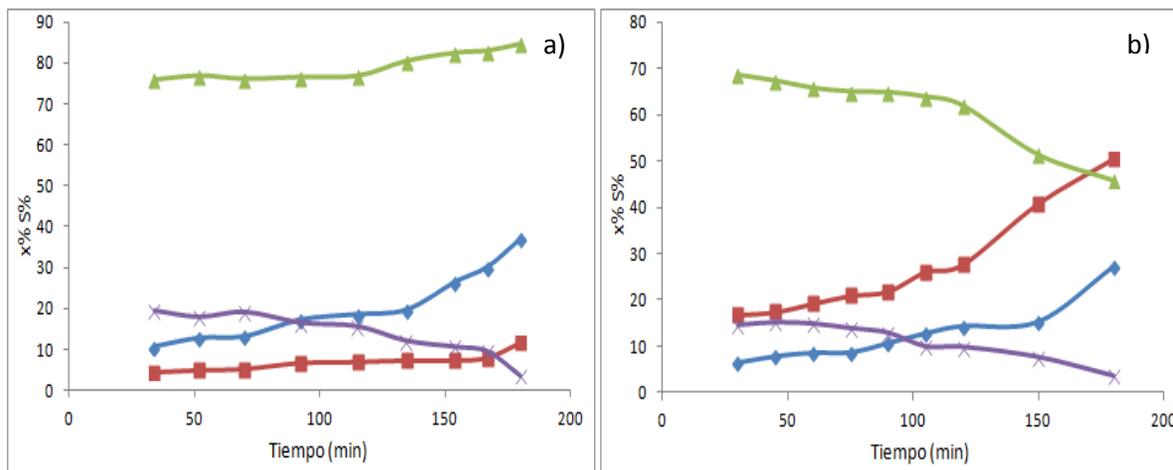


Figura 5.5. Evolución de la conversión en fase líquida (◆), selectividad hacia el COL (■), selectividad HCM (▲), selectividad HOL (×), en el tiempo, para la hidrogenación del CMD sobre CuI/C: **a)** reducido en scCO₂, **b)** calcinado en scCO₂ + iPrOH.

El patrón de selectividad hacia COL mostró un marcado incremento desde 5% en medio scCO₂ a 26% cuando se empleó la mezcla constituida por CO₂/isopropanol, comparados al mismo nivel de conversión de 13%, este aumento de la selectividad sucede a expensas de la disminución de la S% a HOL, el alcohol completamente saturado, aunque se mantuvo una selectividad dominante al HCM durante toda la reacción.

Este comportamiento en cuanto al aumento en la S% a COL, no resultó apreciablemente significativo para el catalizador CuH8/M48, cuando se incorporó isopropanol como parte de la mezcla solvente en condiciones supercríticas. Para valores de conversión en el rango de 10-11%, se vió que la S% a COL no mostró un cambio marcado en cuanto a la selectividad, si bien se incrementó desde 3,4% a 15%, cuando se empleó el catalizador reducido en scCO₂ y el catalizador

calcinado con isopropanol, respectivamente. Este resultado no representa una mejora significativa, además en ambas circunstancias, el producto obtenido en forma dominante fue el HCM durante el transcurso de toda la reacción (Figura 5.5). Este comportamiento concuerda con el presentado por los catalizadores Cu/M48 en fase líquida.

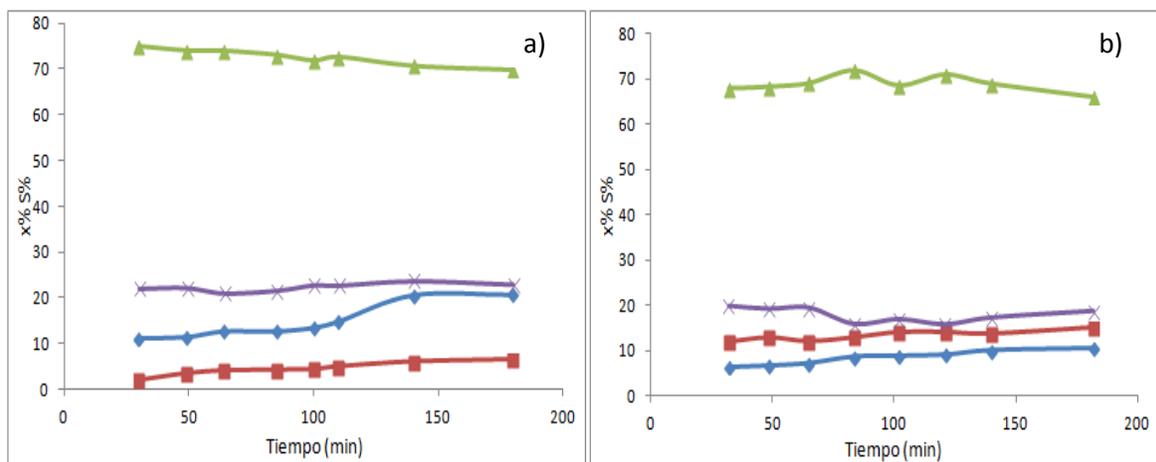


Figura 5. 6. Hidrogenación del CMD sobre CuH8/M48 para **a)** reducido en $scCO_2$, **b)** calcinado en $scCO_2 + iPrOH$. Evolución de la conversión en fase líquida (\blacklozenge), selectividad hacia el COL (\blacksquare), selectividad HCM (\blacktriangle), selectividad HOL (\times), en el tiempo.

Como se mencionó en el capítulo IV, los catalizadores CuHx/M48 no muestran diferencias significativas inducidas durante el pre-tratamiento del catalizador (calcinación frente a reducción) o por solvente de la reacción en condiciones sc. Estos hechos se podrían explicar con el modelo de catalizador propuesto en la Figura 3.34, Capítulo III sobre las bases de los resultados de la caracterización. Así, bajo condiciones supercríticas, se demostró una actividad superior a la encontrada en condiciones tradicionales (gas-líquido) utilizando isopropanol como solvente. Esta tendencia fue también observada para otros solventes

supercríticos, como se espera basado en las ventajas en que un medio supercrítico incrementa la transferencia de masa, debido a la baja viscosidad del solvente (0,0061 versus 1,062 cP), para scCO₂ e isopropanol respectivamente [xx]. En forma general se puede postular que la tendencia de los catalizadores de cobre ensayados en la hidrogenación selectiva del CMD en un medio supercrítico logran mejorar la actividad del metal, esta mejora representó un valor cercano a un orden de magnitud sobre el catalizador CuH8/M48, pero conllevó una notable disminución de la hidrogenación del grupo C=O, con la consecuente e indeseable pérdida de la S% a COL en comparación con la reacción llevada a cabo en condiciones tradicionales.

Además se observó que para los catalizadores reducidos empleados en un medio supercrítico, se produjeron reacciones secundarias indeseadas como de craqueo de los compuestos que producen fragmentos de naturaleza variada (ya que en estas condiciones se produce la ruptura del enlace C-C), de los cuales los más representativos pudieron ser identificados por medio del empleo de la cromatografía de masas, como etenilbenceno y cinamil formiato.

Si bien se encontró una mejora en cuanto a la selectividad hacia la hidrogenación del grupo C=O, cuando se empleó como solvente de la reacción en condiciones supercríticas una mezcla de scCO₂ e isopropanol, ésta no fue significativa ya que el producto dominante durante las reacciones fue siempre el HCM.

5.6. Conclusiones del capítulo.

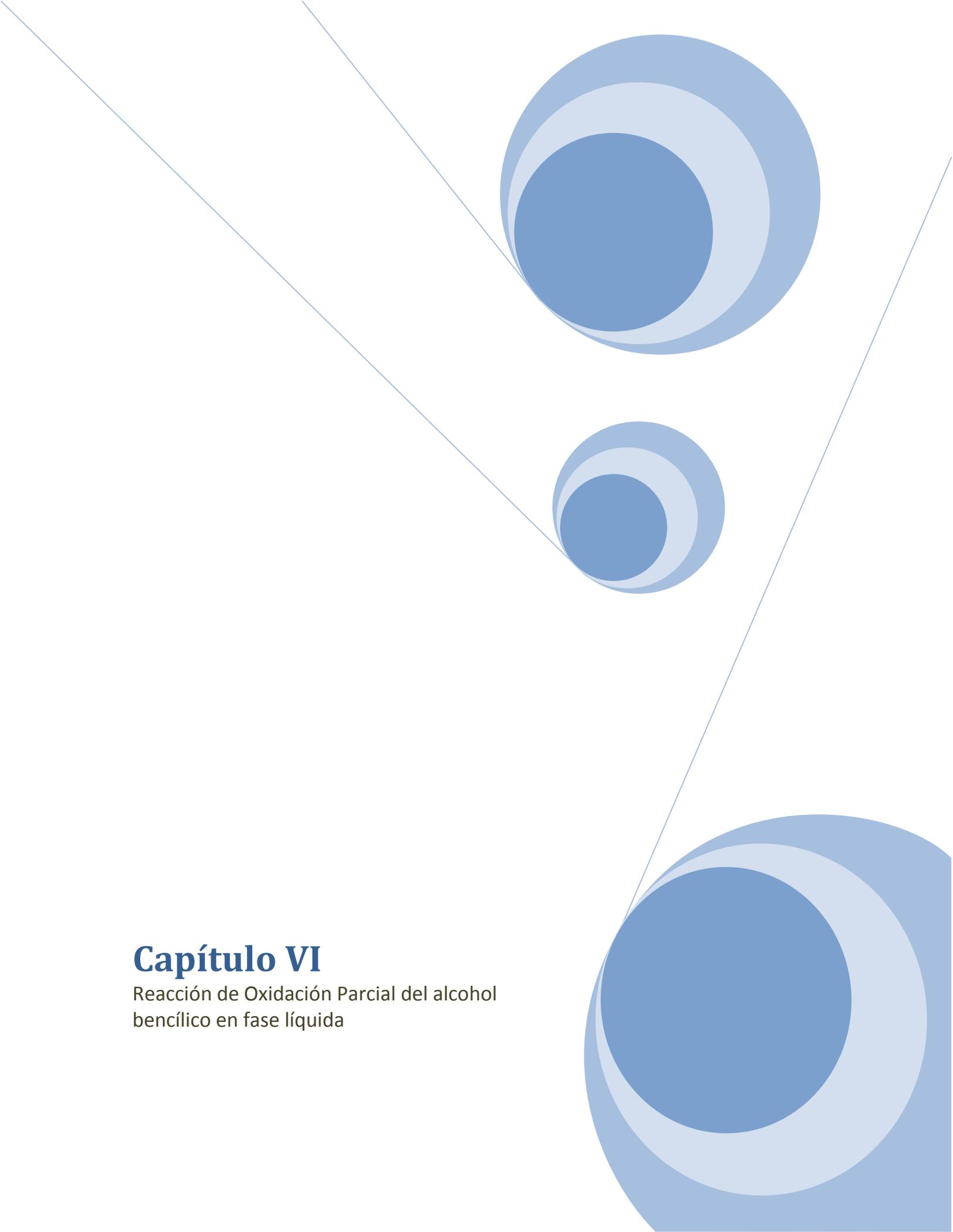
La reacción de hidrogenación en medio supercrítico de forma general produce un incremento en la actividad de los catalizadores, esta ventaja fue explicada sobre la base de que se produce una mejora notable en la transferencia de masa, para todos los catalizadores ensayados en este trabajo de tesis en las condiciones experimentales seleccionadas.

Se pudo determinar que el solvente isopropanol sólo es capaz de transferir especies hidrogenantes selectivas hacia el grupo carbonilo C=O cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de especies de Cuⁿ⁺ (oxidadas) y no cuando se utiliza un catalizador a base de Pt como fase activa. Este resultado reafirma lo concluido y reportado para catalizadores de cobre previamente calcinados en el apartado 4.4.3.3. del capítulo IV basado en la hidrogenación en fase líquida

5.7. Referencias

-
- ⁱ M. S. Diaz, E.A. Brignole, J. of Supercritical Fluids, 47, (2009), 611.
 - ⁱⁱ M. Hitzler, F. Smail, S. Ross, M. Poliakoff, Org. Proc. Res. Dev. 2, (1998) 137.
 - ⁱⁱⁱ A. A Chiavo, P. G. Debenedetti, Ind. Eng. Chem. Res. 31, (1992), 1391.
 - ^{iv} M. B. Macher, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, (2001).
 - ^v Van den Hark, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, (2000).
 - ^{vi} A. Baiker, Chem. Rev. 99, (1999), 453.
 - ^{vii} J.W. King, J. Am. Oil Chem. Soc., 80, (1983), 711.
 - ^{viii} M. Burk, S. Feng, M. Gross, W. Tumas, J. Am. Chem. Soc. 117, (1998), 8277.

- ^{ix} B.M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Shirai, M. Arai, *Catal. Lett.* 62, (1999), 175.
- ^x F. Zhao, Y. Ikushima, M. Shirai, T. Ebina, M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180, (2002), 259.
- ^{xi} M. Chatterjee, F.Y. Zhao, Y. Ikushima, *Appl Catal A: Gen.* 262, (2004), 93.
- ^{xii} C.M. Piqueras, Tesis Doctoral en Ing. Química, Universidad Nacional del Sur, (2007).
- ^{xiii} C. M. Piqueras, M. B. Fernandez, G. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, *Catal. Comm.* 7 (2006), 344.
- ^{xiv} C. M. Piqueras, G. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, *Catal. Today* 133–135, (2008), 836.
- ^{xv} C. M. Piqueras, J. García-Serna, M.J. Cocero, *J. of Supercritical Fluids* 56, (2011), 33.
- ^{xvi} S. J. Chen, R.E., Randelman, R.L., Seldomridge, M.J., Radosz, *Chem. Eng. Data* 38, (1993), 211.
- ^{xvii} J. Kauffman, *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001), 3433.
- ^{xviii} P. Raveedran, S. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 12590.
- ^{xix} C. M. Piqueras, V. S. Gutierrez, D. A. Vega, M. A. Volpe, *Appl. Catal. A: Gen.* 467 (2013), 253.
- ^{xx} B. Poling, J. Prausnitz, J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 9, (2001), 71.



Capítulo VI

Reacción de Oxidación Parcial del alcohol
bencílico en fase líquida

6.1. Introducción. Reacciones de Oxidación Parcial.

La reacción de oxidación de un alcohol permite la obtención de diferentes productos finales, que pueden ser aldehídos, cetonas, ácidos, CO, CO₂ y/o H₂O dependiendo si la oxidación es parcial o total.

En la actualidad, una parte importante de la industria química está dedicada a la producción de compuestos de alto valor agregado, gran cantidad de estos procesos requieren aldehídos como intermediarios de síntesis. Además, se ha encontrado un gran interés en la oxidación como una de las reacciones principales para el procesamiento de la biomasa [i, ii, iii].

6.1.1. Oxidación parcial de alcoholes.

La oxidación de alcoholes implica la pérdida de uno o más hidrógenos (hidrógenos α) del carbono que tiene el grupo –OH. En todos los estudios de oxidación se pone de manifiesto que la estructura del grupo funcional resultante depende del tipo de alcohol (primario, secundario, terciario) y en ocasiones de las condiciones en las que se verifica la reacción.

La característica fundamental de las reacciones de oxidación de alcoholes es la ruptura de los enlaces C-H y O-H y la formación de nuevos enlaces C-O, siendo necesario el oxígeno como agente oxidante, por un lado por su incorporación en la molécula de hidrocarburo, y por otro lado, para la formación de agua durante las distintas etapas de deshidrogenación.

Los alcoholes primarios generan aldehídos que pueden seguir oxidándose al respectivo ácido carboxílico. Por lo tanto la oxidación de alcoholes primarios

requiere una reacción quimioselectiva, ya que hay al menos dos posibles productos durante esta reacción: el aldehído y el ácido carboxílico

Los aldehídos son compuestos extremadamente importantes como intermediarios en síntesis orgánica y en la síntesis de compuestos relacionados con la Química Fina [^{iv}, ^v, ^{vi}, ^{vii}, ^{viii}, ^{ix}, ^x], en particular son compuestos valiosos por su empleo en la industria de la perfumería [ⁱⁱ, ^{xi}, ^{xii}].

En particular, el benzaldehído es el representante más simple de los aldehídos aromáticos y uno de los miembros industrialmente más usados de esta familia de compuestos. Existen dos formas comerciales de benzaldehído: el denominado de grado técnico y el benzaldehído refinado. El primero se emplea como un intermediario en la síntesis de otros productos químicos, como por ejemplo el benzoato de bencilo, el aldehído cinámico y algunos colorantes, mientras que el producto refinado se utiliza en la industria de la perfumería y alimentaria, por lo cual es de importancia práctica la producción de benzaldehído libre de cloro.

Tradicionalmente, la oxidación de alcoholes para la obtención del producto refinado se lleva a cabo con oxidantes metálicos estequiométricos, en particular dicromato y permanganato, que producen grandes cantidades de sales de metales pesados como desechos [^{xiii}, ^{xiv}]. La mayor parte del producto de grado técnico se obtiene tradicionalmente como sub-producto de la oxidación de tolueno hacia ácido benzoico, en fase líquida y/o por hidrólisis alcalina del cloruro de bencilideno (diclorometilbenceno) [^{xv}, ^{xvi}]. Ambos procesos emplean condiciones de operación muy rigurosas y causan dificultades en la disposición o evacuación de los residuos generados.

Otros métodos emplean catalizadores homogéneos formados por metales de transición tales como rutenio, [xvii, xviii] paladio, [xix] cobre, [xx, xxi]cobalto, [xxii] y vanadio [xxiii, xxiv]; sin embargo, estos sistemas presentan desventajas: como el empleo de grandes cantidades de catalizador y en algunos casos la utilización de co-catalizadores para formar complejos activos con el metal, tales como CH₃CO₂Na, NaOH, K₂CO₃, N-hidroxiftalimida (NHPI), hidroquinona y 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) [xxv, xxvi]. Además, producen la formación de copiosas cantidades de residuos ya que presentan dificultades en su recuperación, lo que condiciona su reutilización.

La selectividad al aldehído viene determinada, en gran medida, por la habilidad del catalizador para formar enlaces C-O (o preservarlos) sin que se produzca la ruptura de enlaces C-C, ya que este último hecho conduciría a la formación de cantidades importantes (y no deseables) de óxidos de carbono.

Desde el punto de vista de la Química Verde, resulta de marcado interés estudiar un proceso empleando catalizadores heterogéneos para la oxidación parcial de alcoholes para obtener aldehídos de alto grado de pureza, utilizando además el oxígeno molecular como oxidante.

La oxidación parcial se considera una de las áreas más destacadas en la aplicación de tecnologías catalíticas, combinando desafíos científicos con beneficios económicos [xxvii].

Para la obtención de este benzaldehído altamente refinado, se ha estudiado extensamente en el pasado la oxidación del alcohol bencílico (BZOH) en fase vapor [xxviii, xxix, xxx, xxxi, xxxii, xxxiii], empleando catalizadores heterogéneos como por

ejemplo Cu/Zeolitas Y, Co/Na Zeolita Y, Cu/Na ZCM-5, perovskitas sustituidas con Ti, Cu y Ce/NaZSM-5.

Este método permitió la obtención del benzaldehído sin trazas de cloro. A menudo cuando se lleva a cabo la oxidación en fase gaseosa, no es posible evitar la oxidación total del alcohol bencílico a dióxido de carbono, lo que causa pérdidas significativas de carbono. Esta pérdida de carbono puede ser evitada llevando a cabo la oxidación catalítica del alcohol bencílico en fase líquida a temperaturas inferiores a las empleadas en el proceso de oxidación en fase gaseosa, lo que representa una considerable ventaja desde el punto de vista de la Química Verde.

En estudios académicos, para llevar a cabo la oxidación parcial de alcoholes en fase líquida en solventes no acuosos, se han empleado catalizadores basados en metales del grupo del platino [^{xxxiv}, ^{xxxv}, ^{xxxvi}] y últimamente se han utilizado catalizadores bimetálicos empleando metales como Au, Pt y Pd [^{xxxvii}, ^{xxxviii}, ^{xxxix}, ^{xl}, ^{xli}, ^{xlii}, ^{xliii}, ^{xliv}, ^{xlv}], aunque estos trabajos previos emplean solventes no acuosos, como por ejemplo tolueno.

Miedziak y col. [^{xlvi}] llevaron a cabo la reacción en modo Batch, sin el empleo de solvente, utilizando catalizadores bimetálicos de metales nobles. Sin embargo, es indudable que un proceso industrial debería emplear solvente, más aún dada la exotermicidad de la reacción.

Por supuesto, si puede obtenerse un proceso que se lleve a cabo utilizando agua como solvente, la sustentabilidad sería total.

El uso de agua como solvente de la reacción se ha tornado muy atractiva para los investigadores involucrados en la Química Verde, ya que el agua no sólo es barata y segura sino que resulta principalmente un solvente benigno con el medio ambiente [xlvi, xlviii, xlix].

Muchos sistemas reportados en la literatura, emplean numerosos solventes orgánicos para llevar a cabo la reacción [l, lii]. Como se mencionó anteriormente, el empleo de agua en las reacciones las tornarían más amigables desde el punto de vista ambiental que la mayor parte de los procesos que se emplean en la actualidad. Además cuando un catalizador se utiliza en un sistema bifásico, la mayoría de los productos se pueden separar por medio de una simple decantación y el catalizador se puede reciclar.

En contraposición, el uso de solventes orgánicos, como el tolueno, demanda un tedioso proceso de destilación y una recuperación engorrosa del catalizador. Además, el método no es apropiado para aquellos productos que poseen puntos de ebullición cercanos al del solvente orgánico empleado.

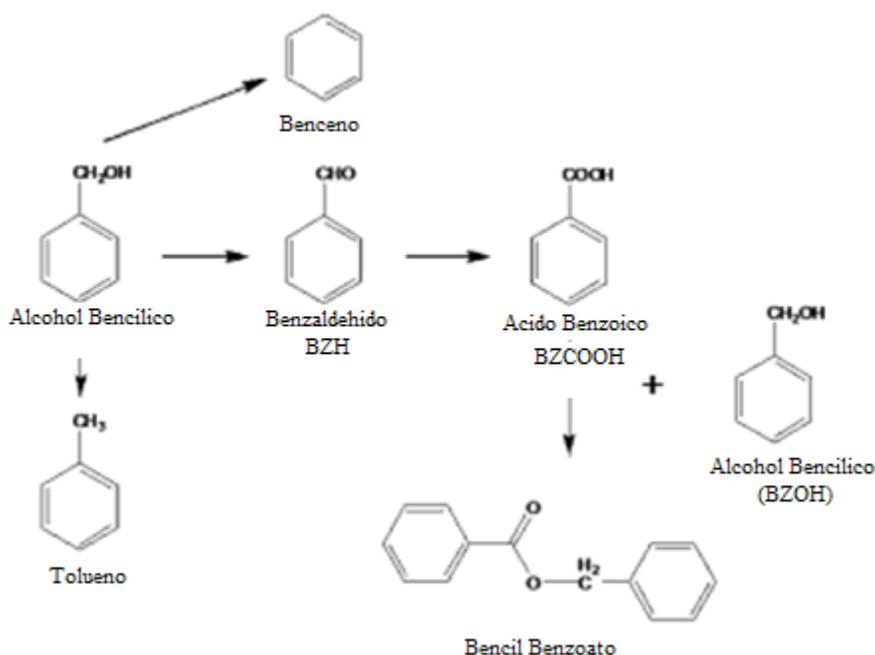
Otros autores investigaron la reacción empleando agua como solvente un catalizador Au/HMS y O₂ como agente oxidante, carga metálica del 1,3% en HMS, una silica mesoporosa. La reacción de oxidación del BZOH se llevó a cabo en una solución de Na₂CO₃ en agua y obtuvieron bajos valores de conversión (10%) y una selectividad de 83% al BZH a las 2 h de reacción [liii].

Actualmente no existen, según nuestro conocimiento, una optimización de un catalizador heterogéneo que pueda ser capaz de operar en agua, empleando aire como agente oxidante de la reacción. En efecto, una gran parte de las

investigaciones actuales se basan en reacciones que se efectúan en condiciones anhidras [liv, xlvii], lo cual es poco práctico porque, por definición, el agua se forma durante el transcurso de la reacción y es una reacción fuertemente exotérmica que requiere el empleo del solvente para lograr disipar el calor (que podría generar ruptura o desactivación del catalizador).

En este sentido la búsqueda de catalizadores heterogéneos eficientes para realizar dichas oxidaciones abriría las puertas para el desarrollo un proceso ventajoso desde muchos puntos de vista y principalmente para lograr la obtención de aldehídos aptos para ser utilizados como aromatizantes alimentarios y en la industria de las fragancias, de manera que estos sean seguros para el empleo humano.

En este capítulo se pone especial atención en la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído empleando catalizadores heterogéneos y considerando que se desea obtener un producto de alta pureza. Dicha reacción se muestra en el Esquema 6.1.



Esquema 6.1. Esquema de la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

En vistas a la utilización industrial de estos catalizadores, se prestará especial importancia a la optimización y puesta a punto de procesos tipo Batch a escala laboratorio para el estudio de la reacción de oxidación del alcohol bencílico que utilizan catalizadores heterogéneos de oro, plata y cobre.

6.1.2. Producto deseado en la oxidación del alcohol bencílico:

6.1.2.a. Benzaldehído

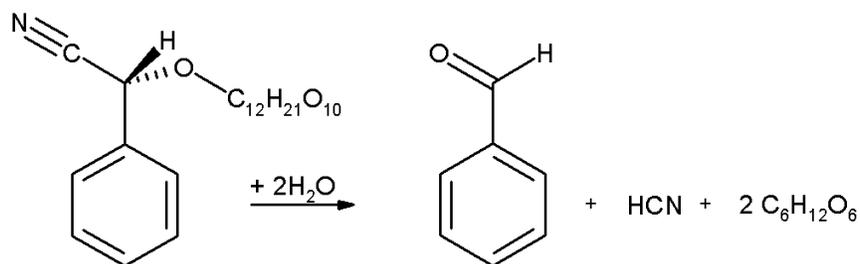
Junto con la vainillina, el benzaldehído es la molécula aromática más usada en las industrias de alimentos, farmacéutica, agroquímica y de perfumería [14]. Es un líquido incoloro a amarillo claro con agradable olor a almendra.

Aunque se emplea comúnmente como un saborizante alimentario comercial o solvente industrial en el procesamiento de aditivos plásticos y en la preparación de ciertos tintes de anilina, el benzaldehído es un intermediario orgánico de gran relevancia en la industria farmacéutica, de la perfumería, de las tinturas y de los agroquímicos [iv, lvi].

Como se explicó en la introducción nuestro país importa compuestos que se emplean en la Química Fina, dentro de los cuales se encuentra el benzaldehído, y cabe recordar que en el 2012 los principales países proveedores de estos compuestos fueron China, Estados Unidos y Brasil.

El benzaldehído se encuentra naturalmente en semillas de cereza, manzanas y duraznos y también en las almendras. Estas últimas contienen entre 40-45% de aceite esencial, que está compuesto en un 20% de proteínas, mucílago y emulsina. Las almendras amargas contienen un 2,5-4,0% del heterósido cianogenético denominado amigdalina.

Este compuesto se descompone mediante la enzima emulsina, que se encuentra en la propia almendra, ésta cliva la amigdalina bajo catálisis enzimática para dar benzaldehído, ácido cianhídrico y dos moléculas de glucosa, como se muestra en el esquema 6.2.



Esquema 6.2. Descomposición de la amigdalina por parte de la enzima emulsina.

Por ejemplo una almendra amarga posee un 0,25% de ácido cianhídrico, este compuesto en cantidad puede resultar mortal para los individuos sensibles.

El aceite esencial se puede obtener de la compresión de la torta de almendras amargas, si se exprime en prensas expulsoras o tornillo, o con una extracción sólido líquido empleando solventes; [lvii, lviii]. Cabe destacar que con estos métodos se logran obtener bajos porcentajes de rendimiento en la recuperación de los aceites esenciales.

El aceite esencial contiene un 96% de benzaldehído y un 2-4% de ácido cianhídrico (HCN), este compuesto resulta perjudicial ya que representa un veneno extremadamente tóxico para la salud, su toxicidad se debe a que el ion cianuro CN^- inhibe la respiración celular. Así, si se desea emplear el producto natural es imprescindible un proceso que asegure la eliminación de este compuesto, cosa que se puede lograr por destilación ya que es un compuesto muy volátil, cuyo punto de ebullición es de 26 °C.

6.2. Objetivos.

De lo explicado anteriormente se desprende que el objetivo principal es evaluar la performance catalítica de catalizadores de cobre, plata y oro soportados para la reacción de oxidación parcial del alcohol bencílico en agua como solvente, para seleccionar el catalizador más activo y selectivo hacia el benzaldehído.

También se plantea como objetivo evaluar el reuso de los catalizadores. Este aspecto se considera de importancia fundamental.

6.3. Resultados.

6.3.1. Metodología. Condiciones operativas en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en fase líquida.

Debido a que la reacción de oxidación parcial de alcoholes primarios a aldehídos no es una reacción estudiada previamente por el grupo de investigación, se realizó un análisis previo con el fin de determinar los parámetros operativos óptimos para llevar a cabo esta reacción [lix].

Para seleccionar los parámetros de reacción más adecuados en torno a la oxidación del alcohol bencílico, se decidió realizar una serie de experiencias para lograr la optimización de las condiciones experimentales. Para ello se tomó como muestra el catalizador $Au/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (AuDP/H) que se ensayó en diferentes reacciones variando la temperatura, la concentración, la velocidad de agitación, y también empleando solventes de diferente naturaleza, como tolueno y agua.

Las experiencias de oxidación se llevaron a cabo en un reactor Parr 4848 de 50 mL operado en forma Batch (Figura 4.1, pág 151). El reactor estaba conectado a aire cromatográfico (AGA - grado cromatográfico) como fuente de O₂.

El catalizador, previamente calcinado a 400 °C bajo flujo de aire cromatográfico de 15 mL/min, se introdujo al reactor conteniendo la mezcla de reacción. Luego de alcanzar la temperatura deseada, la presión se incrementó hasta 0,4 MPa y se inició la agitación, a fin de comenzar la reacción.

La reacción fue estudiada a diversas temperaturas: 80, 100, 120, 140 y 160 °C y utilizando diferentes concentraciones molares de solución de alcohol bencílico (BZOH), en tolueno o agua como solvente, de 0,1; 0,5 y 1,0 M. La reacción se llevó a cabo utilizando distintas velocidades del agitador de 405 a 620 rpm (ver Figura 6.1.)

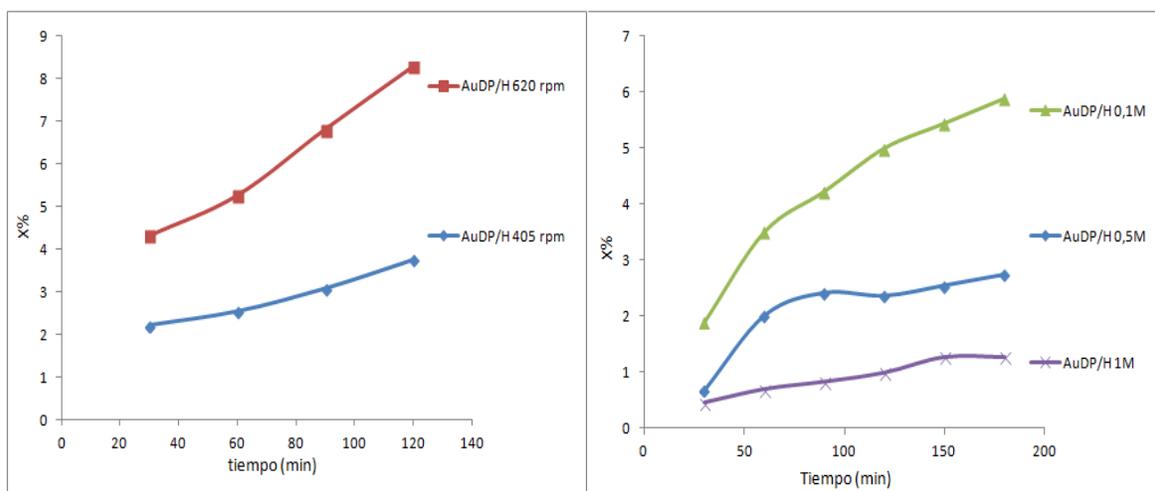


Figura 6.1. Oxidación de BZOH sobre el catalizador AuDP/H. Evolución de **a)** Conversión versus tiempo de reacción a (♦) 405 y a (■) 620 rpm **b)** Conversión versus el tiempo a diferentes concentraciones de BZOH en tolueno (▲) 0,1 M; (♦) 0,5 M y (×) 1,0 M.

Temperatura de reacción

Ensayando la reacción de oxidación del BZOH a diversas temperaturas de reacción en fase líquida utilizando tolueno como solvente con una concentración de 0,1 M, a 620 rpm y 0,4 MPa de aire, se determinó que hay un aumento en la conversión (X%) al incrementar la temperatura. Sin embargo, se determinó que a temperaturas superiores a 120 °C, se comienza a producir una reacción secundaria indeseada, que conduce a una disminución del rendimiento de la reacción (ver Tabla 6.1). Esta es la decarbonilación, producida por la ruptura del enlace C-CO que genera benceno como subproducto. La decarbonilación fue observada sobre este mismo catalizador cuando este se ensayó para reacciones de hidrogenación selectiva en fase líquida, tal como se expresó en el capítulo IV, (pág. 161).

Solvente.

No se produjeron marcadas alteraciones de la conversión del catalizador AuDP/H, cuando la reacción se llevó a cabo utilizando agua como solvente en lugar de tolueno, ya que para ambas condiciones se lograron alcanzar niveles similares de conversión (ver Figura 6.2. a). Este mismo comportamiento fue verificado para el catalizador AuDP/C en los solventes, tolueno y agua, como se puede apreciar en la Figura 6.3.

Dado que existen trabajos en los que se reporta los resultados correspondientes a la oxidación de BZOH sobre catalizadores a base de Au, Pd y Pt sin emplear solvente, se realizaron reacciones en estas condiciones. Se llevó a cabo la reacción empleando Pt/S (0,2 g), a 120 °C, con una presión de aire de 0,4 MPa y

620 rpm. Fueron empleados 30 mL de BZOH, sin solvente alguno. Como era de esperar la conversión fue baja, no superando el 3%, luego de 3 h de reacción. Esta baja actividad se vincularía con el envenenamiento de la superficie metálica con el reactivo. Así, estos resultados no son coincidentes con los encontrados en el trabajo de Miedziak y col., en el que los autores reportaron conversiones cercanas al 17% para un catalizador Au-Pd/TiO₂ [xlv].

Efecto del O₂.

Además se estudió para el catalizador AuDP/H, el efecto del O₂ de la mezcla de aire cromatográfico, utilizado como oxidante o su reemplazo por una presión equivalente de gas inerte, N₂, encontrándose que en condiciones de ausencia de aire como agente oxidante, no se produce un progreso de la reacción determinado por un valor constante en la conversión (ver Figura 6.2.b).

Las presiones de aire cromatográfico se variaron en el rango 0,1-0,6 MPa, no encontrándose variación en los valores de conversión para el mismo catalizador.

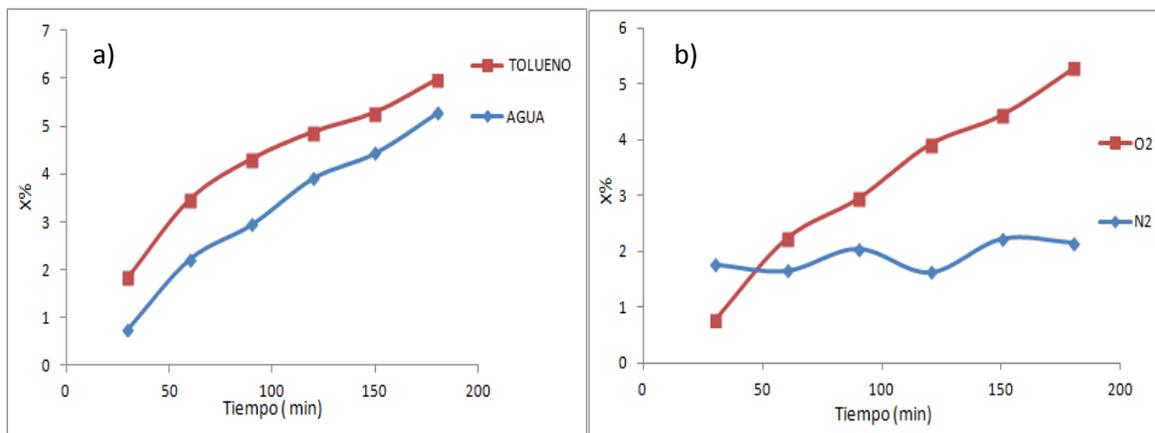


Figura 6.2. Oxidación de BZOH sobre AuDP/H 0,1M. Evolución de **a)** Conversión (X%) versus el tiempo en (■) tolueno y (◆) agua. **b)** Conversión (X%) versus tiempo en agua con (■) aire cromatográfico (O₂) y/o (◆) N₂.

Tabla 6.1. Reacción de oxidación del BZOH. Diferentes parámetros operativos empleados y valores de conversión porcentual obtenidos para el catalizador AuDP/H (0,2 g) a las 2 h de reacción.

rpm	T (°C)	BZOH en tolueno (M)	X%
405	140	0,1	3,75
620	140	0,1	8,29*
620	80	0,1	1,73
620	100	0,1	2,52
620	120	0,1	4,22
620	160	0,1	6,81*
620	120	0,5	2,36
620	120	1,00	1,00

*Reacción de decarbonilación.

Evaluación de posibles limitaciones difusionales externas.

Finalmente para determinar la posible existencia de fenómenos de transferencia de masa externa en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, se llevaron a cabo reacciones de oxidación del BZOH variando las masas del catalizador AuDP/H, dentro del rango de 0,1 a 0,4 g.

La conversión medida a los diferentes tiempos de reacción aumentó linealmente con la cantidad de catalizador empleada.

Por otra parte se realizaron experiencias a dos velocidades de agitación, 420 y 620 rpm. En el último caso la velocidad de agitación permitió alcanzar un mayor nivel de conversión de 8% duplicando el valor encontrado a 420 rpm de solo 4%.

Estas experiencias indican que a 620 rpm y empleando masas entre 0,1 y 0,4 mg no existen problemas difusionales asociados al transporte externo de la masa.

Como resultado de estos ensayos se propusieron las condiciones operativas más efectivas, estas fueron empleadas durante el ensayo catalítico de todas las muestras de los catalizadores que fueron testeadas durante este trabajo de tesis.

Se determinó que la temperatura óptima de la reacción, sin que se produzcan reacciones secundarias indeseadas de decarbonilación, fue 120 °C.

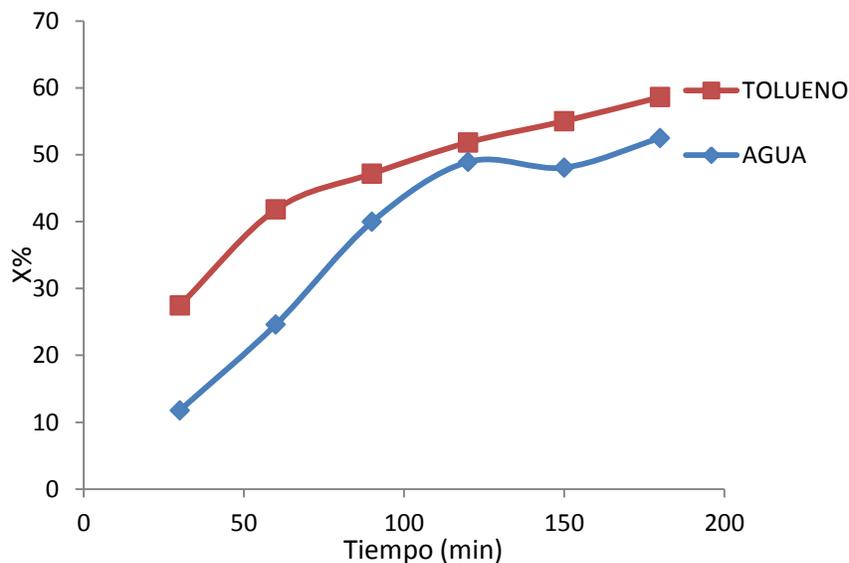


Figura 6.3. Oxidación de BZOH sobre el catalizador AuDP/C a 120 °C. Evaluación de la conversión (X%) versus el tiempo de reacción en (■) tolueno y (◆) agua.

Evaluación de la generación de productos gaseosos

Las condiciones del análisis cromatográfico son tales que no es posible detectar la eventual formación de productos gaseosos como CO_2 , CO, u otros. Se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de carbono a partir de las aéreas debajo de las curvas de los picos cromatográficos a distintos tiempos de reacción. Este balance de carbono indicó que no existe producción de gaseosos.

En general se comprobó que se puede utilizar agua como solvente de la reacción, sin que se produzcan alteraciones significativas de actividad y/o de selectividad hacia producto deseado, benzaldehído, para el caso de los catalizadores de oro.

La temperatura óptima seleccionada fue de 120 °C, principalmente porque se logra una condición de compromiso entre la actividad y la selectividad de la reacción.

Se comprobó que en las siguientes condiciones: 30 mL de solución de BZOH 0,1 M; 0,2 g de masa del catalizador y velocidad de agitación 620 rpm, no se observan limitaciones a la de transferencia de masa y por lo tanto la reacción procede bajo control cinético.

El alcohol bencílico empleado fue de J.T. Baker, 99,5%, mientras que el agua fue de calidad miliQ. En una experiencia típica el catalizador calcinado *ex situ* a 400 °C, fue incorporado en el reactor, con la solución del alcohol a oxidar. Luego se elevó la temperatura hasta alcanzar 120 °C y se llevó a una presión de 0,4 MPa de aire cromatográfico. Cuando se comenzó a agitar (620 rpm) se consideró iniciada la reacción. Se tomaron alícuotas en el transcurso del tiempo para seguir el avance de la reacción observando el progreso de la conversión y la selectividad hacia los diferentes productos.

6.3.2. Evaluación de catalizadores de metales nobles, Au y Ag, en la oxidación parcial del alcohol bencílico en agua.

En la Figura 6.4 se muestra la variación de la conversión cuando se utilizaron los catalizadores de AuH/M48, AuDP/C y AuDP/H. En todos los casos, luego de transcurridos aproximadamente 3 h de reacción, se observó que los catalizadores no pierden actividad y la reacción continúa progresando, más allá de lo mostrado

en la Figura. Este es un importante resultado que indica que la superficie de las partículas de oro no se desactiva por la presencia del agua como solvente.

Comparemos la performance para la reacción de oxidación de los diferentes catalizadores de oro entre sí. La mayor conversión fue alcanzada por el catalizador soportado sobre ceria. Más aún, el valor de TOF y actividad, de esta muestra son también los mayores entre todos los catalizadores de oro (ver Tabla 6.2 y Figura 6.4.). Si bien el valor de TOF para el catalizador AuDP/C fue 148 h^{-1} , este valor resultó un orden de magnitud inferior al encontrado por Miedziak y col, que reportaron un TOF 2940 h^{-1} para la oxidación del BZOH libre de solvente, con un catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂ [^{xlvi}].

Podrían postularse varias explicaciones para el elevado TOF de la muestra soportada en ceria: (i) una actividad relativamente alta del oro bajo la forma de partículas menores a 4 nm, (ii) un efecto promotor directo de la ceria sobre el oro que modifica sus propiedades catalíticas, o (iii) la presencia de especies activas de ceria para oxidar el alcohol. De todas formas, estas causas pueden englobarse en un efecto promotor de la ceria sobre las partículas de oro.

En cuanto a la selectividad, el catalizador AuDP/C presenta una selectividad substancialmente menor que la muestra AuDP/H o AuH4/M48 (ver Tabla 6.2.). Esta pérdida de selectividad, que redundó en una performance no deseada del catalizador determinó que no se ensayara el catalizador AuNPs/C para esta reacción.

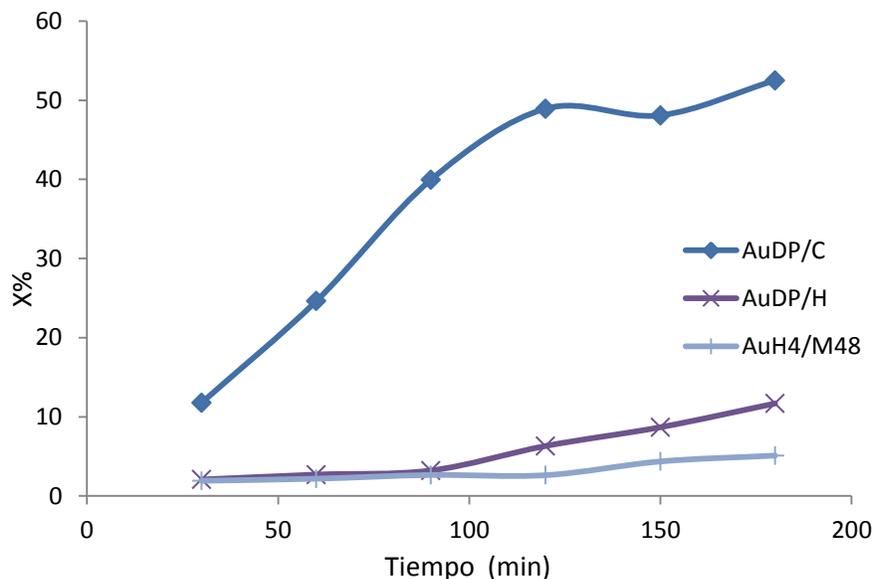


Figura 6.4. Oxidación de BZOH sobre los catalizadores AuDP/C, AuDP/H y AuH/M48.

Evaluación de la conversión (X%) versus tiempo.

La pérdida de la selectividad al benzaldehído se debe a la sobreoxidación del mismo a ácido benzoico (BZCOOH). Para explicar esta pérdida de selectividad se podrían invocar las mismas explicaciones que se brindan para entender la superior actividad del catalizador de ceria.

Es importante marcar que cuando la ceria, libre de oro, fue ensayada para la reacción de interés, se midieron niveles de conversión bajos, no superándose un 3-4% para 0,2 g del soporte luego de 3 h de reacción en iguales condiciones que para el ensayo de los catalizadores de oro. Si bien la actividad lograda sobre la ceria es menor a la correspondiente a AuDP/C, este hecho experimental indica que existen en el soporte ceria sitios capaces de oxidar el alcohol, aunque sería en forma no selectiva produciendo BZCOOH.

Por otro lado, como se detallará más adelante, el catalizador basado en cobre soportado en ceria (Cu/C) no presenta actividad significativamente superior al resto de las muestras de cobre. A partir de este resultado es indudable que los sitios activos, si bien se asocian al soporte, están estrechamente vinculados a las partículas de oro en AuDP/C.

También podría especularse que la idoneidad del óxido de cerio está relacionada con la presencia de vacancias de oxígeno, asociadas a Ce(III) [lx]. Estas vacancias podrían actuar fijando el O₂ y luego oxidando el BZOH, siguiendo un mecanismo de tipo Mars-vanKrevelen.

Otra interpretación podría relacionarse con la posible existencia de oro en estado de oxidación (I). Abad y col. [lxi], sugirieron la presencia de Auⁿ⁺ estabilizado en la superficie de la ceria. Esta especie actuaría como un sitio de Lewis reaccionando con las moléculas de alcohol formando alcoholatos que dan origen a un incremento de la actividad.

Los resultados de las evaluaciones catalíticas de esta tesis indican que las propiedades estructurales y químicas del óxido de cerio hacen que el catalizador AuDP/C sea especialmente adecuado para actuar en la oxidación del BZOH, ya que favorecería la fisiorción de oxígeno molecular y además por la fuerte interacción con átomos de oro positivos [lxi]. En la Figura 6.10, se representa el modelo propuesto para el catalizador AuDP/C, con los posibles modos de adsorción de la molécula de BZOH.

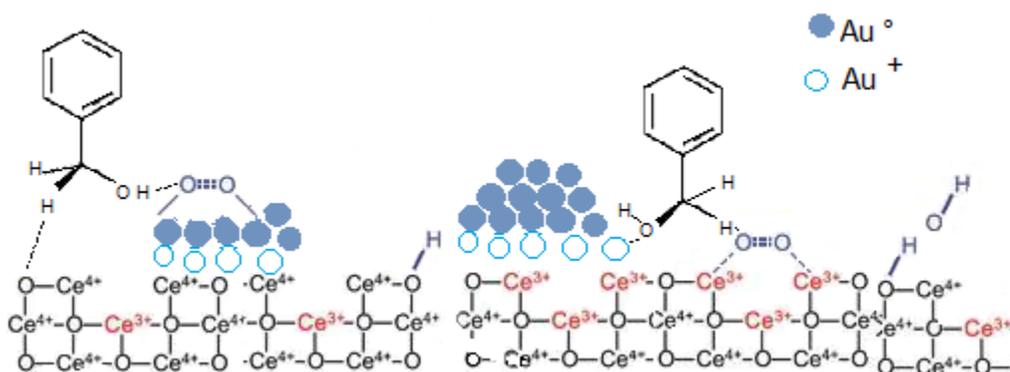


Figura 6.10. Representación de un catalizador AuDP/C, mostrando un posible modos de adsorción del BZOH.

Pasemos ahora a comparar AuDP/H con AuH/M48. Esta comparación resulta interesante ya que presentan similar tamaño de partícula. El hecho que ambos catalizadores desarrollan una similar actividad específica indica que el soporte hematita no promueve las reacciones de oxidación con catalizadores de oro.

Este hecho se relacionó para AuDP/C y está probablemente vinculado con la cupla Ce^{4+}/Ce^{3+} . Dicho proceso redox, de acuerdo a la caracterización de TPR, ocurre a temperaturas cercanas a las de reacción. Sin embargo, al contrario de lo que ocurre con la ceria, la hematita no aporta especies oxidantes que lleven a un aumento tanto de la actividad como en la producción de oxidaciones adicionales como el ácido correspondiente, ya que es de destacar que ambos materiales, AuDP/H y AuH/M48, son selectivos al producto deseado.

Finalmente compararemos los resultados de la reacción llevada a cabo empleando agua, con los obtenidos con tolueno como solvente (Figura 6.5.). Para el catalizador AuDP/C, se encontró un valor de conversión a las 3 h de reacción de

aproximadamente 50%, valor similar al observado cuando la reacción se lleva a cabo en tolueno como solvente. Además, para todos los tiempos de reacción las conversiones en agua y en tolueno son similares. Este resultado indica que el agua no reacciona sobre la superficie catalítica formando especies irreversibles que lleven a la desactivación del catalizador.

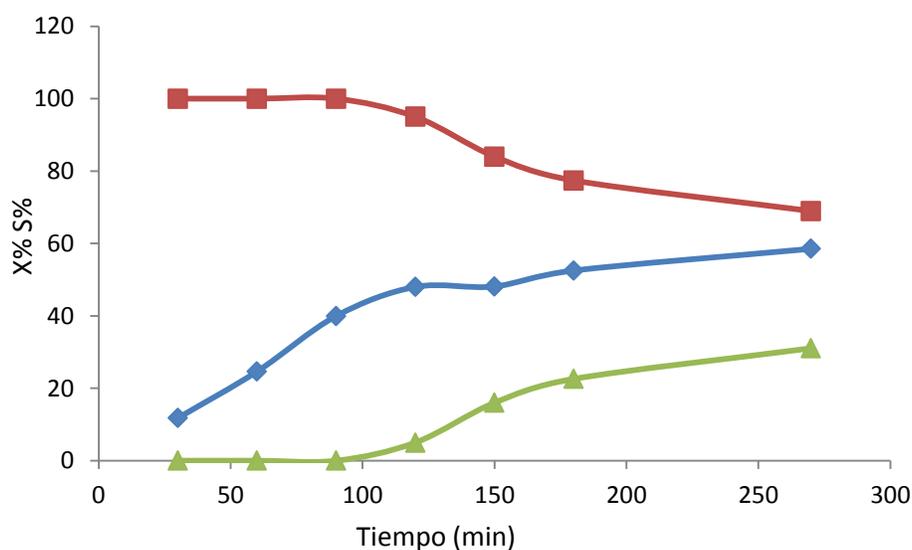


Figura 6. 5. Oxidación de BZOH sobre AuDP/C. Evolución de la conversión (♦) del alcohol bencílico y variación de la selectividad hacia el BZH (■) y el BZCOOH (▲) en el tiempo.

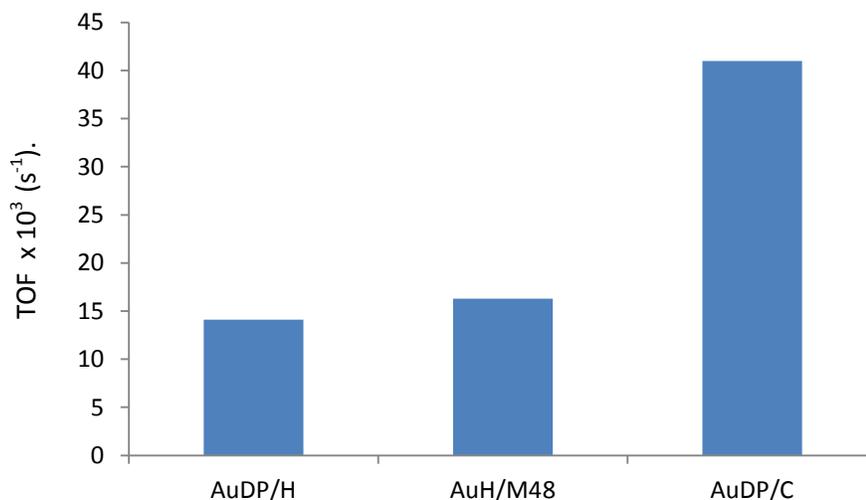


Figura 6. 6. Oxidación de BZOH, TOF (s⁻¹) de los catalizadores a base de oro, calculados a la hora de reacción.

Comentaremos ahora los resultados referidos al catalizador, AgH/M48. Este demostró tener muy baja actividad en la reacción, como se observa en la Tabla 6. 2. Los niveles de conversión no superaron el 5%, y si bien la selectividad es del 100% al producto deseado, no fue posible determinar el valor de selectividad a conversiones mayores. Para elevar el nivel de conversión debería emplearse una masa de catalizador del orden del gramo. Esta práctica no puede implementarse, ya que se torna engorroso tomar muestras líquidas y se magnifican los impedimentos difusionales externos.

6.3.2.1. Estudio del reuso de los catalizadores de oro.

Debido a que la mejor performance de los catalizadores a base de oro fue obtenida con el AuDP/C, se decidió llevar a cabo el estudio del reuso de dicho catalizador.

Una vez concluida la reacción inicial el catalizador se recuperó de la solución remanente a partir de una filtración en vacío. Se dejó secar el filtrado al aire y luego se pesó la cantidad de catalizador recuperado. Esta práctica presenta el inconveniente de perder cierta cantidad de masa en la manipulación.

Teniendo en vista este inconveniente mencionado, la masa del catalizador a reusar fue menor a la original. Por ello, la segunda reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones de temperatura, velocidad de agitación y presión de aire, que el uso, ajustando la concentración molar de la solución sustrato de manera que se logre mantener la relación entre el catalizador y el alcohol bencílico.

El AuDP/C demostró presentar una buena conversión durante su reuso dando una conversión a las 3 h de reacción cercana al 49% (frente a un 59% cuando fue utilizado por primera vez). Además es interesante destacar que se obtuvieron valores similares de selectividad hacia el BZH y al BZCOOH, como se muestra en la Figura 6.7.

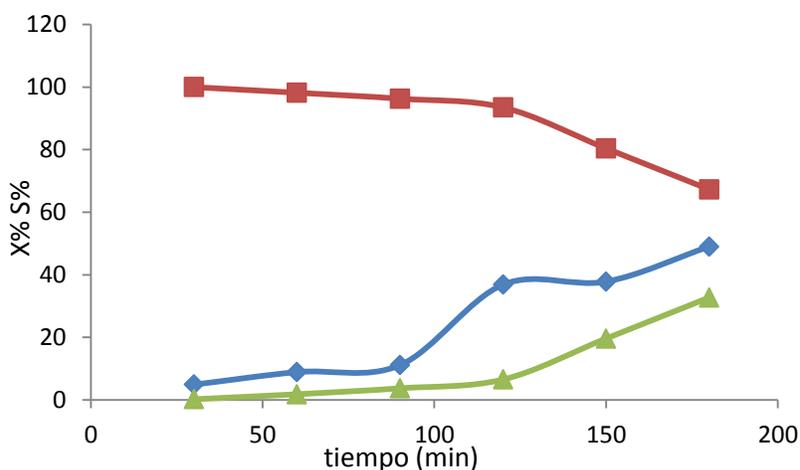


Figura 6. 7. Reuso sobre AuDP/C. Evolución de la conversión (♦) del BZOH y variación de la selectividad hacia el BZH (■) y el BZCOOH (▲) en el tiempo.

Es importante mencionar que no se realizó un tratamiento del catalizador previo al reuso en reacción, lo cual representa una ventaja, evitando añadir pasos entre las reacciones. Esto podría facilitar el empleo de un catalizador estructurado, constituido por ejemplo por un soporte de cordierita donde se adhiera el catalizador AuDP/C. Esto permitiría reutilizarlo fácilmente lo que representa un importante beneficio para su empleo en un proceso industrial.

6.3.3. Evaluación catalítica de catalizadores de cobre en la oxidación parcial del alcohol bencílico en agua.

Se evaluaron los catalizadores a base de cobre como fase activa, dispersados sobre soportes de diferente naturaleza, en la reacción de oxidación parcial del alcohol bencílico.

Los resultados obtenidos de conversión en función del tiempo de la reacción se pueden observar comparativamente en la Figura 6.8, y las propiedades catalíticas de las diversas muestras se reportan en la Tabla 6.2.

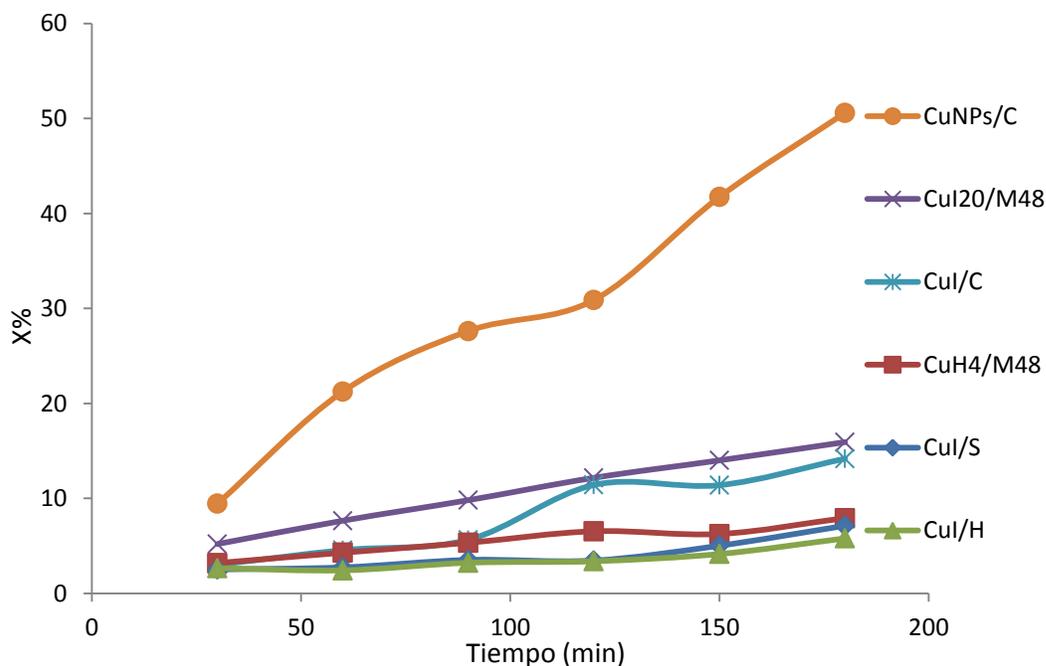


Figura 6. 8. Oxidación de BZO sobre catalizadores a base de cobre soportados.

Evolución de la conversión porcentual (X%) en función del tiempo.

Los catalizadores de cobre fueron sustancialmente menos activos que los catalizadores a base de oro, en un orden de magnitud aproximadamente. Los niveles de conversión no pudieron superar el 15%, salvo para el caso en los que el cobre se depositó con una alta carga sobre la ceria. Para CuNPs/C se obtuvo un valor de 50% a las 3 h de evolución de la reacción. Sin embargo, los valores de TOF son en todos los casos bajos (ver Tabla 6.2).

Los catalizadores de cobre presentaron en todos los casos el aldehído bencílico como único producto formado durante la reacción. Este aspecto es muy relevante y marca una diferencia con los catalizadores de oro.

En el caso de CuI/C (Figura 6.8), se observa un efecto promotor del soporte sobre el metal, como en el caso de AuDP/C.

Tabla 6. 2. Propiedades catalíticas de los catalizadores de oro, plata y cobre en la oxidación del alcohol bencílico en agua.

Catalizadores	X% ^(a)	Actividad (moles/g metal s) $\times 10^6$	TOF (s ⁻¹) $\times 10^3$	S% BZH ^(b)	S% BZH ^(c)
AuDP/H	12	10,2	14	100	--
AuH/M48	5	12,9	16	100	--
AuDP/C	59	58,3	41	100	70
Pt/S	75	61,4	21	--	64
AgH/M48	<1	< 0,1	--	100	--
CuI/S	5	1,4	2	100	--
CuI/H	6	2,6	4	100	--
CuH4/M48	8	4,8	7	100	--
CuI20/M48	16	4,6	8	100	--
CuI/C	14	4,7	1	100	--
CuNPs/C	42	4,9	1	100	100

(a) conversión calculada a un tiempo de 3h de reacción.

(b) Selectividad al benzaldehído medida entre un 5-10% de conversión.

(c) Selectividad al benzaldehído medida entre un 50% de conversión.

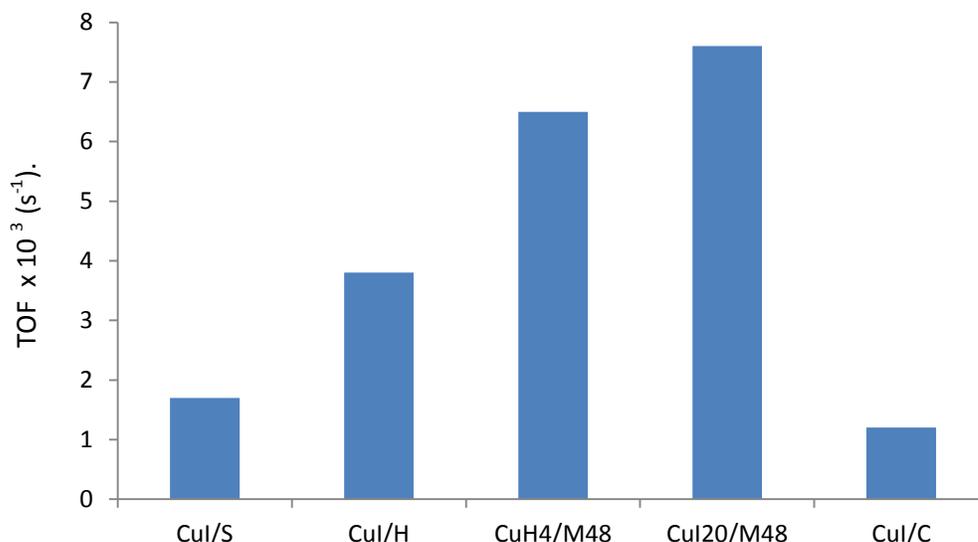


Figura 6.9. Oxidación de BZOH, TOF (s⁻¹) de los catalizadores a base de cobre calculados a la hora de reacción.

En base a los resultados obtenidos de los catalizadores a base de cobre, se puede concluir que este metal resulta menos activo que el oro y que se puede lograr una mejora leve de la actividad cuando se soporta en óxidos con propiedades redox, como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y CeO_2 . Otra mejora en los valores de actividad se logra cuando este metal se soporta en óxidos mesoporosos de alta área superficial (ver Figura 6.9). Además, un aspecto positivo a realzar, que debe destacarse es que los catalizadores de cobre soportados, mostraron 100% de selectividad al BZH, para valores de conversión en el rango 10-50%.

Finalmente, cuando se quiere establecer una relación entre las propiedades químicas, morfológicas y estructurales de los catalizadores de cobre con los patrones catalíticos para la oxidación de BZOH, se observa que no puede encontrarse una correlación, al menos directa. En forma resumida, todos los

catalizadores de cobre brindan iguales propiedades catalíticas, TOF y selectividades similares. La existencia de Cu(I) frente a Cu(II), el tamaño de partícula (en algunos casos < 4nm, en otros entorno a los 20 nm), las diferentes áreas del soporte, la diferente carga metálica, son todas características que influyen en la actividad o la selectividad.

Ya que todos los catalizadores de cobre dan 100% de selectividad a BZH, y no se observa sensibilidad a las características químicas, morfológicas y estructurales de los catalizadores de cobre.

6.3.3.1. Estudio del reuso de los catalizadores de cobre

Este análisis se realizó solamente para CuNPs/C ya que fue el catalizador que mayor conversión desarrolló. Se observó que si el solvente utilizado es tolueno, el reuso es posible, ya que se alcanzan aproximadamente los mismos valores de conversión utilizando el catalizador recuperado. Por el contrario, si bien los resultados deberían ser confirmados, en agua no es posible conseguir niveles de conversión similares a los desarrollados por el catalizador nuevo.

6.3.4. Evaluación de catalizadores de platino en la oxidación parcial del alcohol bencílico en agua.

A efectos comparativos se evaluó el catalizador a base de platino, Pt/S. En la Figura 6.10 se muestra el seguimiento de la conversión del BZOH y la selectividad hacia los productos. Se obtuvo un valor de TOF de $21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, del orden de lo

medido para catalizadores de oro. Pero se observó una disminución de la selectividad del benzaldehído a expensas de la formación del ácido benzoico, dando valores de 64% hacia BZH a las 3 h de reacción.

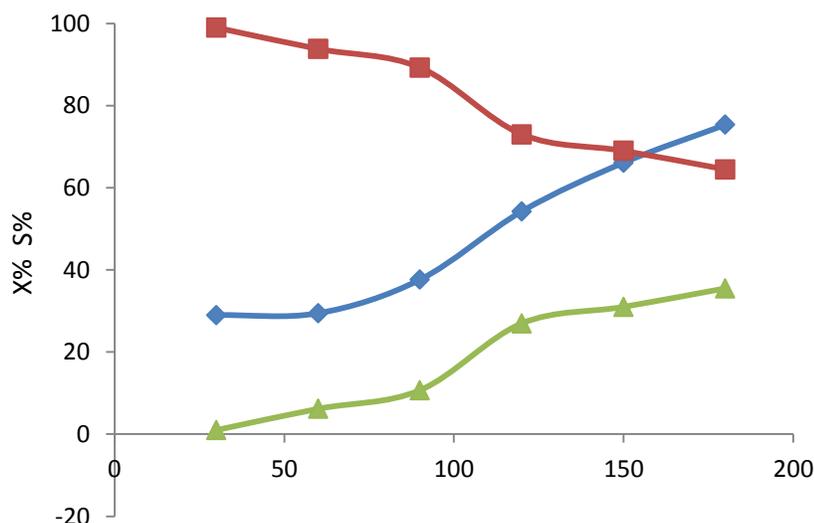


Figura 6.10. Oxidación de BZOH sobre Pt/S. Evolución de la conversión X% (◆) y variación de la selectividad hacia el BZH (■) y el selectividad al BZCOOH (▲) en el tiempo.

6.4. Conclusiones del capítulo.

Los catalizadores de oro, son activos para la oxidación de alcohol bencílico en agua, lográndose para algunas formulaciones una selectividad al aldehído del 100%. Para el caso particular del oro, la ceria promueve un efecto más notorio, al proveer sitios activos para la reacción. Cabe destacar que en este caso se produce una sobreoxidación que produce un decaimiento en la selectividad del catalizador

Las muestras no se desactivan en agua y es muy importante destacar que pueden reusarse.

La actividad desarrollada por los catalizadores de cobre es pobre. Los soportes con propiedades redox (CeO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) promueven la actividad del metal, aunque en forma menos notoria que para el caso del oro. Se encontró que el cobre presenta la ventaja de una selectividad del 100% hacia el benzaldehído en todas las formulaciones estudiadas en este trabajo de tesis.

Algunos catalizadores de Au, en particular aquellos soportados sobre los óxidos con propiedades redox, presentaron una mayor actividad similar con respecto al Pt.

6.5. Referencias.

ⁱ P.L. Bragd, H. van Bekkum, A.C. Besemer, *Top. Catal.* 27, (2004), 49.

ⁱⁱ M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *J. Catal.* 244, (2006), 122.

ⁱⁱⁱ J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, (2007), 7164.

^{iv} R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, (1981).

^v M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis* (Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ed. 2, (2004).

^{vi} G. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* 287, (2000), 1636.

^{vii} M. Vazylyev, D. Sloboda-Rozner, A. Haimov, G. Maayan, R. Neumann, *Top. Catal.* 34, (2005), 93.

^{viii} M. Pagliaro, S. Campestrini, R. Ciriminna, *Chem. Soc. Rev.* 34, (2005), 837.

- ^{ix} K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 26, (2004), 10657.
- ^x I. E. Marko, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Science* 274, (1996) 2044.
- ^{xi} U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, *Appl. Catal. Gen.* 245, (2003), 103.
- ^{xii} M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry* (American Chemical Society, Washington, DC, (1990).
- ^{xiii} R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, (1981).
- ^{xiv} C. L. Hill, *Advances in Oxygenated Processes*, Vol. 1, (Ed.: A. L. Baumstark), JAI Press, London, (1988).
- ^{xv} V. R. Choudhary, D. K. Dumbre, *Appl. Catal. A*: 375, (2010), 252.
- ^{xvi} *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, sixth ed. Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
- ^{xvii} R. A. Sheldon, *Green Chem.* (2000), 2, G1.
- ^{xviii} P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Catal. Today* 55, (2000), 11.
- ^{xix} M. Hasan, M. Musawir, P. N. Dabey, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* 180, (2002), 77.
- ^{xx} Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* 279, (1998), 537.
- ^{xxi} I. E. Marko, P. R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chelle-Regnaut, A. Gautier, S. M. Brown, C. J. Urch, *J. Org. Chem.* 64, (1999), 2433.
- ^{xxii} V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *Tetrahedron Lett.* 44, (2003), 383.
- ^{xxiii} Y. Maeda, N. Kakiuchi, S. Matsumura, T. Nishimura, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* 42, (2001), 8877.

- ^{xxiv} Y. Maeda, N. Kakiuchi, S. Matsumura, T. Nishimura, T. Kawamura, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 67, (2002), 6718.
- ^{xxv} P. Gamez, I. W. C. E. Arends, J. Reedijk, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* (2003), 2414.
- ^{xxvi} R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, *Adv. Synth. Catal.*, 346, (2004), 1051.
- ^{xxvii} Vision 2020, Catalysis Report. [En línea] <http://www.ccrhq.org>.
- ^{xxviii} S. Tsuruya, Y. Okamoto, T. Kuwada, *J. Catal.* 56, (1979), 52.
- ^{xxix} S. Tsuruya, H. Miyamoto, T. Sakae, M. Masai, *J. Catal.* 64, (1980), 260.
- ^{xxx} H. Hayashibara, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Catal.* 153, (1995), 254.
- ^{xxxi} S. Sueto, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, (1997), 659.
- ^{xxxii} R. Sumathi, K. Johnson, B. Vishwanathan, T.K. Varadarajan, *Appl. Catal. A. Gen.* 172, (1998), 15.
- ^{xxxiii} N. Idaka, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, (2001), 1918.
- ^{xxxiv} T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* 104, (2004), 3037
- ^{xxxv} T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* 19, (1994), 247.
- ^{xxxvi} P. Gallezot, *Catal. Today* 37, (1997), 405
- ^{xxxvii} P. Vinke, D. de Wit, A.T.J.W. de Goede, H. van Bekkum, *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, 72, (1992), 1.
- ^{xxxviii} M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 57, (2000), 127.
- ^{xxxix} A.F. Lee, J.J. Gee, H.J. Theyers, *Green Chem.* 2, (2000), 279.
- ^{xl} R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters, *Adv. Synth. Catal.* 345, (2003), 517.
- ^{xli} Abad, P. Conception, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, (2005), 4066.
- ^{xlii} A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, (2006), 7896.

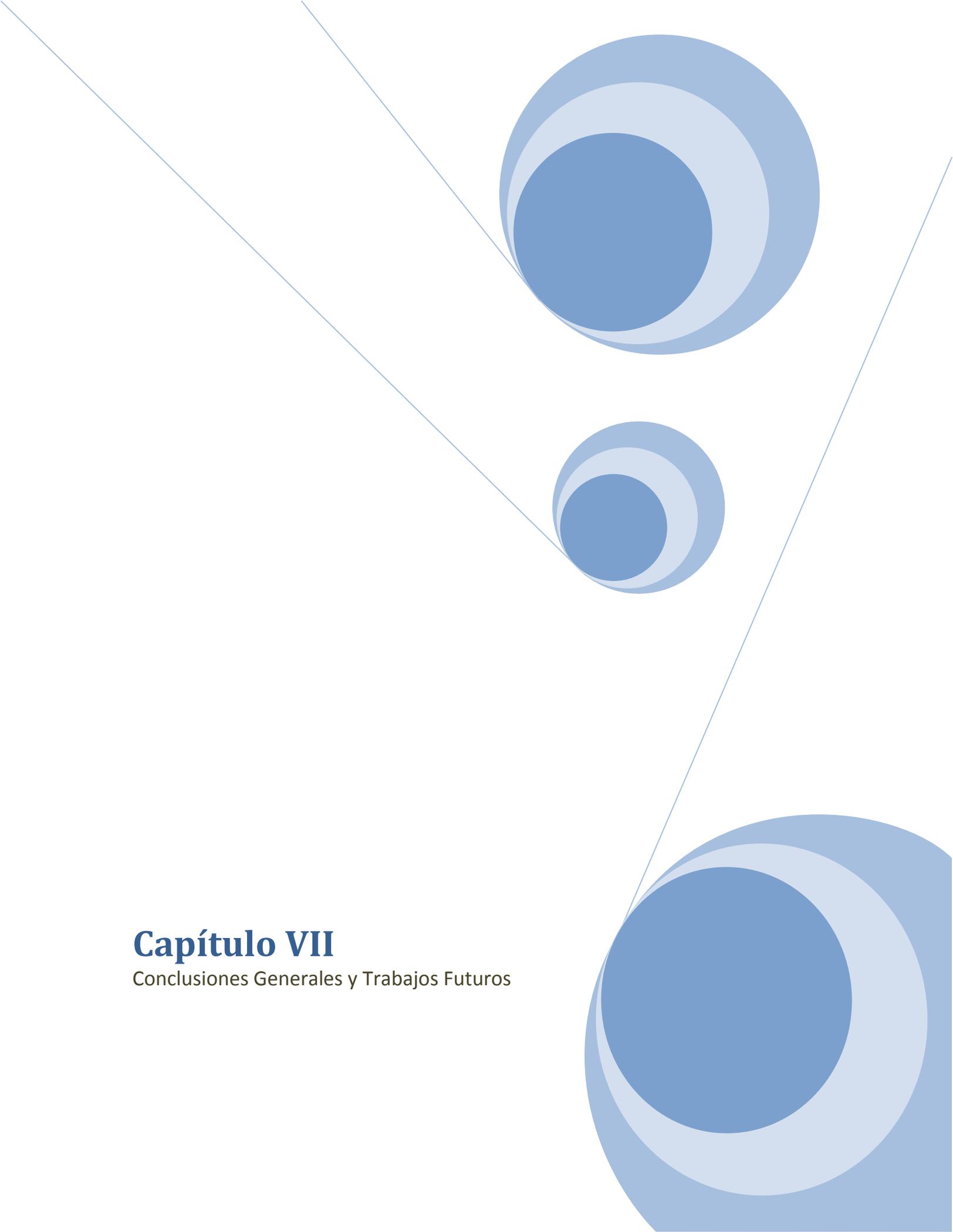
- ^{xliii} C.D. Pina, E. Falletta, M. Rossi, *J. Catal.* 260, (2008), 384.
- ^{xliv} C.Y. Ma, B.J. Dou, J.J. Li, J. Cheng, Q. Hu, Z.P. Hao, S.Z. Qiao, *Appl. Catal. B: Environ.* 92, (2009,) 202.
- ^{xlv} A. Villa, G.M. Veith, L. Prati, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, (2010), 4499.
- ^{xlvi} P. Miedziak, M. Sankar, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, A. F. Carley, D. W. Knight, S. H. Taylor, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Catal. Today* 164, (2011), 315.
- ^{xlvii} P. T. Anastas, J. C.; Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, (1998).
- ^{xlviii} C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*; John Wiley & Sons: New York, (1997).
- ^{xlix} P. A. Grieco, *Organic Synthesis in Water*; Ed.; Blackie Academic and Professional: London, (1998).
- ^l T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* 104, (2004), 3037.
- ^{li} G. C. Behera, K. M. Parida, *Appl. Catal. A: Gen.* 413– 414, (2012), 245.
- ^{lii} S. Velusamy, A. Srinivasan, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Letters* 47, (2006), 923.
- ^{liii} C.Y. Ma, J. Cheng, H. L. Wang, Q. Hu, H. Tian, C. He, Z. P. Hao, *Catal. Today* 158, (2010), 246.
- ^{liv} V. R. Choudhary, P. A. Chaudhari, V. S. Narkhede, *Catal. Commun.* 4, (2003), 171.
- ^{lv} N. Lingaiah, K. M. Reddy, N. S. Babu, K. N. Rao, I. Suryanarayana, P.S.S. Prasad, *Catal. Commun.* 7, (2006), 245.
- ^{lvi} R. Marotta, I. Somma, D. Spasiano, R. Andrezzi, V. Caprio, V. (2011). *Chemical Engineering Journal*, 172, (2011), 243.
- ^{lvii} J. G. Brennan, J. R. Butters, N. D. Cowell, A. E. V. Lilley, *Las operaciones de la Ingeniería de los alimentos*. 2da. Edición. Editorial Acribia. Zaragoza-España. 540, (1970).

^{lviii} E. Bernardini, Tecnología de aceites y grasas. 1ra. Ed. Española. Ed. Alambra S.A. Madrid - España 498, (1981).

^{lix} V. S. Gutierrez, M. A. Volpe. XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Rosario, Santa Fé, (2013).

^{lx} B. Campo, S. Ivananova, M. A. Volpe, R. Touroude, J. of Catal. 242, (2006), 162

^{lxi} A. Abad, A. Corma, H. Garcia, Pure Appl. Chem. 79, 11, (2007), 1854.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric layers of different shades of blue. These circles are arranged in a descending sequence from the top right towards the bottom right. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the circles.

Capítulo VII

Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

7.1. Conclusiones generales

Es posible preparar catalizadores en base a oro y a cobre soportados que sean aptos para llevar a cabo reacciones de interés en la Química Fina (como lo son la hidrogenación selectiva de cinamaldehído o crotonaldehído y la oxidación parcial de alcohol bencílico), en fase líquida empleando un reactor Batch. Esto permite avizorar que estos catalizadores podrían ser empleados en un proceso discontinuo para obtener alcoholes grasos y aldehídos.

En el caso del oro es imprescindible que los catalizadores estén conformados por partículas menores a 10 nm para desarrollar actividad para ambas reacciones. El soporte ceria presenta la propiedad de estabilizar dichas nanopartículas, pudiéndose obtener formulaciones con una elevada carga de metal, bajo la forma de partículas con tamaños menores a 4 nm. Por el contrario, para los otros soportes estudiados (familia MCM, silica y hematita) no es posible preparar partículas nanométricas para cargas metálicas relativamente elevadas. En el caso particular de la hematita, no se logra una estabilidad morfológica de las nanopartículas; las mismas incrementan su tamaño en condiciones de la reacción de hidrogenación. Los soportes MCM no estabilizan el oro en forma de nanopartículas, para concentraciones de oro mayores al 1-2%. Para cargas elevadas el metal noble no se ancla en el interior de los poros y así sufre un importante proceso de sinterizado. Las formulaciones con baja carga de metal no desarrollan niveles de conversión apropiados para su empleo en reactores Batch en condiciones de operación industrial.

En el caso de la hidrogenación selectiva, el oro resulta intrínsecamente no selectivo. Esto fue comprobado mediante evaluaciones de nanopartículas del metal noble desnudas (preparadas a partir del método de reducción rápida de cloruro de oro). Esta falta de selectividad para hidrogenar el C=O frente al C=C, es superada por el empleo de óxidos reducible como la ceria o la hematita. Para este último soporte en particular, se encontró el mayor valor de TOF entre el resto de los catalizadores de oro estudiados. Sin embargo, la hematita presenta el importante problema de no poder reusarse ya que en condiciones de reacción el tamaño de las partículas de oro aumenta y provoca reacciones de decarbonilación de los reactivos. En cuanto a la ceria, también provocó un aumento del TOF del oro con respecto a los soportes inertes. Sin embargo, conllevan a reacciones donde se involucra el solvente.

La evaluación catalítica de nanopartículas de cobre desnudas, obtenidas por la reducción rápida de una sal clorada de cobre, indicó que las mismas son altamente selectivas para la hidrogenación del C=O en la molécula de cinamaldehído. Si bien no puede encontrarse una explicación detallada para explicar el origen de esta elevada selectividad (principalmente por carecer de una caracterización *in situ* de dichas partículas), este resultado indicó que el cobre podría emplearse en la formulación de catalizadores selectivos para hidrogenaciones parciales.

Para el caso de los catalizadores de cobre soportados, algunas formulaciones resultaron activas y selectivas para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de cinamaldehído. Así, por ejemplo el catalizador con una elevada carga de cobre

soportado en MCM-41 (CuNPs/M41) desarrolló una selectividad de 66 % para un nivel de conversión de 59% a las 3 h de reacción. La explicación de la relativamente alta selectividad del cobre, se relacionaría con la existencia de especies de Cu(I), que son estabilizadas en la superficie del óxido mesoporoso. En este sentido, dichos óxidos presentan una propiedad química particular, que lleva al sistema Cu/MCM a desarrollar una selectividad elevada. Si bien en el desarrollo de esta tesis se seleccionaron los soportes mesoporosos basándose en sus propiedades morfológicas, que permiten una libre difusión de reactivos y productos en fase líquida, esta no fue la propiedad más destacada al analizar los resultados.

Para este catalizador soportado sobre MCM-48 es importante remarcar que su reuso es posible.

El catalizador de cobre soportados sobre hematita presentó un TOF relativamente elevado ($9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), este valor represento el mayor de todos los medidos para catalizadores de cobre.

Los catalizadores de Pt, Pt/SiO₂ y Pt/CeO₂ fueron también evaluados a efectos comparativos y presentaron valores de TOF similares entre sí ($11 - 14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), lo que indicó que la ceria no juega un rol promotor importante sobre la actividad del Pt, como lo hace en el oro y en el cobre.

Para catalizadores a base de cobre previamente calcinados, se comprobó que existía una transferencia de hidrógeno desde el solvente isopropanol. En algunos casos (Cu/ γ -Al₂O₃ o Cu/SiO₂) existe un leve aumento de la actividad y una mejora

notoria de la selectividad (del 15% al 73% en condiciones de isoconversión). Por lo tanto, estos catalizadores deberían calcinarse previamente a su empleo en reacción. Este resultado es, desde el punto de vista práctico, remarcable, ya que resulta menos engorroso llevar a cabo la calcinación previa que una reducción para metales no nobles, como el caso del cobre.

Para las formulaciones de catalizadores cobre que emplean soportes mesoporosos, el tratamiento de calcinación no lleva a un mejor comportamiento catalítico, principalmente desde el punto de vista de la selectividad, no habiéndose encontrado una explicación fehaciente para este hecho.

El empleo de CO₂ supercrítico en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído sobre los catalizadores a base de cobre no redundó en una mejora de la selectividad, como fue esperado a partir de un estudio similar sobre catalizadores de Pt. A pesar de que se concluye que no es conveniente llevar a cabo la reacción de hidrogenación selectiva sobre catalizadores de cobre empleando CO₂ supercrítico, en un marco más general, la implementación de esta tecnología se considera exitosa, ya que para el catalizador Pt/SiO₂ se logran selectividades cercanas 100% al producto deseado.

A partir de los resultados catalíticos y de caracterización con diversas técnicas, se elaboró un modelo de catalizador de cobre soportado.

En cuanto a la oxidación del alcohol bencílico, se considera que el objetivo planteado, en cuanto al empleo de agua como solvente fue alcanzado. Además, el

empleo de aire como oxidante representa una práctica sencilla. En general los catalizadores de oro lograron altas actividades, aunque la selectividad al benzaldehído no fue total para todo el rango de conversiones. Sin embargo, para conversiones bajas, sí se logró un 100% de selectividad al producto deseado. Además fue comprobado que los catalizadores de oro presentan la ventaja de mantener la actividad, durante su reuso, sin el requerimiento de pretratamiento entre las reacciones.

Los catalizadores de cobre presentaron la desventaja de su baja actividad. Sin embargo se destaca su elevada selectividad durante todo el rango de conversiones que conduce a un óptimo valor en el Factor E, que los hace promisorios desde el punto de la Química Verde.

7.2. Trabajo Futuro

En base a los resultados obtenidos durante este trabajo de tesis, se desprenden como trabajos futuros:

-Optimizar una síntesis de catalizadores de nanopartículas de plata y oro con altas cargas de estos metales en diversos soportes para su empleo en ambas reacciones: hidrogenación selectiva y oxidación parcial.

-Determinar la actividad intrínseca de los metales de la triada de acuño desnudos en la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

-Realizar ensayos de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en condiciones supercríticas, para observar el comportamiento de los catalizadores.

- Preparar los catalizadores en sustratos estructurados (monolitos, esponjas, etc), considerando que las formulaciones de Au, no requieren de tratamientos previos a su reutilización y teniendo en consideración que durante el uso y reuso de los catalizadores en polvo se producen dificultades en la recuperación del catalizador.