



# **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

## **TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Nanopartículas de Au soportadas en óxidos reducibles.  
Aplicación en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído.

Betiana Carla Campo

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2008





# **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

## **TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Nanopartículas de Au soportadas en óxidos reducibles.  
Aplicación en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído.

Betiana Carla Campo

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2008

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 27/09/2005 y el 25/11/2008, bajo la dirección de la Dra. María Alicia Volpe y el Ing. Carlos Eugenio Gigola.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

*A los cimientos sobre los que se construye mi vida:*

*Mamá, Papá, Sil y Euge*

*Y a los pilares que la sostienen:*

*mis Amigos*

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de tesis no hubiese sido posible sin la participación, la ayuda, el estímulo y el apoyo de muchas personas. Por eso quiero expresar mi inmensa gratitud a todos ellos, esperando no olvidar a nadie.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores. Al Ing. Carlos Gigola por abrirme la puerta de este maravilloso ámbito que tantas alegrías me ha dado. A la Dra. Mara Volpe, por guiarme a lo largo del camino, por enseñarme tanto y con tantas ganas, por trabajar codo a codo conmigo, por todos los buenos momentos pasados en su compañía, por darme las alas para volar bien alto y la libertad de desarrollar mi trabajo sin ningún tipo de condicionamiento, siempre con una palabra de aliento. *¡Gracias Mara por creer en mí!* A la Dra. Corinne Petit, “mi directora en Francia”, por recibirme siempre con los brazos abiertos en Strasbourg, por estar en todos los detalles, por su guía y su consejo, por su entusiasmo y su perseverancia.

A la Dra. Raymonde Touroude por todo lo aprendido a su lado, por tener siempre hacia mí el mejor de los tratos y la mejor de las predisposiciones.

A la Dra. Mariana Alvarez por la paciencia, por las memorables conversaciones, porque para este “recurso humano temporal” la labor a su lado es siempre un placer y su amistad un tesoro.

A la Dra. Svetlana Ivanova, por sus valiosos aportes y las productivas discusiones, por todos aquellos momentos compartidos lejos de casa sin los que no imagino mis estadías en Strasbourg.

Al Dr. Gerardo Santori por recibirme tan calidamente en el CINDECA y darme la oportunidad de aprender de su experiencia.

Mi más sincero agradecimiento a mis compañeros de aventuras catalíticas, a esos que han sido mis conejillos de india cada viernes por la mañana, los mismos que han soportado

mis charlas y han disfrutado conmigo de los congresos, de las cenas y los asados. A los que todavía están en Plapiqui y a los que han partido buscando nuevos horizontes. A Gastón, Belén, Martín, Hernán, Ignacio, Jhon, Verónica, Pilar y Laura.

A mis compañeros de oficina por el aguante, por la convivencia armoniosa y la atmósfera amigable.

Al grupo de Catálisis, investigadores y profesionales de apoyo, por recibirme y hacer amena mi estadía en la planta.

Al personal de Plapiqui en su totalidad porque su labor diaria hace agradable el trabajo aquí. Un agradecimiento muy especial para Beto por su infinita paciencia y su minuciosa labor. A toda la comunidad plapiqueña por tantos buenos momentos.

A los integrantes del LMSPC en Strasbourg por recibirme en el seno del laboratorio y facilitar mi labor, por hacer del tiempo pasado allí algo inolvidable y sumamente enriquecedor.

A aquellos que fueron mi familia cuando la mía estaba a 14000 km de distancia y que compartieron conmigo muchos buenos momentos. A Martha, Mirella, Marcia, Paqui, Iza, Hafsia, Carlos, Darek, Olivier, Sebastian, Braulio, Luca; porque Dios nos cría y ocasionalmente Strasbourg nos amontona.

A Gabriela y Cecilia, mis amigas catalíticas, por aguantarme siempre, por sostenerme, por apoyarme, por todo lo compartido. Porque estos años sin ustedes no hubiesen sido tan buenos.

A Jorge, por estar en todo momento y en cada detalle, por las palabras de aliento, por la presencia y la compañía constante aún con medio mundo de distancia entre ambos, porque muchas son las alegrías y las tristezas compartidas, porque el mate siempre fue la excusa y no el motivo.

A mis amigas de siempre, mis hermanas por elección. A Dolores porque Bahía sin ella no sería lo mismo; a Jimena por ser mi puerto seguro desde hace tanto tiempo. Porque tropezarme y caerme ha sido siempre menos duro sabiendo que ambas están ahí para ayudar a ponerme de pie y seguir adelante.

Finalmente a mi familia: a Papá y Mamá por la vida que me han dado, por la libertad de ser y elegir. A mis hermanas Sil y Euge por cada minuto compartido, a mi cuñado Dario porque desde que se incorporó a la familia sé que puedo contar con él. A todos por la fe ciega y el amor incondicional, por respetar mi vocación de ave, por permitirme ser tal y alentarme a lanzarme al vuelo, por enseñarme que entre el *querer* y el *poder* siempre está el esfuerzo. ***Porque todo lo que soy es por y para ustedes; con ustedes a mi lado me siento capaz de todo y sin ustedes estoy perdida.***

## **RESUMEN**

Durante el presente trabajo de tesis se estudió el proceso de síntesis de nanopartículas de oro soportadas en óxidos reducibles ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{MnFeOOH}$  y  $\text{CoFeOOH}$ ) y la aplicación de estos sistemas en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida y gaseosa.

Los catalizadores fueron preparados por Intercambio Aniónico Directo y por Deposición- Precipitación. Las muestras fueron caracterizadas principalmente por XPS, FTIR, HRTEM, XRD y TPR. De esta forma se estableció una correlación entre las propiedades del soporte y el aspecto morfológico de las partículas de oro.

La hidrogenación de crotonaldehído fue estudiada a fin de determinar la actividad y la selectividad a alcohol crotilico (producto deseado). Los resultados obtenidos sobre los diferentes catalizadores en condiciones de fase gaseosa (1 atm,  $120^\circ\text{C}$ ) muestran un aumento en la selectividad deseada, consecuencia de la transferencia de electrones desde el soporte hacia las nanopartículas de oro. Desde el punto de vista de la actividad así como de la selectividad el rango de tamaño de partícula óptimo es 2- 10 nm.

La evaluación de las diferentes muestras en la hidrogenación en fase líquida (isopropanol como solvente, 4 atm de  $\text{H}_2$  y  $80^\circ\text{C}$ ) fue llevada a cabo a fin de analizar el desempeño del catalizador en condiciones operacionales cercanas a las industriales. El efecto del solvente disminuye notablemente la actividad y selectividad de las muestras. La mayor producción de alcohol fue obtenida con un catalizador  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ .

Finalmente los resultados obtenidos se compararon con otros sistemas ( $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y catalizadores de Pt) a fin de evaluar las propiedades intrínsecas del oro.

## **ABSTRACT**

The synthesis of gold nanoparticles supported on reducible oxides ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{MnFeOOH}$  and  $\text{CoFeOOH}$ ) and the application of these systems for the selective hydrogenation of crotonaldehyde in liquid and in gas phase was carried out in the present thesis.

The catalysts were prepared by the Direct Anionic Exchange and Deposition – Precipitation methods. The samples were characterized mainly by XPS, FTIR, HRTEM, XRD and TPR. Thus a correlation between the supports properties and the morphological aspect of the gold particles was established.

The hydrogenation of crotonaldehyde was studied in order to determine the activity and the selectivity to crotyl alcohol (the desired product). The results obtained over the different catalyst under gas phase conditions (1 atmosphere,  $120^\circ\text{C}$ ) showed that an increase in the desired selectivity is obtained by an electron transference from the support towards the gold nanoparticles. The optimum particle size range, from the point of view of the catalytic activity as well as for the selectivity, is 2 -10 nm.

The liquid hydrogenation test of the different samples (with isopropanol as the solvent, 4 atmosphere of  $\text{H}_2$  and  $80^\circ\text{C}$ ) was carried out for analysing the performance of the catalysts under operational conditions closer to the industrial ones. The solvent effect decreased considerably the activity and selectivity of all the samples. The highest crotyl alcohol production was obtained with a  $\text{Au/CeO}_2$  sample.

Finally, a comparison between gold catalysts and other samples ( $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  and Pt based catalysts) was performed to evaluate the intrinsic properties of gold.

## **INDICE**

<b>Capítulo I: Introducción</b> .....	<b>1</b>
1. 1. La Industria Química y La Química Verde.....	<b>2</b>
1. 2. Alcoholes $\alpha,\beta$ -insaturados.....	<b>4</b>
1. 3. Síntesis de alcoholes $\alpha,\beta$ -insaturados.....	<b>7</b>
1. 3. 1. Métodos tradicionales.....	<b>7</b>
1. 3. 2. Catálisis Heterogénea.....	<b>10</b>
a) Formas de adsorción de aldehídos $\alpha,\beta$ -insaturados sobre superficies metálicas .....	<b>12</b>
b) Sistemas catalíticos aplicados a la hidrogenación de compuestos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados.....	<b>13</b>
c) Factores que afectan la selectividad al alcohol insaturado (UOL).....	<b>15</b>
1. 4. Motivación, objetivos y estructura de la tesis.....	<b>23</b>
1. 5. Referencias.....	<b>27</b>
<b>Capítulo II: Síntesis de Catalizadores de Oro</b> .....	<b>32</b>
2. 1. Introducción.....	<b>33</b>
2. 2. Métodos de síntesis aplicados a la preparación de catalizadores de oro.....	<b>34</b>
2. 2. 1. Método de Deposición- Precipitación (DP).....	<b>37</b>
2. 2. 2. Método de Intercambio Aniónico Directo (IAD).....	<b>43</b>
2. 3. Experimental.....	<b>48</b>
2. 3. 1. Caracterización de los soportes.....	<b>48</b>
2. 3. 2. Preparación de los catalizadores.....	<b>49</b>
a) Catalizadores Au/CeO <sub>2</sub> .....	<b>49</b>
b) Catalizadores Au/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>50</b>

c) Catalizadores Au/FeOOH, Au/MnFeOOH y Au/CoFeOOH.....	51
2. 3. 3. Estudio del mecanismo de anclaje del oro.....	52
2. 4. Resultados.....	52
2. 4. 1. Caracterización de los soportes.....	52
a) CeO <sub>2</sub> .....	52
b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	59
c) FeOOH, MnFeOOH y CoFeOOH.....	65
2. 4. 2. Mecanismos de anclaje del oro.....	76
a) CeO <sub>2</sub> .....	76
b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	77
c) FeOOH, MnFeOOH, CoFeOOH.....	78
2. 5. Referencias.....	80
<b>Capítulo III: Catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>86</b>
3. 1. Introducción.....	87
3. 2. Experimental.....	87
3. 2. 1. Caracterización de los catalizadores.....	87
3. 2. 2. Evaluación Catalítica.....	88
a) Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.....	88
b) Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.....	89
3. 2. 3. Pretratamiento de los catalizadores.....	89
3. 3. Resultados.....	91
3. 3. 1. Caracterización de los catalizadores.....	91
3. 3. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.....	102
a) Aspectos generales.....	102

b)	Hidrogenación de butanol y alcohol crofílico en fase gaseosa.....	<b>104</b>
c)	Hidrogenación de crotonaldehído sobre CeO <sub>2</sub> 240, CeO <sub>2</sub> 150 y CeO <sub>2</sub> 80 en fase gaseosa.....	<b>105</b>
d)	Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO <sub>2</sub> 240, Au/CeO <sub>2</sub> 150, Au/CeO <sub>2</sub> 80 reducidos a 120°C/1h (pre-tratamiento a).....	<b>106</b>
e)	Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO <sub>2</sub> 240, Au/CeO <sub>2</sub> 150, Au/CeO <sub>2</sub> 80 pre-calcinados a 300°C/1h y reducidos a 120°C/1h (pre-tratamiento b).....	<b>108</b>
f)	Efecto de los pretratamientos b, b' y b''.....	<b>110</b>
g)	Efecto de la temperatura de reacción.....	<b>112</b>
3. 3. 3.	Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.....	<b>113</b>
a)	Aspectos generales.....	<b>113</b>
b)	Hidrogenación de crotonaldehído sobre CeO <sub>2</sub> 240 en fase líquida.....	<b>114</b>
c)	Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO <sub>2</sub> 240, Au/CeO <sub>2</sub> 150, Au/CeO <sub>2</sub> 80.....	<b>114</b>
3. 4.	Discusión.....	<b>117</b>
3. 4. 1.	Morfología de las partículas.....	<b>117</b>
3. 4. 2.	Mecanismos de reacción para la hidrogenación de crotonaldehído.....	<b>119</b>
3. 5.	Conclusiones.....	<b>127</b>
3. 6.	Referencias.....	<b>128</b>
 <b>Capítulo IV: Catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>		<b>130</b>
4. 1.	Introducción.....	<b>131</b>
4. 2.	Experimental.....	<b>131</b>

4. 2. 1. Caracterización de los catalizadores.....	131
4. 2. 2. Evaluación catalítica.....	132
4. 3. Resultados.....	132
4. 3. 1. Caracterización de los catalizadores.....	132
4. 3. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.....	150
4. 3. 3. Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.....	153
4. 4. Conclusiones.....	154
4. 5. Referencias.....	155
<b>Capítulo V: Catalizadores Au/FeOOH, Au/MnFeOOH y Au/CoFeOOH.....</b>	<b>156</b>
5. 1. Introducción.....	157
5. 2. Experimental.....	157
5. 3. Resultados.....	158
5. 3. 1. Caracterización de los catalizadores.....	158
5. 3. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.....	163
5. 4. Conclusiones.....	165
5. 5. Referencias.....	167
<b>Capítulo VI: Otros catalizadores aplicados a la hidrogenación de crotonaldehído.....</b>	<b>168</b>
6. 1. Introducción.....	169
6. 2. Experimental.....	169
6. 2. 1 Preparación de los catalizadores.....	169
6. 2. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.....	170
6. 3. Resultados.....	171
6. 3. 1. Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	171

6. 3. 2. Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	172
6. 3. 3. Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	175
6. 3. 4. Pt/ZnO.....	177
6. 4. Conclusiones.....	179
6. 5. Referencias.....	180
<b>Capítulo VII: Conclusiones generales.....</b>	<b>181</b>
<b>Anexo.....</b>	<b>184</b>
<b>A. 1. TPR.....</b>	<b>185</b>
<b>A. 2. HRTEM.....</b>	<b>185</b>
<b>A. 3. XPS.....</b>	<b>186</b>
<b>A. 4. XRD.....</b>	<b>186</b>
<b>A. 4. 1. Preparación de la muestra.....</b>	<b>187</b>
<b>A. 4. 2. Determinación del tamaño de partícula.....</b>	<b>187</b>
<b>A. 5. AAS.....</b>	<b>188</b>
<b>A. 6. Dispositivo experimental de la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.....</b>	<b>188</b>
<b>A. 7. Cálculo de Conversión y Selectividades.....</b>	<b>191</b>
<b>A. 8. Evaluación de problemas difusionales en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.....</b>	<b>191</b>
<b>A. 9. Referencias.....</b>	<b>193</b>

# CAPÍTULO I

## *“Introducción”*

*“Todo evoluciona en el Universo.*

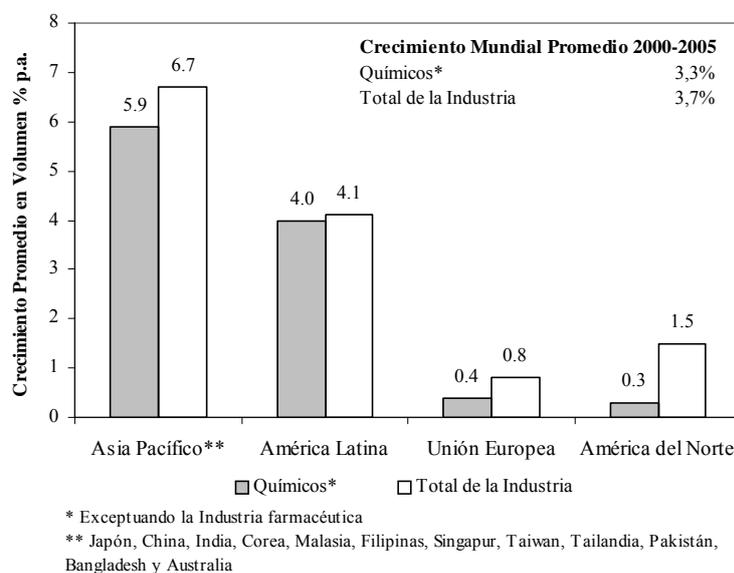
*Y para los sabios, el oro es el metal más evolucionado.*

*No me preguntes por qué, no lo sé...”*

Paulo Coelho, El Alquimista

## 1. 1. LA INDUSTRIA QUÍMICA Y LA QUÍMICA VERDE

Se denomina *Industria Química* al procesamiento de materias primas naturales o sintéticas, mediante reacciones químicas o métodos de refinado. Es considerada fundamentalmente una industria de base que provee insumos a otras. Sus productos son usados en la elaboración de una amplia variedad de bienes de consumo, y en sectores tales como la agricultura, la construcción, industrias de servicio, etc.



**Figura 1. 1.** Comparación Internacional del crecimiento de la Industria Química en el período 2000-2005.

Durante el 2007 la Industria Química generó un mercado mundial de USD 1834 billones<sup>a</sup> [1], consolidándose como uno de los de mayor importancia y continuo crecimiento (Ver Figura 1. 1). La participación de América Latina en el mismo fue de USD 76 billones, convirtiéndose en la segunda región del mundo con mayor crecimiento. En lo que respecta a la Argentina, los datos correspondientes al 2007 (actualización realizada a partir del Censo Económico de 1994) demuestran que la producción de este sector industrial fue de USD 24 billones representando el 4.9% del PBI.

<sup>a</sup> Industria Farmacéutica exceptuada.

Dentro de los sectores de la Industria Química un caso destacable es el de la Química Fina. La misma permite la obtención específica y en baja escala de compuestos de alto valor agregado. En una etapa de industrialización posterior estos compuestos son utilizados como materias primas de una nueva reacción química (intermediarios de síntesis), o como constituyentes de una mezcla (intermediarios de uso). Según la Cámara de la Industria Química y Petroquímica de la República Argentina (CIQyP), la participación de este subsector industrial en la producción nacional es del 12%.

El considerable incremento de la polución ambiental, de la que la Química Fina no está exenta, ha obligado a la industria a aplicar el concepto de *Química Verde* desarrollado por Anastas y Warner [2]. Según estos autores la Química Verde, o Química beneficiosa para el medio ambiente, se ocupa del diseño de productos o procesos químicos que reducen o eliminan el uso y producción de sustancias peligrosas.

Si se analiza la sustentabilidad de una reacción química desde el punto de vista de la Química Verde, considerando simultáneamente la viabilidad económica, se aplica el concepto de *Economía Atómica* desarrollado por Barry M. Trost [3]. Este implica, para una determinada reacción química, la evaluación de cuantos átomos de los reactivos y de los sustratos se incorporan en el producto final y cuantos se eliminan como subproductos. Por lo tanto, un proceso químico debe diseñarse de forma tal que se optimice la incorporación de todos los átomos de los reactivos en un solo producto minimizando la producción de especies secundarias. La expresión cuantitativa de la Economía Atómica es la siguiente:

$$\% \text{ Economía Atómica} = \frac{\text{Pm del producto obtenido}}{\text{Pm de todos los reactivos}} \cdot 100$$

Al aplicar el concepto de Economía Atómica a reacciones comunes dentro de la Química Fina, se encuentran muchos casos donde se alcanzan valores del 100%. No obstante, en reacciones como la adición de un compuesto organometálico a un enlace carbonílico los

valores de economía atómica son altos pero no llegan al 100%. En esta instancia es también importante conocer el valor del *factor E* desarrollado por Roger Sheldon [4], el mismo relaciona los kilogramos de residuos generados con los kilogramos de producto obtenido. Como se observa en la Tabla 1. 1 las industrias de Química Fina y Farmacéutica son las que presentan mayores problemas con la generación de residuos, por este motivo es creciente el número de investigaciones orientadas al desarrollo de nuevos procesos dentro del marco establecido por la Química Verde.

**Tabla 1. 1.** Factor E [4].

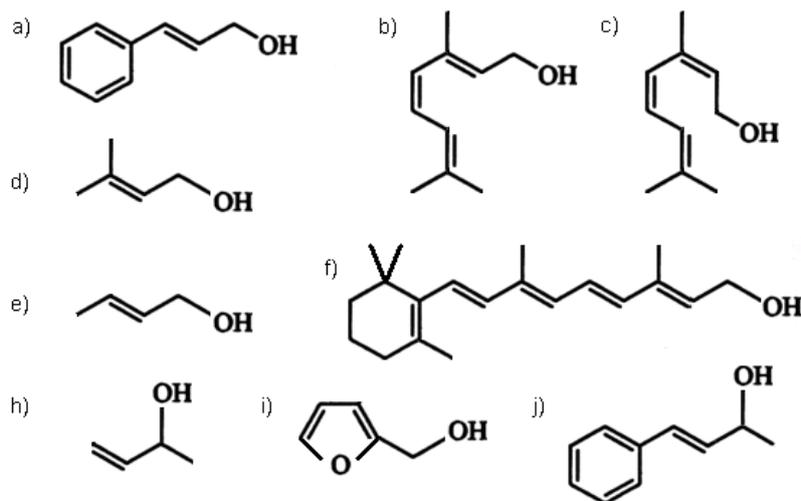
Industria	Toneladas de producción	Factor E
Refinería de Petróleo	$10^6$ - $10^8$	ca. 0.1
Química Básica (bulk chemicals)	$10^4$ - $10^6$	< 1-5
Química Fina	$10^2$ - $10^4$	5 a >50
Industria Farmacéutica	$10$ - $10^3$	25 a >100

## 1. 2. ALCOHOLES $\alpha,\beta$ -INSATURADOS

Entre los procesos propios de la química fina se encuentra la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (aldehídos y cetonas) para la obtención de *alcoholes  $\alpha, \beta$ -insaturados*. Estos compuestos son requeridos por las industrias agroquímica, farmacéutica y alimentaria debido a sus propiedades aromatizantes, saborizantes y en algunos casos repelentes. Ejemplos de estos alcoholes y sus principales usos son presentados a continuación.

➤ *Alcohol cinnámico*: De olor y sabor especiado, se utiliza en perfumes, desodorantes, cosméticos, cremas jabones, pasta dental, enjuague bucal, chicles, cigarrillos, bebidas cola, vermouth, té y café aromatizado. La industria farmacéutica lo aplica en la preparación de medicamentos contra la tos, repelente de insectos, cemento dental.

- *Geraniol*: Su principal aplicación es como aditivo aromatizante en perfumes, shampoo, cosméticos, chicles. Su aroma a rosa es comúnmente utilizado en perfumería para crear las fragancias de frambuesa, limón, naranja, pomelo, ananá, durazno, ciruela, arándano. Se utiliza en la producción de repelentes de insecto aunque su poder repelente no está comprobado. En una lista publicada en 1994 por las grandes tabacaleras del mundo se lo incluyó como uno de los aditivos incorporado a los cigarrillos para mejorar el sabor del tabaco. En la industria química se utiliza en la síntesis de terpenos.
- *Nerol*: Es el isómero cis del geraniol y comparte sus propiedades por lo que sus aplicaciones son las mismas.
- *3-Methyl-2-buten-1-ol*: Tradicionalmente conocido como prenol, por su aroma frutal es utilizado ocasionalmente en perfumería. Su polimerización por deshidratación conduce a la formación de polyprenol. Este último ha despertado el interés científico debido a que es biológicamente activo y posee propiedades inmuno-modulantes y hepatoprotectoras.
- *Alcohol crotilico*: Por ser una molécula de cadena corta con un enlace olefinico muy reactivo se utiliza como monómero en la síntesis de polímeros hidroxilados.
- *Retinol*: es una forma de vitamina A originalmente usada en tratamientos para el acné, su uso se ha extendido y en la actualidad es más común en los cosméticos destinados a evitar el envejecimiento de la piel.
- *3-buten-2-ol*: Su principal aplicación es como monómero en la síntesis de polímeros destinados a la fabricación de resinas y pegamentos.
- *4-fenil-3-buten-2-ol*: Más conocido como *methyl styryl carbinol*, este alcohol es utilizado en la industria tabacalera como aditivo para los cigarrillos. Por su suave y dulce aroma balsámico es un componente de perfumes frutales y florales así como aditivo en alimentos.



**Figura 1. 2.** Estructura molecular de (a) alcohol cinnámico, (b) geraniol, (c) nerol, (d) 3-Methyl-2-buten-1-ol, (e) alcohol crotilico, (f) retinol, (h) 3-buten-2-ol, (i) alcohol furfurílico, (j) 4-fenil-3-buten-2-ol.

➤ *Alcohol furfurílico:* Una de las más conocidas aplicaciones de este compuesto es como monómero en la manufactura de resinas furan. También es utilizado como solvente en operaciones de limpieza y remoción de pinturas, tinturas, resinas, ésteres y éteres de celulosa; como aditivo para mejorar la flexibilidad de resinas fenólicas en la manufactura de discos abrasivos moldeados en frío; como diluyente no reactivo de resinas epóxicas, como agente humectante; en la producción de alcohol tetrahydrofurfurílico y en síntesis químicas.

➤ *Alcohol bencílico:* Generalmente, gracias a su suave aroma, es un componente de las fragancias de jazmín ylang-ylang y jacinto. Debido a su polaridad, bajas toxicidad y presión de vapor se aplica como solvente para pinturas, tintas, resinas epóxicas, esterres y acetato de celulosa, caseína y gelatina. Por su alta reactividad es utilizado como precursor de ésteres utilizados en la fabricación de jabones, perfumes y saborizantes. Sus propiedades bacteriostática y antiprurítica lo ubican como componente de productos farmacéuticos. En síntesis orgánicas se utiliza como grupo protector a que puede ser removido fácilmente por hidrogenólisis [5]. Se utiliza en la síntesis de productos pediculicidas, pesticidas y fungicidas. Es un intermediario de síntesis en la producción de polipéptidos. Es utilizado como

surfactante, anestésico local, como preservativo en soluciones estériles para uso intramuscular o intravenoso.

➤ *Alcohol alílico*: Es en esencia la materia prima para la síntesis de numerosos polímeros, productos farmacéuticos, pesticidas y otros compuestos alílicos. Debido a la gran reactividad del doble enlace es susceptible a sufrir la adición de radicales libres al mismo, generando un monómero que posteriormente conformará un homopolímero o copolímeros utilizados en la producción de recubrimientos, adhesivos y elastómeros. También puede sufrir una amplia variedad de reacciones entre las que destacan la adición electrofílica, sustitución alílica y oxidación. Por este motivo es utilizado en la elaboración de otros reactivos químicos.

### 1. 3. SÍNTESIS DE ALCOHOLES $\alpha,\beta$ - INSATURADOS

#### 1. 3. 1. Métodos tradicionales

Los procesos de síntesis tradicionales de estos alcoholes se basan en la reducción de aldehídos y cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados utilizando diversos agente reductores, los más comúnmente usados son el isopropóxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ , tetrahidroaluminato de litio ( $\text{LiAlH}_4$ ) y el tetrahidrobórato de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Estos dos últimos compuestos tienen dos ventajas importantes: no reducen los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$  y poseen un gran número de hidrógenos en una pequeña cantidad de reactivo.

Cuando el proceso reductivo involucra  $\text{LiAlH}_4$ , el medio de reacción no puede contener agua, alcoholes o cualquier solvente prótico en el inicio del proceso ya que estos reaccionan violentamente con el regente reductor. Por este motivo la reacción se lleva a cabo en una solución cuyo solvente es generalmente un éter anhidro (dietil éter, etc.) o Tetrahidrofurano y a temperatura ambiente. La síntesis consta de dos etapas bien diferenciadas (Figura 1. 3). En una primera fase se forma una sal que contiene un ión complejo de aluminio. En un segundo paso el producto es tratado con un ácido diluido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) para separar el alcohol del ión complejo. Finalmente el alcohol se separa mediante una destilación fraccionada.

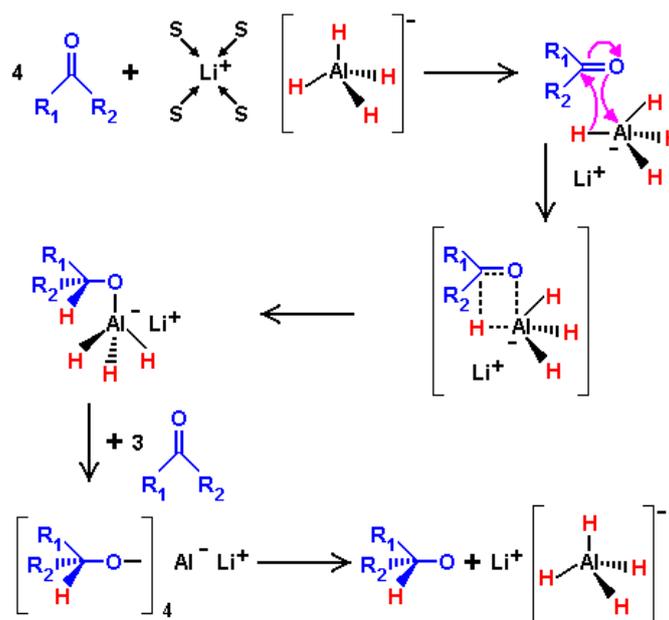


Figura 1. 3. Reducción de aldehídos y cetonas con  $\text{LiAlH}_4$ .

Cuando en la molécula del aldehído o la cetona existe algún otro grupo fácilmente reducible por el  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOR}$ ) se utiliza el  $\text{NaBH}_4$  como reductor [6]. Si bien su reactividad es menor, su ventaja reside en la posibilidad de utilizar en solventes próticos tales como el etanol. El mecanismo de la reducción en medio etanólico comprende la donación de un hidrógeno del reductor al carbono carbonílico, la simultánea protonación del oxígeno

carbonílico por una molécula del solvente y la combinación del fragmento borado con el ión etóxido para conformar el etoxiborohidrato de sodio. Este último es capaz de llevar a cabo la reducción de otras tres moléculas del aldehído o de la cetona.

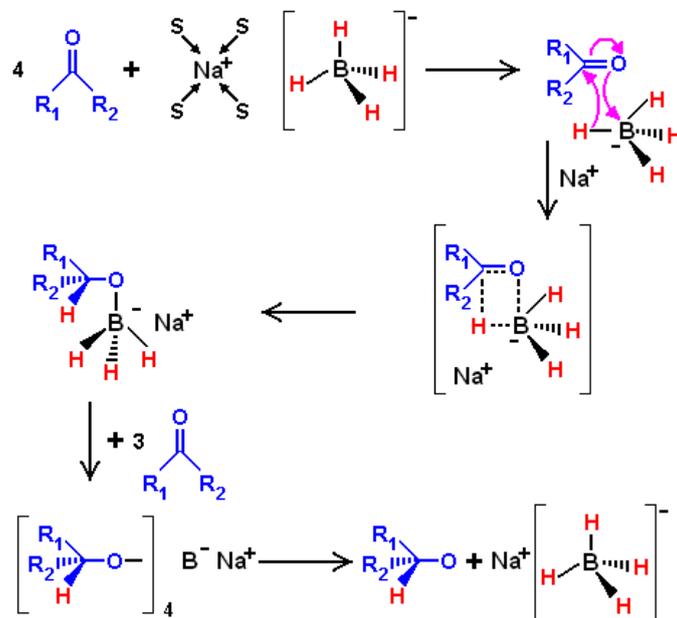
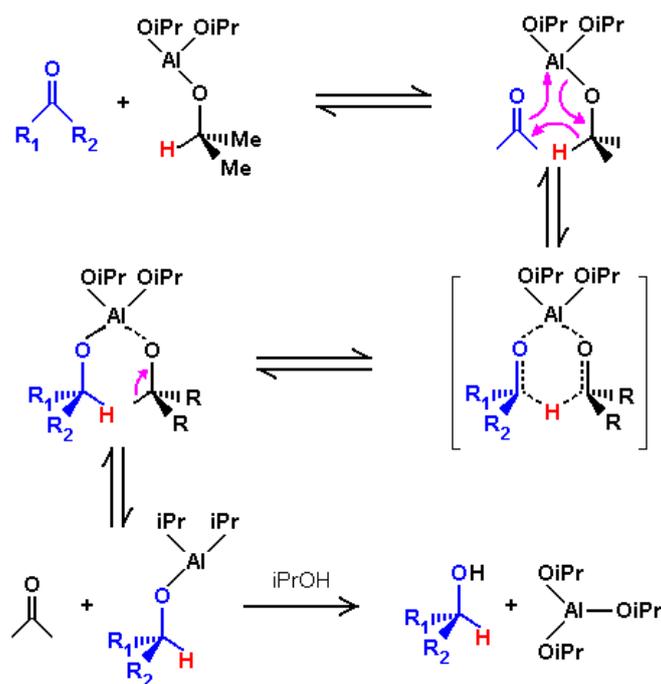


Figura 1. 4. Mecanismo de reducción de aldehídos y cetonas con NaBH<sub>4</sub>.

En el caso de la utilización de isopropóxido de aluminio (reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley [7]) en una primera etapa el oxígeno del carbonilo coordina con el isopropóxido de aluminio, de esta forma el carbono carbonílico ve incrementado su carácter positivo. Posteriormente, el hidruro ataca al carbono del grupo carbonilo conformando un estado de transición cíclico de seis miembros, del que finalmente se desprenden el alcohol deseado y una molécula de acetona dejando un alcoholato que reacciona con el isopropanol regenerando de esta forma el reductor. Esta reacción es fácilmente reversible, por lo que el equilibrio se desplaza en la dirección deseada mediante la destilación de la acetona.

El uso de estos reductores limita la producción a procesos en pequeña escala, ya que la posterior eliminación de grandes cantidades de residuos organometálicos constituye un riesgo ambiental.



**Figura 1. 5.** Reducción de aldehídos y cetonas con isopropóxido de aluminio.

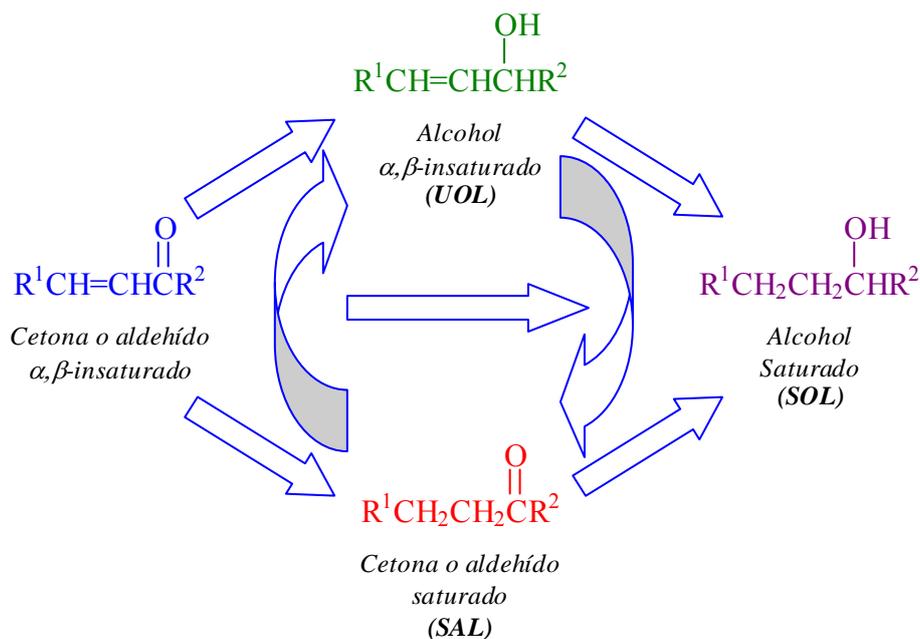
### 1. 3. 2. Catálisis heterogénea

Una alternativa para estos procesos, basada en los principios de la Química Verde, es la hidrogenación selectiva de los mismos reactivos carbonílicos por vía catalítica. Según Paul Anastas [8], el diseño y la aplicación de nuevos catalizadores y sistemas catalíticos permite alcanzar simultáneamente un objetivo doble como es la protección del medio ambiente y el beneficio económico. Por ejemplo, en el caso de la obtención de alcoholes  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados la aplicación de la vía catalítica permite la eliminación de la etapa de separación de los reactivos reductores, los riesgos inherentes a la gestión de los residuos organometálicos o metálicos son eliminados y, en el caso de la catálisis heterogénea, la separación de los catalizadores es sencilla. Por otra parte, los aldehídos y cetonas requeridos como materia prima se encuentran en abundancia en la naturaleza o son productos secundarios de otros procesos de síntesis química sin gran valor comercial. A modo de ejemplo se puede citar el citral, precursor del geraniol y el nerol, que es un componente mayoritario de los aceites esenciales de limón,

nararanja, *litsea cubeba*, lima, verbena. Esta utilización de fuentes naturales y la valorización de los residuos de otros procesos manufactureros se corresponden también con el concepto de Química Verde.

La necesidad del diseñar un proceso alternativo para la obtención de alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados que sea ambientalmente amigable no es la única motivación para el estudio de la reducción catalítica de aldehídos y cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados. La hidrogenación de un grupo carbonilo conjugado con un enlace C=C representa un reto de carácter científico. La presencia de dos insaturaciones en la molécula provoca la aparición de distintos productos de reacción (Figura 1. 6). Los alcoholes insaturados provienen de la hidrogenación del carbonilo, un aldehído saturado puede formarse cuando se hidrogena el C=C, y cuando ambas insaturaciones son reducidas, en forma simultánea o consecutiva, el producto obtenido es un alcohol saturado. El desafío es entonces obtener un catalizador altamente selectivo hacia el producto deseado, teniendo en cuenta que la reacción que conduce al mismo se encuentra cinética y termodinámicamente desfavorecida.

En el caso de la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> [9] las energías de activación para la reducción de los enlaces C=O y C=C son de 10 y 6 Kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. Una vez formado el alcohol insaturado (alcohol crotilico) el mismo puede hidrogenarse hacia butanol (alcohol saturado) o hidroisomerizarse a butanal (aldehído saturado). Ambas transformaciones químicas son irreversibles y termodinámicamente favorables e implican energías de activación de 6 y 3 Kcal mol<sup>-1</sup>. La hidrogenación del aldehído saturado hacia el alcohol saturado tiene una energía de activación de 10 Kcal mol<sup>-1</sup>.



**Figura 1. 6.** Esquema de la hidrogenación de un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado.

**a) Formas de adsorción de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados sobre superficies metálicas**

Para que la hidrogenación de los enlaces olefinicos y carbonílicos tenga lugar es necesario que los mismos sean activados. Para ello se produce su ruptura parcial seguida de la formación de enlaces lineales o puentes con el sitio activo del catalizador.

El grupo de investigación de Delbecq y Sautet ha realizado estudios teóricos de los distintos mecanismos de adsorción de compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados, principalmente acroleína, crotonaldehído, prenal y cinnamaldehído, sobre Pd [10], Pt [10,11] y una aleación de Pt-Fe [12]. Las formas de adsorción propuestas y estudiadas teóricamente son las que se muestran en la Figura 1. 7. Las mismas se producen por mecanismos de adsorción por retro-donación ( $\pi_{\text{CO}}$  y  $\pi_{\text{CC}}$ ), por formación de enlace di- $\sigma$  y por adsorción disociativa de especies (di  $\pi$ ).

Tomando como ejemplo la hidrogenación de crotonaldehído se observa que las conformaciones *on-top*  $\eta_1$ ,  $di-\sigma_{\text{CO}}\eta_2$  y  $\pi_{\text{CO}}\eta_2$  conducen a la formación del alcohol insaturado. El butanal puede obtenerse a partir de las formas de adsorción  $di-\sigma_{\text{CC}}\eta_2$  y  $\pi_{\text{CC}}\eta_2$ . La

conformación  $\eta_4$  es posiblemente la vía para la hidrogenación directa del crotonaldehído a butanol.

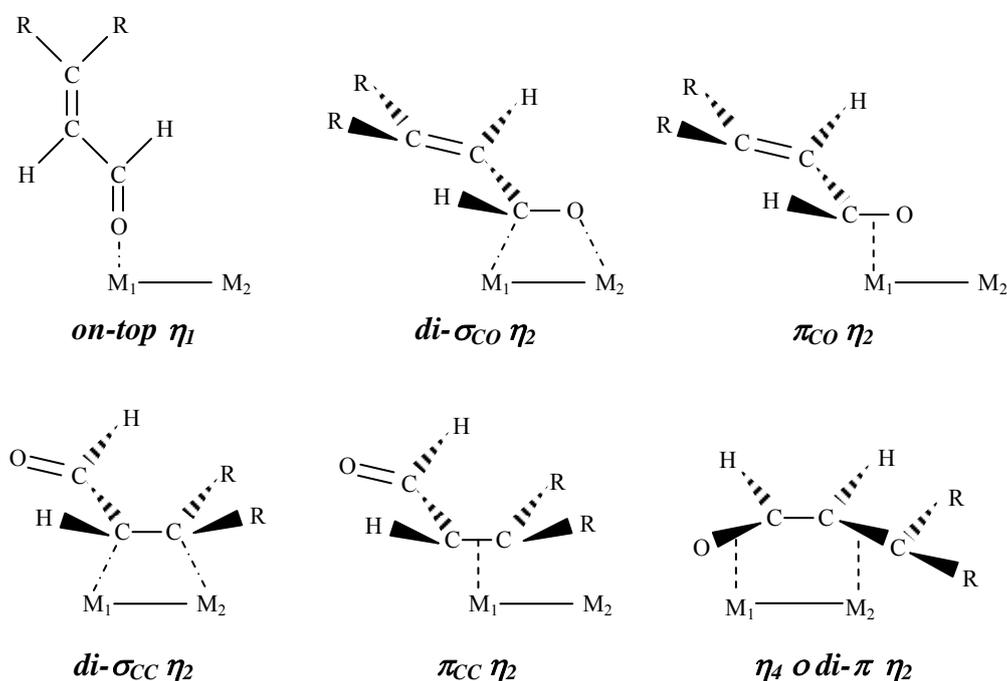


Figura 1. 7. Formas de adsorción de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados.

Para nuestro conocimiento hasta la actualidad no existen reportados en la literatura estudios similares para el oro. Los resultados obtenidos en reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados se interpretan a partir de las formas de adsorción propuestas para el Pt.

### ***b) Sistemas catalíticos aplicados la hidrogenación de compuestos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados***

Los catalizadores heterogéneos proveen una superficie sobre la cual los reactivos son temporalmente adsorbidos. Esta superficie es proporcionada por la denominada *fase activa* del catalizador, que puede ser un metal noble o el óxido de algún metal de transición. Esta fase se deposita sobre una matriz sólida (generalmente un óxido) que constituye el *soporte*.

El diseño de un catalizador apto para la hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados implica la búsqueda de la mejor combinación de fase activa y soporte, lo que constituye un desafío no menor dentro de la catálisis heterogénea.

En la literatura se encuentran numerosos trabajos dedicados al estudio de la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados en fase líquida y gaseosa, algunos de los cuales son listados en la Tabla 1. 2.

**Tabla 1. 2.** Catalizadores aplicados a la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados

Sustrato	Fase	Catalizador
Acroleína	Gaseosa	Ru/C [13], Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [14], Pt/ZrO <sub>2</sub> [15], Pt/TiO <sub>2</sub> [16], Ag/TiO <sub>2</sub> [17], Ag/SiO <sub>2</sub> [18], Ag-In/SiO <sub>2</sub> [19,20], Au/TiO <sub>2</sub> [21], Au/SiO <sub>2</sub> [15], Au/ZrO <sub>2</sub> [15,22], Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [21], Au/ZnO [23], Au-In/ZnO [23],
	Líquida	Ir/TiO <sub>2</sub> [24], Ir/SiO <sub>2</sub> [24], Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [24]
Crotonaldehído	Gaseosa	Mo <sub>2</sub> N/AC <sup>b</sup> [25], Mo <sub>2</sub> N/G <sup>c</sup> [25], Rh/SiO <sub>2</sub> [26], Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [26], Ir/TiO <sub>2</sub> [24], Ni/GNF <sup>d</sup> [27], Pd-Cu/SiO <sub>2</sub> [28], Pt/TiO <sub>2</sub> [24,29,30,31,32], Pt-Sn/C [33,34], Pt/AC [35], Pt/SiO <sub>2</sub> [30,36], Pt-Fe/SiO <sub>2</sub> [36], Pt-Ge/SiO <sub>2</sub> [36], Pt-Co/SiO <sub>2</sub> [36], Pt-Ni/SiO <sub>2</sub> [36], Pt-Sn/SiO <sub>2</sub> [36,37], Pt-Sb/SiO <sub>2</sub> [36], Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [29], CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [38], CuCrO <sub>2</sub> [38], Sn-Pt/SiO <sub>2</sub> [39], Pt/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> [40], Pt/C [41], Pt/ZnO [42], Cu/AC [43], Cu/GNF [43], Cu/DM <sup>e</sup> [43], Au/ZnO [44], Au/ZrO <sub>2</sub> [44],
	Líquida	Rh/SiO <sub>2</sub> [45], Rh-Sn/SiO <sub>2</sub> [45], Pt/TiO <sub>2</sub> [30,46], Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [47], Pt/SiO <sub>2</sub> [30,36,48], Pt-Sn/SiO <sub>2</sub> [36], Pt-Ga/SiO <sub>2</sub> [36], Pt-La/SiO <sub>2</sub> [36], Sn/SiO <sub>2</sub> [45], Co/TiO <sub>2</sub> [49], Rh-Sn/SiO <sub>2</sub> [50]
Citral	Líquida	Fe/SiO <sub>2</sub> [51], Ru/SiO <sub>2</sub> [51], Os/SiO <sub>2</sub> [51], Co/SiO <sub>2</sub> [51], Rh/SiO <sub>2</sub> [51], Ir/SiO <sub>2</sub> [51], Ni/SiO <sub>2</sub> [51], Pd/SiO <sub>2</sub> [51], Pt/SiO <sub>2</sub> [51]
Furfural	Gaseosa	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [38], CuCrO <sub>2</sub> [38]
Cinamalaldehído	Líquida	Pt/Cr-ZnO [52], Ru/C [53], Ru-Sn/C [54], Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [47], Pt-Fe/TiO <sub>2</sub> [55], Cu/SiO <sub>2</sub> [56], Co/TiO <sub>2</sub> [49]
3-metil-crotonaldehído	Gaseosa	Pt(553) [57]
	Líquida	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [47]

<sup>b</sup> AC : Carbón Activado.

<sup>c</sup> G : Grafito.

<sup>d</sup> GNF : Nanofibras de grafito.

<sup>e</sup> DM : Polvo sintético de diamante.

**c) Factores que afectan la selectividad al alcohol insaturado (UOL)**

A partir de todos estos estudios se ha buscado incrementar la selectividad a la hidrogenación del enlace C=O, para ello se evaluaron diversos factores tales como:

- la presencia de un segundo metal
- el tamaño de las partículas del metal activo
- el método de síntesis del catalizador
- las características del soporte (reducibilidad, porosidad)
- el envenenamiento selectivo de algunos sitios con, por ejemplo, tiofeno
- la temperatura de reducción del catalizador
- el solvente utilizado en fase líquida, etc.

A través del estudio de la aplicación de catalizadores bimetálicos, Gallezot *et al.* [58] y Ponec [59] establecieron que la presencia de un segundo metal puede **i)** crear nuevos sitios activos para la hidrogenación del C=O; **ii)** modificar la estructura electrónica de la superficie metálica activa, favoreciendo así la reducción del carbonilo o reduciendo la hidrogenación del enlace olefínico; y **iii)** envenenar selectivamente sitios que hidrogenan el C=C.

Uno de los elementos químicos más utilizados como segundo metal es el Sn. El grupo de Galvagno estudió la hidrogenación de acroleína [60] y cinnamaldehído [61] sobre catalizadores Pt-Sn/nylon en fase líquida y observó una mejora en la selectividad hacia la hidrogenación del carbonilo. La selectividad del Ru hacia el producto deseado en la hidrogenación de cinnamaldehído [54] y citral [62] también ha sido mejorada mediante la adición de Sn. Los investigadores sugieren que la reducción del carbonilo tiene lugar en sitios asociados a los iones de Sn, donde el enlace se polariza, de esta forma se facilita la transferencia de hidrógeno desde los sitios Ru-H o Pt-H.

Por otra parte, Coloma *et al.* [34] estudiaron la aplicación de catalizadores Pt-Sn sobre carbón negro pregrafitizado y concluyeron que el óxido de estaño promueve la hidrogenación del grupo carbonilo en tanto que la formación de una aleación Sn-Pt inhibe la reducción del enlace olefínico.

En el caso de un sistema Ru-Sn, Červený *et al.* [63] sugieren que la inhibición de la reducción del C=C se debe a que el Sn tiene la tendencia a ocupar en forma preferencial los sitios de bajo número de coordinación del estaño, disminuyendo así la probabilidad de hidrogenar el enlace olefínico. Los autores establecen que el aumento en la actividad específica hacia la formación del UOL se debe a la aparición de nuevos y más activos sitios (asociados al Sn iónico), coincidiendo así con lo postulado por Galvagno *et al.* [54].

Otro elemento utilizado como segundo metal es el In. El grupo de Claus y colaboradores ha encontrado que los catalizadores Ag-In/SiO<sub>2</sub> [20] y Au-In/ZnO [23] presentan una mejora en la selectividad respecto a Ag/SiO<sub>2</sub> [64] y Au/ZnO [23]. Esto se debería a la deposición selectiva del segundo metal sobre las caras de los cristales de Ag y Au, dejando así los bordes y esquinas libres. Estos últimos serían los sitios selectivos para la hidrogenación del carbonilo.

Los diversos estudios acerca de la hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados han demostrado que esta es una reacción sensible a la estructura. Es decir que los patrones de actividad y selectividad son afectados por las modificaciones en el tamaño de la partícula. Según Che y Bennett [65], cuando la selectividad hacia el producto deseado aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula el comportamiento se llama “*sensibilidad simpática*”. Si por el contrario la selectividad aumenta con la talla de la partícula es una “*sensibilidad antipática*”. Existe otro comportamiento que implica un tamaño de partícula para el que se da el máximo de selectividad.

Englisch *et al.* [30] estudiaron la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida y gaseosa sobre catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub>. Sus resultados demostraron que la selectividad está controlada por la forma de adsorción del aldehído. En partículas grandes prevalece la superficie Pt (111) que limita la adsorción del enlace C=C, mejorando así la selectividad al UOL. Si las partículas de Pt son muy pequeñas existen muchos átomos expuestos que permiten una adsorción sin restricciones del sustrato. Esto sería una sensibilidad antipática.

La investigación de Claus y Hofmeister [64] sobre catalizadores de Ag/TiO<sub>2</sub> y Ag/SiO<sub>2</sub> arroja como resultado un comportamiento sensible a la estructura para partículas de tamaño inferior a los 3 nm. En este rango la selectividad a UOL crece con la talla del cristal. Por encima de este tamaño crítico la reacción es insensible a las dimensiones de las partículas.

Para el caso de los catalizadores de oro algunas de las contribuciones más interesantes también corresponden al grupo de trabajo de Peter Claus. Dichos aportes surgen del estudio de catalizadores de Au soportado ZnO, TiO<sub>2</sub>, Zr<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub> [15,21,22,66,67]. Esta reacción es por excelencia la indicada para estudiar la selectividad intrínseca del oro en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Esto se debe a que es la molécula más simple, libre de efectos estéricos que impidan la hidrogenación del enlace olefinico. Por tal motivo la selectividad al alcohol insaturado que exhibe cada metal en esta reducción es la que intrínsecamente le corresponde. El estudio de las partículas mediante HRTEM permitió a los autores determinar algunas características de las mismas, relacionadas directamente con la selectividad del catalizador. De dicha investigación hay dos resultados relevantes que constituyen un gran aporte al conocimiento de la sensibilidad a la estructura sobre catalizadores de oro, los mismos son los papeles que juegan la cantidad de cristales que constituyen la nanopartícula y la forma de la misma.

---

Los resultados más apreciables demuestran que los monocristales son más selectivos que las partículas policristalinas. Aún si la partícula es pequeña, la multiplicidad de cristales tiene un efecto negativo sobre la actividad y la selectividad del catalizador [22]. Por otra parte, cuanto más pequeño y redondeado es el monocristal mayores son las selectividades y actividades resultantes. Si se dan estas características morfológicas favorables es mayor la cantidad de átomos con bajo número de coordinación. Se puede concluir que la sensibilidad a la estructura se basa en la presencia de sitios de equilibrio metaestable (las aristas y esquinas) y se ve afectada por las tensiones estructurales y la policristalinidad de la partícula.

Zanella *et al.* [68] estudiaron la influencia del tamaño de la partícula de oro en la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> en fase gaseosa. Los autores encontraron un descenso de la actividad cuando la talla de las partículas es superior a los 2 nm. Respecto a la selectividad a UOL reportaron valores ligeramente inferiores cuando el tamaño es superior a los 4 nm.

En la hidrogenación de cinnamaldehído sobre catalizadores Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bus *et al.* [69] reportaron un aumento de la selectividad a UOL a medida que el tamaño de las partículas de oro disminuye. Según los autores esto es consecuencia del aumento de electrones  $d$  a medida que disminuye el tamaño del cristal [70]. Esto favorece la retrodonación con el orbital  $\pi_{C=O}^*$  ya que aumenta la interacción repulsiva con el  $\pi_{C=C}^*$ .

Bailie *et al.* [71] realizaron un estudio similar sobre catalizadores Au/ZnO. Como conclusión propusieron que las partículas de tamaño inferior a 2 nm no son activas para la reducción del carbonilo. Son las partículas de grandes tamaños las selectivas hacia el producto deseado.

Considerando la importancia del tamaño de las partículas del metal activo una etapa clave es la síntesis de los catalizadores. Por lo tanto, la elección del método de preparación y el tipo de precursor a utilizar tienen una importancia significativa. En lo que respecta al

---

elección del método un ejemplo de lo relevante que es este punto es el trabajo de Claus *et al.* [31], quienes prepararon catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> mediante intercambio iónico y sol-gel. La selectividad alcanzada a mismo nivel de conversión de crotonaldehído en fase gaseosa fue de un 51% para el catalizadores sol-gel y de un 32% para el otro. Los autores consideraron que esto es consecuencia de un estado SMSI inducido más fácilmente por una preparación sol-gel ya que se obtiene un mayor contacto entre la partícula y el soporte.

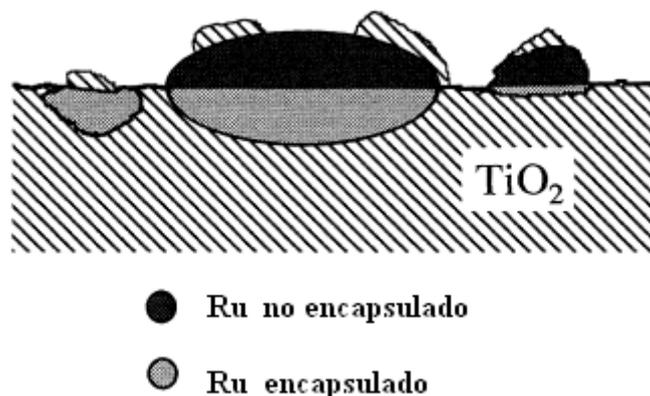
La elección de las condiciones de la preparación también juega un papel determinante. Una muestra de esto es la preparación sol-gel de catalizadores Ir/SiO<sub>2</sub> [72] para la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa. El incremento del pH al que se produce la formación del gel cambia la porosidad del sólido. A pH 3 se forma una estructura microporosa, a pH mayores la mesoporosidad aumenta. Esto se vincula con el aumento de la selectividad a UOL (a pH 3 S<sub>UOL</sub>= 7%, a pH 5 S<sub>UOL</sub> =24%, a pH 9 S<sub>UOL</sub>=31%) a medida que aumenta la mesoporosidad del catalizador ya que solo el grupo carbonilo tiene fácil acceso a las partículas de metal depositadas sobre el fondo de los poros. La reducción del C=C solo se puede producir sobre la superficie.

El precursor metálico elegido para la síntesis del catalizador puede determinar características del mismo que contribuyen a la selectividad hacia el producto deseado. Un ejemplo para este caso lo constituyen los catalizadores Pt/ZnO preparados por Ammari *et al.* [73] a partir de Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Sobre el catalizador ex -cloruro se alcanzaron selectividades a UOL de hasta un 85%, en tanto que sobre el ex -nitrato el máximo fue de 47%. Para los autores esto es consecuencia de los cloruros que favorecen la formación de una aleación Pt-Zn y refuerzan la acidez de Lewis del soporte.

El paso previo a la evaluación de un catalizador en una reacción de hidrogenación es la reducción de los mismos. La temperatura a la que se realiza este tratamiento puede afectar la actividad y la selectividad del catalizador. Esto se debe principalmente a tres efectos: i) la

aparición de una fuerte interacción metal-soporte; **ii**) el encapsulamiento de las partículas del metal noble, y **iii**) el sinterizado de los cristales o el cambio de la morfología de las mismas. Los puntos i y ii están relacionados ya que en los casos donde se da la interacción metal-soporte una reducción a temperatura muy elevada puede resultar en el encapsulamiento de las partículas

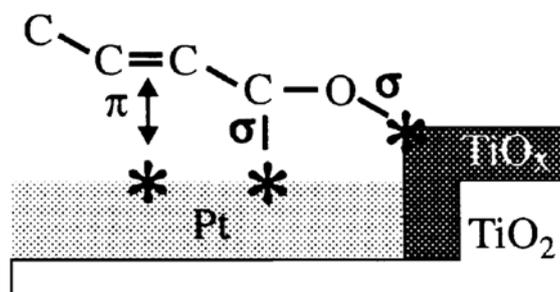
Sobre un soporte no reducible como la alúmina es poco probable que los efectos i y ii tengan lugar. Sin embargo es posible modificar el tamaño o la forma de las partículas. Un ejemplo de esto es el trabajo de Arai *et al.* [47]. En el mismo se compararon las selectividades a UOL obtenidas sobre un catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 303, 673 y 773 K, observándose una mejor selectividad a menor temperatura de reducción. Esta diferencia fue atribuida por los autores a un aumento en el tamaño de las partículas de Pt.



**Figura 1. 8.** Modelo de la apariencia de la superficie de catalizadores Ru/TiO<sub>2</sub> propuesto por Li *et al.* [74]

En sistemas como Pt/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> o Pt/CeO<sub>2</sub>, donde el metal noble está soportado sobre un óxido reducible, un tratamiento de reducción a alta temperatura produce lo que se conoce como fuerte interacción metal-soporte (SMSI por sus iniciales en inglés). Esto es la formación y migración de especies subóxidos del soporte (TiO<sub>x</sub>, CeO<sub>x</sub>, etc.) hacia la partícula, que puede desembocar en una decoración parcial de la superficie del cristal o en el encapsulamiento parcial o total del mismo (Figura 1. 8). En la hidrogenación de aldehídos

$\alpha,\beta$ -insaturados este fenómeno es el responsable de una mejora en la selectividad a UOL a medida que la temperatura de reducción del catalizador aumenta.



**Figura 1. 9.** Forma de adsorción del crotonaldehído sobre Pt/TiO<sub>2</sub> en estado SMSI, propuesta por Englisch *et al.* [30]

**Tabla 1. 3.** Efecto de la temperatura de reducción sobre la selectividad a UOL. Datos de la literatura.

Catalizador	Temperatura de reducción (K)	Selectividad a UOL (%)	Temperatura de reducción (K)	Selectividad a UOL (%)
Pt/TiO <sub>2</sub> [30]	473	11	773	33
Pt/TiO <sub>2</sub> [30]	473	41	773	43
Pt/TiO <sub>2</sub> [75]	573	15	773	69
Ni/TiO <sub>2</sub> [75]	573	7	773	59
Pt/TiO <sub>2</sub> [76]	523	18	773	18
Pt-Sn/TiO <sub>2</sub> [76]	523	27	773	48
Ir/TiO <sub>2</sub> [77]	473	32	723	34
Pt/CeO <sub>2</sub> [78]	43	15	573	25

Englich *et al.* [30] estudiaron el sistema Pt/TiO<sub>2</sub> y propusieron que para partículas pequeñas (alrededor de 1 nm) la selectividad al producto deseado se debe a la presencia de cationes de Ti coordinativamente insaturados que actúan como sitios ácidos de Lewis. Estos sitios interaccionan fuertemente con el par de electrones libres del oxígeno del carbonilo, de esta forma disminuye la densidad electrónica del enlace C=O, aumentando así su reactividad. Esto implica que la hidrogenación tiene lugar en la interfase metal- subóxidos de Ti ya que es allí donde se activa el enlace sobre los sitios Lewis y el hidrógeno disociado es provisto por

el Pt. Para partículas de mayor tamaño los autores sugieren que la mejora en la selectividad se debe a que el encapsulamiento que sufre la partícula cubre los sitios selectivos a la hidrogenación del C=C, dejando expuestas las superficies planas que son las selectivas a la reducción del carbonilo.

Algunos resultados reportados en la bibliografía para la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa son presentados en la Tabla 1. 3. En la misma se observa la mejora de la selectividad con el aumento de la temperatura de reducción y la consecuente aparición de la SMSI.

El envenenamiento selectivo de ciertos sitios activos es también una estrategia para mejorar la selectividad de un catalizador. Uno de los venenos selectivos más utilizados es el tiofeno. La selectividad de un catalizador de Co/SiO<sub>2</sub> [79], Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80] en la reducción de acroleína puede ser mejorada aplicando esta metodología. El tiofeno se adsorbe sobre los sitios selectivos a la hidrogenación del C=C impidiendo que esta reacción suceda, lo que resulta en un aumento de la selectividad a UOL.

Los procesos de Química Fina que se llevan a cabo en fase líquida requieren la utilización de un solvente. El mismo puede cumplir varias funciones tales como disolver reactivos sólidos, controlar velocidades de reacción altas, reducir los efectos térmicos de reacciones altamente exotérmicas o desbloquear los sitios activos del catalizador. Si bien estos efectos benéficos son de suma importancia, en el caso de la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos insaturados la adición del solvente aumenta la dificultad del sistema.

En el estudio de la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados en fase líquida son muchos los solventes que se han utilizado. Los mejores resultados se han obtenido cuando el solvente elegido es más polar que el aldehído [81]. Por esta razón los alcoholes (metanol, etanol, isopropanol, etc.) son algunos de los más utilizados. Esto trae aparejada una dificultad, ya que la combinación de alcoholes y aldehídos en condiciones propicias puede

dar lugar a la formación acetales y hemiacetales. Esto ha sido reportado para la hidrogenación de citral en metanol [82] o en etanol [83] y puede ser promovido sobre catalizadores preparados a partir de precursores clorados debido a la presencia de Cl<sup>-</sup>. Este genera sitios ácidos sobre el soporte [83]. Si bien existen otros solventes polares, como el p-dioxano, que permiten alcanzar mejores selectividades al producto deseado [84], los alcoholes son los preferidos porque mantienen más limpia la superficie catalítica y permiten alcanzar mayores conversiones finales [48]. Esto tiene que ver con el efecto del solvente ya que el mismo tiene, generalmente, influencia sobre las reacciones secundarias que tienen lugar dentro del reactor.

#### **1. 4. MOTIVACIÓN, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

Si bien dentro de la catálisis heterogénea el oro ha comenzado a ser estudiado alrededor en la década del '50, solo durante los últimos 25 años ha sido fuertemente estudiado. Esto constituye el renacimiento del oro como metal catalítico debido principalmente a los excelentes resultados obtenidos por Haruta [85] y Hutchings [86] al utilizar catalizadores de oro en la oxidación de monóxido de carbono y la hidroclicación de acetileno respectivamente. Ambos eventos de finales de la década del '80 sirvieron de puntapié inicial a un número creciente de estudios focalizados en las propiedades catalíticas del oro. Desde entonces fueron planteados muchos interrogantes, algunos de los cuales aún no tienen respuesta. Los mismos surgen, en su totalidad, del hecho de que la presencia de nanopartículas es *condición necesaria* para la obtención de un catalizador activo.

Por lo anteriormente expuesto, el primer paso de todo estudio acerca de catalizadores de oro es la preparación de los mismos. La condición de “partículas nanométricas” ha obligado a los investigadores a aplicar diferentes y nuevos métodos de síntesis de los catalizadores. Esto se debe a que procedimientos tradicionales como la impregnación húmeda conducen a la formación de grandes partículas que además de ser no selectivas constituyen

sistemas escasamente activos. Por lo tanto, la selección del método de preparación requiere un amplio conocimiento de las propiedades del soporte, de la naturaleza del precursor metálico y las especies de oro que pueden formarse durante la preparación.

El segundo paso es la caracterización de los catalizadores sintetizados. La misma debe posibilitar la comprensión del comportamiento de la muestra en reacción. Los parámetros de actividad y selectividad obtenidos en una posterior evaluación catalítica deben poder ser explicados a través de las características del catalizador (reducibilidad del mismo, talla y morfología de la partícula, estructura cristalina, naturaleza electrónica de la superficie, etc.).

Finalmente llega el momento de la evaluación de los catalizadores en reacción. Como fuera explicado previamente la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados reviste un interés científico debido a la dificultad de hidrogenar el grupo carbonilo. Esa dificultad crece a medida que disminuye el número y la voluminosidad de los sustituyentes en el carbono  $\beta$  de la molécula y los efectos estéricos aumentan. Por este motivo la obtención de un catalizador que sea selectivo en la hidrogenación de un aldehído de cadena corta, como el crotonaldehído, asegura el éxito de la aplicación del mismo catalizador en la reducción de uno de cadena más larga.

La evaluación catalítica en fase gaseosa permite un estudio elemental de la performance del catalizador. Las condiciones de reacción permiten apreciar las propiedades del catalizador sin que las mismas se vean enmascaradas o distorsionadas por la presencia de otras especies químicas que no sean las resultantes de las distintas vías de reacción del aldehído. Estos resultados constituyen la respuesta a aquellos interrogantes que pueden plantearse desde un punto de vista científico.

Sin embargo, ¿es esto suficiente desde un punto de vista industrial? La respuesta es, sin lugar a dudas, negativa. Los alcoholes  $\alpha,\beta$ -insaturados de mayor valor agregado resultan de la hidrogenación de aldehídos de cadenas largas que en condiciones normales se

encuentran en estado líquido. Esto constituye una barrera para el desarrollo de un proceso industrial en fase gaseosa ya que las condiciones operativas propias del mismo lo transforman en económicamente no viable. Por lo tanto, la reducción catalítica de estos compuestos a escala industrial debe llevarse a cabo en fase líquida.

Teniendo en cuenta los desafíos inherentes a la síntesis de catalizadores de oro y a la hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados se planteó el objetivo principal de la presente tesis. El mismo fue la síntesis de catalizadores de oro aplicados a la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$  insaturados en fase líquida.

Por tal motivo, en una primera etapa el trabajo de tesis se enfocó en la preparación y la caracterización de catalizadores de oro soportados en oxihidróxidos de hierro (goetitas) puras (FeOOH) e isomórficamente sustituidas con Co (CoFeOOH) y Mn, (MnFeOOH) diferentes estructuras cristalinas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y CeO<sub>2</sub> de diferentes áreas superficiales.

Posteriormente se llevó a cabo la hidrogenación en fase gaseosa para determinar el comportamiento elemental de las distintas muestras.

La etapa siguiente fue el estudio de los catalizadores en condiciones de fase líquida a fines de evaluarlos en condiciones cercanas a las industriales.

Finalmente se estudiaron otros sistemas tales como Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y catalizadores de Pt en la hidrogenación de crotonaldehído. Los objetivos de esto fueron **i)** efectuar la comparación entre catalizadores de oro preparados sobre soportes reducibles y no reducibles, y **ii)** evaluar las diferencias en actividad y selectividad entre el Au y el Pt.

Los resultados obtenidos en las distintas etapas mencionadas se organizaron de la siguiente forma:

- El *Capítulo II* presenta detalles acerca de la síntesis de catalizadores de oro, con una descripción de los fundamentos teóricos de los métodos seleccionados, Intercambio Aniónico Directo y Deposición-Precipitación. Para comprender los mecanismos de anclaje de las

especies precursoras de oro es necesario conocer las propiedades de los soportes utilizados, para ellos se presenta la caracterización de los mismos.

- El *Capítulo III* reúne los resultados de la caracterización de la familia de catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>. También se presentan los resultados de la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida y gaseosa, así como el planteo de distintos mecanismos de reacción para la formación de productos secundarios.

- La descripción de las propiedades de los catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados para esta tesis se presenta en el *Capítulo IV*. En el mismo también se muestran algunos resultados de la evaluación catalítica de los mismos en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida y gaseosa.

- El *Capítulo V* se dedica a la presentación de los resultados de la caracterización de los catalizadores Au/FeOOH, Au/MnFeOOH y Au/CoFeOOH y sus patrones de actividad y selectividad en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.

- Los resultados de la evaluación catalítica de los sistemas Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pt/ZnO, Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incluyen en el *Capítulo VI*.

- Las conclusiones generales de este trabajo de tesis constituyen el *Capítulo VII*.

De esta forma, la presente tesis pretende ser una contribución al desarrollo de procesos de síntesis de productos de la Química Fina y a la aplicación de catalizadores de oro en reacciones de reducción selectiva

## 1. 5. REFERENCIAS

- [1] Datos extraídos de Cefic, ACC, VCI and Global Insight
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [3] B. M. Trost, *Science* **254** (1991) 1471.
- [4] R. A. Sheldon, *Chemistry & Industry* **12** (1992) 903.
- [5] K. Furuta, Q.-Z. Gao, H. Yamamoto, *Organic Syntheses* **9** (1998) 722
- [6] J. March, *Advanced Organic Chemistry- Reactions, Mechanism and Structure* ,4th edition, John Wiley & Sons Publishers, 1992
- [7] A. R. Surrey, *Name Reactions in Organic Chemistry*, 2nd Edition, Academic Press, 1961.
- [8] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Appl. Catal. A: Gen* **221** (2001) 3.
- [9] M. A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* **115** (1989) 65.
- [10] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **152** (1995) 217
- [11] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Angew. Chem.* **44** (2005) 5279.
- [12] R. Hirschl, F. Delbecq, P. Sautet, J. Hafner, *J. Catal.* **217** (2003) 354.
- [13] S. Schimpf, M. Bron, P. Claus, *Chem. Eng. J.* **101** (2004) 11.
- [14] C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal. A: Gen* **185** (1999) L181.
- [15] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **23** (2000) 324.
- [16] R. M. Makouangou, D. Y. Murzin, A. E. Dauscher, R. Touroude, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 1881.
- [17] W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5709.
- [18] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, A. Scheybal, B. Steinhauer, M. Hävecker, R. Födisch, D. Hönicke, R. Schlögl, P. Claus, *Catal. Comm.* **6** (2005) 371.

- [19] M. Lucas, P. Claus, *Chemie-Ingenieur-Technik* **77** (2005) 110.
- [20] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **28** (2005) 867.
- [21] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today* **72** (2002) 63
- [22] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **213** (2003) 86.
- [23] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 1905.
- [24] S. Schimpf, M. Lucas, D. Hönicke, P. Claus, *Chemie-Ingenieur-Technik* **74** (2002) 1564.
- [25] A. Guerrero-Ruiz, Y. Zhang, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, *Catal. Lett.* **55** (1998) 165.
- [26] P. Ferreira-Aparicio, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, M. Fernandez-Garcia, *Catal. Letters* **49** (1997) 163-167
- [27] F. Salman, C. Park, R.T.K. Baker F. Salman, C. Park, R.T.K. Baker, *Catal. Today* **53** (1999) 385.
- [28] S. S. Ashour, J. E. Bailie, C. H. Rochester, James Thomson, G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **123** (1997) 65.
- [29] M. Albert Vannice, *Topics in Catalysis* **4** (1997) 241.
- [30] M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **166** (1997) 25.
- [31] P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke, D. Hönicke, *Appl. Catal. A: Gen.* **165** (1997) 429.
- [32] M. Consonni, R. Touroude, D. Yu. Murzin, *Chem. Eng. Tech.* **21** (1998) 605.
- [33] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *Appl. Catal. A: Gen.* **136** (1996) 231.
- [34] F. Coloma, A. Sepuveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *Appl. Catal. A: Gen.* **148** (1996) 63.

- [35] F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A: Gen.* **150** (1997) 165.
- [36] M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **121** (1997) 69.
- [37] J. L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst, A. Tompos, *Catal. Today* **43** (1998) 29.
- [38] R. Rao, A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *J. Catal.* **171** (1997) 406.
- [39] J. L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova, J. Valyon, *J. Catal.* **174** (1998) 246.
- [40] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **178** (1998) 649.
- [41] F. Coloma, J. Narciso-Romero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **36** (1998) 1011.
- [42] M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin, R. Touroude, *J. Catal.* **188** (1999) 165.
- [43] A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *J. Catal.* **184** (1999) 421.
- [44] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chem. Comm.* **21** (1999) 2151.
- [45] S. Nishiyama, T. Kubota, K. Kimura, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **120** (1997) L17.
- [46] M. Boutonnet Kizling, C. Bigey, R. Touroude, *Appl. Catal. A: Gen.* **135** (1996) L13.
- [47] M. Arai, A. Obata, K. Usui, M. Shirai, Y. Nishiyama, *Appl. Catal. A: Gen.* **146** (1996) 381.
- [48] M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.* **163** (1997) 111.
- [49] M. C. Aguirre, G. Santori, O. Ferretti, J. L. G. Fierro, P. Reyes, *J. Chilean Chem. Soc.* **51** (2006) 791.
- [50] P. Reyes, M.C. Aguirre, J.L.G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **184** (2002) 431.
- [51] U. K. Singh, M. A. Vannice, *J. Catal.* **199** (2001) 73.

- [52] E.V. Ramos-Fernández, A. F. P. Ferreira, A. Sepúlveda-Escribano, F. Kapteijn, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **258** (2008) 52
- [53] S. Galvagno, G. Capannelli, *J. Mol. Catal.* **64** (1991) 237.
- [54] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Capannelli, *J. Mol. Catal.* **78** (1993) 227.
- [55] A. B. da Silva, E. Jordão, M. J. Mendes, P. Fouilloux, *Appl. Catal. A: Gen.* **148** (1997) 253.
- [56] A. J. Marchi, D. A. Gordo, A. F. Trasarti, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: Gen.* **249** (2003) 53.
- [57] T. Birchem, C. M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordiery, *J. Catal.* **161** (1996) 68.
- [58] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Review-Sci. Eng.* **40** (1998) 81.
- [59] V. Ponc, *Appl. Catal. A: Gen.* **149** (1997) 27.
- [60] Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staiti, *J. Catal.* **102** (1986) 190.
- [61] E. Tronconi, C. Crisafulli, S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** (1990) 1766.
- [62] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* **17** (1993) 55.
- [63] P. Klusoň, L. Červený, *Chem. Listy* **91** (1997) 100.
- [64] P. Claus, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 2773.
- [65] M. Che, C. O. Bennett, *Advances in Catalysis* **36** (1989) 55.
- [66] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Technol.* **71** (1999) 869.
- [67] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 172.
- [68] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* **223** (2004) 328.
- [69] E. Bus, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Catal. Comm.* **8** (2007) 1397.

- [70] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, J.A. van Bokhoven, *J. Catal.* **240** (2006) 222.
- [71] J. E. Bailie, H. A. Abdullah, J. A. Anderson, C. H. Rochester, N. V. Richardson, N. Hodge, J. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4113.
- [72] P. Reyes, M.C. Aguirre, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **164** (2000) 245.
- [73] F. Ammari, J. Lamotte, R. Touroude, *J. Catal.* **221** (2004) 32.
- [74] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A: Gen.* **180** (1999) 227.
- [75] A. Dandekar, M. A. Vannice, *J. Catal.* **183** (1999) 344.
- [76] A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **212** (2002) 94.
- [77] P. Reyes, M. C. Aguirre, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **208** (2002) 229.
- [78] M. Abid, V. Paul-Boncour, Raymonde Touroude, *Appl. Catal. A: Gen.* **297** (2006) 48.
- [79] J. E. Bailie, C. H. Rochester, G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **136** (1998) 35.
- [80] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **177** (2002) 209.
- [81] R.A. Rajadhyaksha, S.L. Karwa, *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986) 1765.
- [82] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F. Urbano, *J. Catal.* **172** (1997) 46.
- [83] G. Neri, L. Mercadante, A. Donator, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* **29** (1994) 379.
- [84] S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.* **243** (2006) 108–130
- [85] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* (1987) 405.
- [86] G.J. Hutchings, *J. Catal.* **292** (1985) 292.

## CAPÍTULO II

### *“Síntesis de catalizadores de oro”*

## 2. 1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de catalizadores de oro para su aplicación en la hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados sigue las reglas generales establecidas para otras reacciones, como por ejemplo la oxidación de CO. Es decir que el objetivo de la preparación es la obtención de nanopartículas (de talla inferior a 10 nm) con una distribución de tamaños estrecha. Esto se debe a que, si bien el oro presenta dificultades para la disociación de  $H_2$  [1], la disociación del gas se produce en los sitios con menor número de coordinación [2]. Por lo tanto la existencia de nanopartículas es condición necesaria para la obtención de un catalizador, transformando a la etapa de síntesis del catalizador en un paso crucial del proceso.

Por otra parte, en la literatura ha sido demostrado que la combinación del oro con un óxido reducible como soporte aumenta la selectividad intrínseca del metal hacia el producto de hidrogenación deseado [3,4]. 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 oro, aumentando así la velocidad de reacción del mismo [4].

Para el desarrollo de este trabajo de tesis se prepararon tres series de catalizadores, utilizando como soportes ceria, niobia y goetitas puras y sustituidas, esta selección se basó en su condición de óxidos reducibles. La  $CeO_2$  es un soporte ampliamente utilizado para reacciones de oxidación debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno [5], sin embargo en reacciones de hidrogenación no se encuentran muchos reportes de su utilización. La niobia presenta como principal atractivo el gran número de fases cristalinas que pueden ser obtenidas a partir de un tratamiento térmico, la metamorfosis cristalina que sufre el material permite estudiar sistemas con diferentes grados de hidroxilación y distintas áreas superficiales, factores de gran importancia para la síntesis del catalizador. La goetita ha sido utilizada como soporte de catalizadores de oro no así las goetitas parcialmente sustituida. Las

modificaciones introducidas por las sustituciones pueden resultar benéficas para la performance del catalizador en reacción.

La síntesis se llevo a cabo mediante la aplicación de los métodos de *Deposición-Precipitación e Intercambio Aniónico Directo*, que serán detallados a continuación. En la literatura no se presentan estudios que analicen en profundidad la deposición de oro sobre los soportes seleccionados. Las publicaciones encontradas solo se limitan a la presentación de los resultados catalíticos. Por tal motivo, parte del trabajo desarrollado persigue como objetivo determinar cual es el mecanismo de deposición del oro sobre ambos soportes. Para esto es necesario conocer cual es la especie que interacciona con la superficie y, consecuentemente, si el oro se fija al soporte en forma mono o bidentada. Este último punto determina la estabilidad del tamaño de la partícula frente a los distintos tratamientos a los que es sometido el catalizador.

## **2. 2. MÉTODOS DE SÍNTESIS APLICADOS A LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE ORO**

Para la obtención de un catalizador metálico activo y selectivo el paso clave es la síntesis del mismo. Si bien existe una amplia diversidad de métodos, tradicionalmente son tres los predominantes [6]. Los mismos son:

- Impregnación de un soporte con una solución de una sal del metal en cuestión. Si el volumen de la solución utilizada solo es el requerido para llenar los poros del soporte el método se denomina *impregnación a humedad incipiente*. Si este mínimo volumen es excedido y luego el solvente es removido del sistema se está llevando a cabo una *impregnación húmeda*.
- Intercambio de protones u otros cationes/aniones asociados al soporte con cationes/aniones del elemento deseado.

- Coprecipitación de hidróxidos o precursores similares del soporte y el metal.

En el caso de los catalizadores metálicos la fase activa es generalmente la superficie expuesta del metal depositado. La relación *área metálica expuesta/volumen de catalizador* determina cuan activo será el mismo en reacción. Cuando se preparan catalizadores de metales nobles tales como Pt, Pd, Rh, Ru, Os e Ir, el costo económico de los mismos establece una restricción importante: la síntesis debe llevarse a cabo con la mínima cantidad posible del metal. La situación de compromiso que surge entonces tiene solución en la síntesis de partículas pequeñas, estas en conjunto presentan una mayor área expuesta. Para alcanzar este objetivo es necesario conocer la naturaleza del precursor metálico a utilizar y la posible afinidad del metal con el soporte seleccionado.

El oro representa un caso aún más particular, la condición de partículas nanométricas (de talla inferior a los 10 nm) no es sólo importante para reducir los costos del catalizador sino que es necesaria para la obtención de un catalizador activo. Esto ha sido demostrado en un gran número de reacciones tales como la oxidación de CO a baja temperatura [7], la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> [8], la epoxidación de propileno [9], la oxidación selectiva de glicerol [10] y las hidrogenaciones selectivas de compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados [3].

Ha quedado establecido claramente que tratándose del oro no todos los métodos de síntesis conducen a buenos resultados. El ejemplo más claro de este punto lo constituye la síntesis mediante impregnación. Las partículas depositadas sobre el soporte exceden el tamaño requerido para presentar una actividad interesante. Esto se debe principalmente a dos motivos: **i)** la poca afinidad del metal noble por los óxidos metálicos que son normalmente utilizados como soportes, **ii)** el bajo punto de fusión del metal (1063 °C) comparado con otros metales utilizados en la preparación de catalizadores (por ejemplo 1769°C para el Pt y 1552°C para el Pd). Esto aumenta las probabilidades de que las partículas sintericen durante los

tratamientos de calcinación y reducción a los que se someten posteriormente las muestras, y en algunos casos durante el secado o el almacenamiento de los mismos.

La naturaleza del precursor de oro utilizado también puede provocar el sinterizado. Por ejemplo, el  $\text{HAuCl}_4$ , el precursor de uso más difundido, tiene la tendencia a formar dímeros a través de los Cl. Esto genera la formación de “puentes” entre partículas vecinas que bajo condiciones favorables (temperatura, atmósfera reductiva, exposición a la luz) se aglomeran y originan partículas de mayor tamaño. Por lo tanto, la eliminación de los cloruros unidos al oro constituye una de las vías posible para evitar el sinterizado.

**Tabla 2. 1.** Métodos de síntesis de catalizadores de oro nanoparticulados.

<b>Categoría</b>	<b>Método de preparación</b>	<b>Soportes</b>
Preparación simultánea del soporte y la fase activa	Coprecipitación (hidróxidos o carbonatos)	$\text{Be}(\text{OH})_2$ [11], $\text{TiO}_2$ [12, 13], $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [12,14,15,16], $\text{Co}_3\text{O}_4$ [15], $\text{ZnO}$ [12,17], $\text{SnO}_2$ [18], $\text{CuO}$ [15], $\text{ZrO}_2$ [19], $\text{CeO}_2$ [9]
	Aleaciones amorfas	$\text{ZrO}_2$ [20, 21]
	Co-sputtering (óxidos) en presencia de $\text{O}_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ [22]
Fuerte interacción del precursor de oro con el soporte	Deposición-precipitación ( $\text{HAuCl}_4$ en solución acuosa)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [23, 24], $\text{TiO}_2$ [25], $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [25], $\text{Co}_3\text{O}_4$ [25], $\text{La}_2\text{O}_3$ [26], $\text{Ga}_2\text{O}_3$ [23], Ti-MCM-41 [27], Ti-MCM-48 [27], $\text{In}_2\text{O}_3$ [23], $\text{CeO}_2$ [9, 28], $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [29], $\text{SnO}_2$ [30], $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [26], $\text{Y}_2\text{O}_3$ [26], $\text{U}_3\text{O}_8$ [26], $\text{NiO}$ [26], $\text{ZnO}$ [26], $\text{ZrO}_2$ [31], $\text{Mg}_4\text{Al}_2$ [32]
	Grafting en fase líquida (compuestos orgánicos de oro en solventes orgánicos)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [33]
	Grafting en fase gaseosa (compuestos orgánicos de oro)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [34], $\text{SiO}_2$ [33], $\text{TiO}_2$ [33]
Catalizadores modelos de soportes monocristalinos	Mezcla de coloides	$\text{TiO}_2$ [35], $\text{ZrO}_2$ [35], carbón activado [36]
	Deposición en vacío ( a baja temperatura)	$\text{MgO}$ [37], $\text{SiO}_2$ [38], $\text{TiO}_2$ [39]

Como la aplicación del método de impregnación conlleva generalmente el uso de  $\text{HAuCl}_4$  como precursor, sin un paso de eliminación de los Cl, el procedimiento resulta

ineficiente para la síntesis de catalizadores de oro que presenten una distribución de tamaño de partículas estable frente a los distintos tratamientos. Considerando la relevancia del tamaño de la partícula de oro en la actividad catalítica la exploración de otros posibles métodos ha sido uno de los puntos de mayor interés científico. Haruta [40] ha clasificado los métodos de síntesis de catalizadores de oro en tres categorías, las mismas se detallan en la Tabla 2. 1

Para esta tesis se ha seleccionado un método entre los anteriormente citados: el de Deposición-Precipitación. La elección se basó en la poca dificultad que implica el procedimiento y en la buena reproducibilidad de la síntesis. Por otra parte, se prepararon catalizadores mediante el método de Intercambio Aniónico Directo (IAD) con lavado al amoníaco, estudiado por Ivanova *et al.* [41]. Esta elección fue motivada por lo novedosa que es la metodología y porque se conocen todas las etapas de la preparación.

### 2. 2. 1. Método de Deposición-Precipitación (DP)

Este método permite la deposición del metal noble sobre un soporte previamente sintetizado. Para ello se requiere una solución del precursor metálico, a la que se adiciona el soporte y un agente precipitante. La función del agente precipitante ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , urea) es la variación del pH que ocasiona la precipitación del metal en forma de hidróxido. El procedimiento se basa en los fenómenos de nucleación y precipitación del precursor metálico que se encuentra en solución. Los siguientes son conceptos teóricos acerca de ambos fenómenos. Los mismos son necesarios para la comprensión de los fundamentos del método de síntesis.

Considérese una solución del precursor metálico con el soporte finamente dividido en suspensión. En un primer paso del análisis termodinámico [42] se piensa la formación de un núcleo en el seno de la solución el cambio de Energía libre de Gibbs asociada a la misma es:

$$\Delta G_{TOT} = \Delta G_v - \Delta G_s \quad (2.1)$$

siendo

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\mu_s - \mu_l) = \frac{4}{3} \mu r^3 \Delta \mu_{sl} \quad (2.2)$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.3)$$

$$\Delta G_{TOT} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \mu_{sl} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.4)$$

donde  $\Delta G_v$  es la variación de la energía libre de Gibbs del volumen.  $\Delta G_s$  es la energía interfacial entre el sólido precipitante y la solución;  $2r$  es el diámetro del núcleo del precipitado;  $\mu_s$  es la entalpía libre<sup>a</sup> del sólido precipitado y  $\mu_l$  la del sólido disuelto;  $\gamma$  es la energía interfacial y  $\Delta \mu_{sl}$  es la diferencia entre las entalpías libres del sólido precipitado y el disuelto. Para un pequeño cambio en el tamaño del núcleo, el cambio en la energía de Gibbs es:

$$\frac{d\Delta G_{TOT}}{dr} = 4\pi r^2 \Delta \mu_{sl} + 8\pi r \gamma \quad (2.5)$$

Cuando se alcanza un máximo en la entalpía libre se cumple con la condición de:

$$\frac{d\Delta G_{TOT}}{dr} = 0 \Rightarrow 4\pi r_c^2 \Delta \mu_{sl} + 8\pi r_c \gamma = 0 \quad (2.6)$$

$$r_c = 2 \frac{\gamma}{\Delta \mu_{ls}} \quad (2.7)$$

Donde  $r_c$  representa el tamaño crítico del cristal para la nucleación. Nótese que en su expresión la cantidad negativa  $\Delta \mu_{sl}$  ha sido reemplazada por la magnitud positiva  $\Delta \mu_{ls}$ .

Cuando se supera  $r_c$ , la entalpía libre cae a medida que el núcleo sigue creciendo. Este tamaño crítico corresponde el máximo de entalpía que debe alcanzar el núcleo para llegar a una condición estable, su dependencia con  $\Delta \mu_{ls}$  provoca su disminución a concentraciones crecientes del sólido disuelto. Esto se debe a que  $\Delta \mu_{ls}$  crece fuertemente con la concentración del compuesto disuelto.

Como la velocidad de nucleación es proporcional a

<sup>a</sup> El término “entalpía libre” es utilizado como sinónimo de “energía libre de Gibbs”.

$$\exp\left(\frac{\Delta G_{TOT}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

y  $r\Delta\mu_{sl} \geq 3\gamma$ , entonces la velocidad de nucleación resulta ser proporcional a

$$\exp\left(-\frac{16}{3}\pi\frac{\gamma^2}{\Delta\mu_{ls}^2 RT}\right) \quad (2.9)$$

Por lo tanto, a grandes concentraciones del precursor la velocidad de nucleación crece exponencialmente, lo que implica un crecimiento del mismo tipo para la concentración de núcleos críticos.

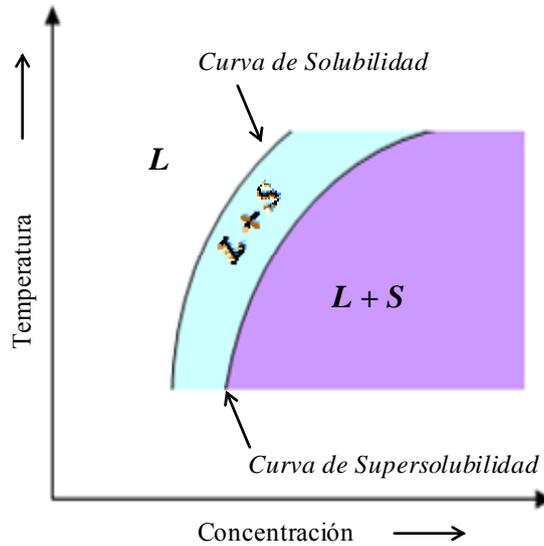
Al tener en cuenta la interacción con el soporte, la entalpía libre de un núcleo hemisférico depositado sobre el soporte toma la siguiente forma

$$\Delta G_{TOT} = \frac{3}{2}\pi r^3 \Delta\mu_{sl} + 2\pi r^2 \gamma_{ls} + \pi r^2 \gamma_{ss} \quad (2.10)$$

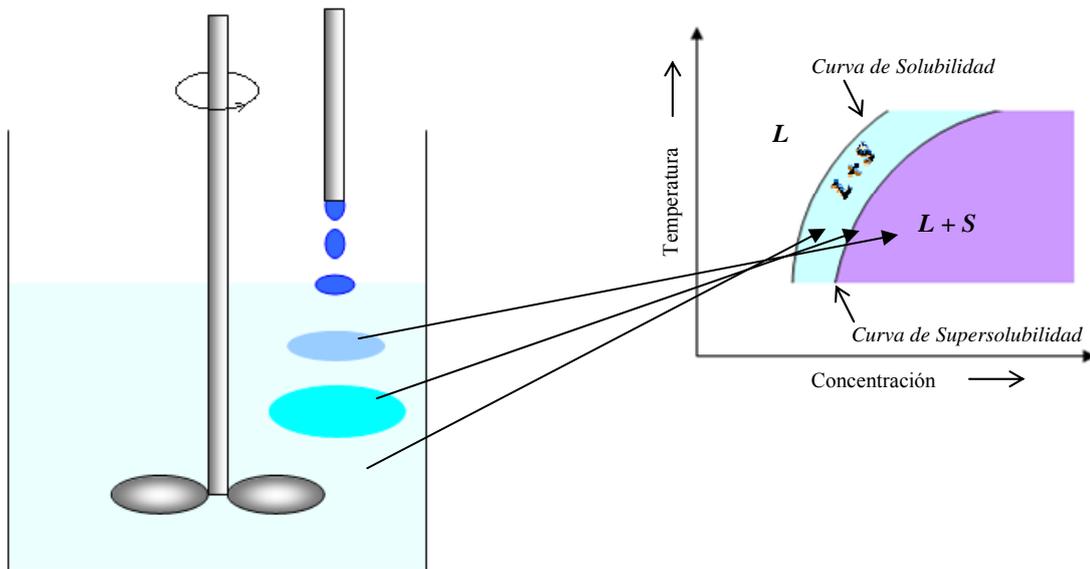
donde  $\gamma_{ss}$  es la energía interfacial con el soporte. Una pobre interacción con el soporte produce una baja  $\gamma_{ss}$ . Esto tiene como consecuencia inmediata cambios considerables de la energía Gibbs de nucleación. Los mismos se ven reflejados en la concentración de precursor necesaria para que la velocidad de nucleación sea significativa.

Si se analiza el fenómeno de nucleación desde el punto de vista de la solubilidad en función de la temperatura (Ver Figura 2. 1), es necesario incorporar los conceptos de curvas de *Solubilidad* y *Supersolubilidad*. La primera representa las concentraciones a las que se alcanza la saturación de una solución en función de la temperatura. Superadas estas concentraciones, fluctuaciones rápidas y localizadas en la solución generan la aglomeración de moléculas del precursor, iniciando así el proceso de nucleación. Desde el punto de vista experimental para generar estas fluctuaciones es necesaria la continua y vigorosa agitación del medio durante todo el proceso de síntesis del catalizador. De no variar la concentración de la solución, los núcleos así formados continúan su crecimiento, encontrándose en una situación de equilibrio metaestable. Una concentración mayor puede producir la precipitación de estos

núcleos. La concentración de precursor a la que este fenómeno ocurre forma parte de la Curva de Supersolubilidad.



**Figura 2. 1.** Curvas de Solubilidad y Supersolubilidad de la solución precursora en función de la Temperatura [42].



**Figura 2. 2.** Adición de un agente precipitante a una suspensión precursor-soporte. Efecto sobre la concentración local del precursor [42].

Cuando se adiciona el agente precipitante, la concentración local supera temporalmente la curva de solubilidad produciendo la nucleación instantánea del precursor (Figura 2. 2). Al homogenizarse el líquido, la concentración final se encuentra por debajo de

las curva de supersolubilidad, la nucleación ya se produjo y los cristales precipitados son estables.

Para que los cristales precursores queden adheridos al soporte es necesaria una interacción entre ambos. La misma se logra a partir de la regulación del pH de la solución. Cuando las especies precursoras tienen la misma carga electrostática que el soporte no se depositan sobre el mismo. Entonces es necesario generar, sobre la superficie del soporte, especies del signo opuesto. En este punto es importante analizar el carácter anfótero del soporte. Esta propiedad proviene de la naturaleza de los OH superficiales según la ecuación:



Donde S representa al óxido utilizado como soporte,  $K_1$  y  $K_2$  son constantes de acidez.

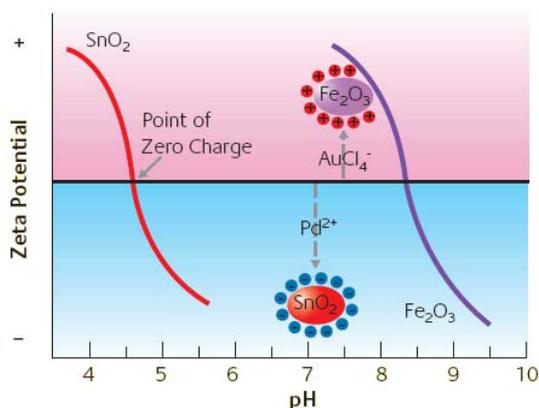
**Tabla 2. 2.** Puntos isoeléctricos de distintos sólidos [43].

Material	Punto isoeléctrico
WO <sub>3</sub>	0.3-05, 1.5, ~5
MoO <sub>3</sub>	1.8-2.1
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.9
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.9
β-MnO <sub>2</sub>	4.6-7.3
δ-MnO <sub>2</sub>	1.5-2.15
RuO <sub>2</sub>	4-6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1-8.4
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.8-9.1
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.6-9.0
SiO <sub>2</sub>	2
MgO	12.4

Sólo para un valor de  $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$  las cargas positivas compensan las negativas.

Este valor representa el *punto isoeléctrico* del soporte (PIE). En la Tabla 2. 2 se presentan los valores correspondientes a diversos materiales

Conocido este dato, el pH de la solución precursora debe ajustarse mediante el agregado del agente precipitante a un valor que garantice la interacción requerida. Si la especie precursora tiene carga positiva, el pH debe ajustarse por encima del PIE del soporte, de esta forma el mismo queda cargado negativamente. Si el pH se encuentra por debajo del PIE la carga del soporte será positiva y por lo tanto para lograr la interacción será necesaria una especie precursora de signo negativo. Por ejemplo, el PIE del SnO<sub>2</sub> está alrededor de 3 (Figura 2. 3), si se desea preparar un catalizador de Pd a partir de un precursor cuya especie precipitante sea Pd<sup>2+</sup> el pH de la solución debe ajustarse a un valor superior a 3.



**Figura 2. 3.** Esquema de la deposición de Pd sobre SnO<sub>2</sub> y Au en α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40].

Esta metodología, en el caso del oro, tiene una limitación para algunos soportes como SiO<sub>2</sub> (PIE = 2) y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PIE = 1) si el precursor usado es HAuCl<sub>4</sub>. Las especies precursoras precipitantes poseen carga negativa, por lo tanto se debe cargar positivamente la superficie del soporte. Esto último no es posible sobre óxidos con PIE extremadamente bajos como lo son los dos ejemplos dados.

Los catalizadores preparados por DP pueden poseer especies de  $\text{Na}^+$  incorporadas durante la síntesis. Estos iones son indeseables por lo que luego de la síntesis se procede a un lavado exhaustivo de los catalizadores con agua caliente desmineralizada.

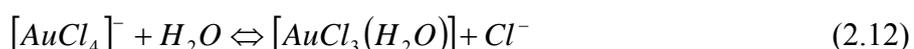
### 2. 2. 2. Método de Intercambio Aniónico Directo (IAD)

El método consiste básicamente en reemplazar un anión en interacción electrostática con el soporte por otro anión del precursor metálico. Para llevar a cabo esto se aprovecha el carácter anfótero de los soportes utilizados.

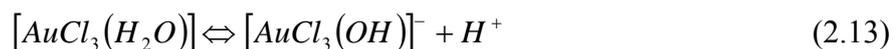
En lo que respecta a las limitaciones del método cabe destacar que el área específica del soporte es una de las principales. Esta propiedad determina directamente la cantidad de sitios de intercambio disponibles. Si el número de sitios sobre el soporte es pequeño, la cantidad de oro depositado lo será también.

Otra dificultad que puede presentarse durante la preparación del catalizador es la disolución del soporte. La misma está relacionada con su carácter ácido- base ya que para un óxido anfótero la solubilidad del sólido aumenta tanto a pH muy ácido como muy básico.

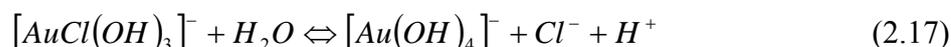
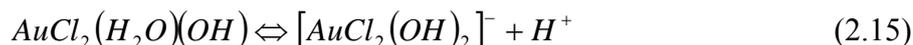
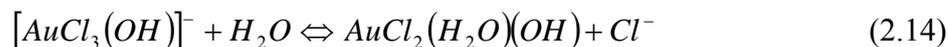
En el caso de la síntesis de los catalizadores de oro el intercambio que se produce es el de los oxhidrilos superficiales del soporte por las especies precursoras de Au provenientes del  $\text{HAuCl}_4$ . La naturaleza de las mismas depende directamente de la temperatura y el pH de la solución. Según Belevnatsev *et al.* [44], el ácido tetracloroaurico en un medio acuoso se hidroliza dando diferentes complejos de oro. A temperatura ambiente los autores del estudio propusieron la siguiente reacción como la que se produce principalmente a temperatura ambiente.



Esta sería seguida por la desprotonación del complejo, la etapa limitante de la hidrólisis.



A medida que el pH o la temperatura de la solución aumentan la hidrólisis también lo hace dando lugar a la formación de nuevos y diferentes complejos según las siguientes reacciones:



Moreau *et al.* [45] determinaron la concentración de equilibrio de los complejos de oro a partir de las constantes de equilibrio reportadas por Nechayev [46] en un estudio previo. Para una solución con un contenido de iones cloruro de  $2.5 \times 10^{-3}$  M los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2. 4.

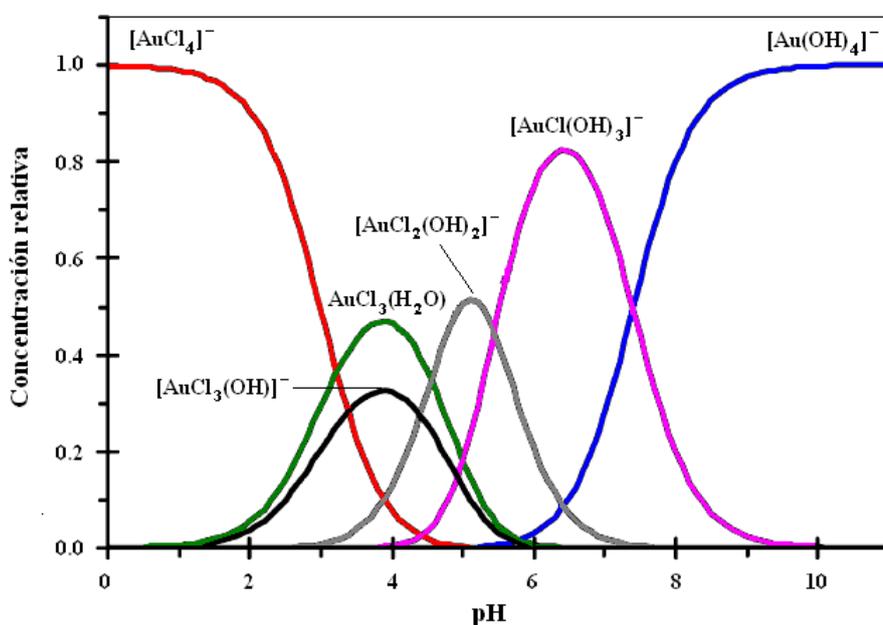


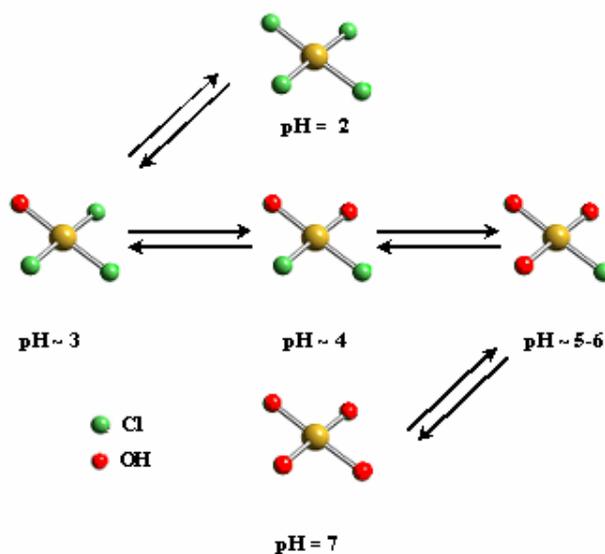
Figura 2. 4. Concentración de equilibrio de las especies de oro en función del pH de la solución [45].

Sin embargo la síntesis de un catalizador por el método IAD no implica la regulación del pH de la solución, por lo tanto es necesario conocer la proporción de cada especie presente

en la solución precursora. Ivanova [47] determinó dichas concentraciones a partir del uso de espectrometría de masa y espectroscopía UV-VIS. Para ello llevó a cabo la síntesis de un catalizador de oro soportado en una ceria de gran área superficial ( $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y planteó las siguientes hipótesis:

- La cantidad de oro que no se fija al soporte durante la síntesis del catalizador (determinada por análisis elemental) se encuentra como  $[\text{AuCl}_4]^-$  y  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ , la primera no se intercambia porque no posee grupo OH y la segunda es poco estable.
- La especie  $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$  puede ser extraída de la solución precursora, en su totalidad, con acetato de etilo [48]. La cantidad detectada por espectrometría de masa es despreciable.
- No existen especies sin cargas en la solución. Los equilibrios de la hidrólisis son desplazados hacia especies  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$  por el calentamiento de la solución.

La suma de las especies  $[\text{AuCl}_4]^-$  y  $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$  fue calculada mediante el análisis elemental de las muestras orgánicas e inorgánicas luego de la extracción con acetato de etilo. La concentración de especies  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$  fue obtenida por la sustracción de la especie  $[\text{AuCl}_4]^-$  a la cantidad de oro que no se fijó al soporte. Considerando las especies dominantes, la autora propuso las siguientes etapas para la hidrólisis del  $\text{HAuCl}_4$ :



**Figura 2. 5** Etapas de la hidrólisis del ácido cloroáurico en función del pH de la solución precursora [47].

Para llevar a cabo la preparación se adiciona el soporte a una solución del precursor. El volumen de ésta última debe exceder ampliamente el volumen de poros del soporte. El pH de la misma debe ser menor al PIE del soporte, de forma tal que la superficie del soporte se encuentre cargada positivamente. De esta forma se produce la adsorción del anión del precursor metálico, que conduce al anclaje del oro al soporte y a la formación de complejos superficiales neutros.

Se debe tener presente que es necesario trabajar a un pH y a una temperatura que garanticen la hidrólisis del  $\text{HAuCl}_4$ , ya que de no producirse se pierde oro durante el lavado del catalizador. Como ya fuera mencionado, el complejo  $[\text{AuCl}_4]^-$  no puede ser intercambiado, pero si puede adsorberse sobre la superficie del soporte [46], resultando en una ausencia de enlace químico.

Ivanova [47] estudió la aplicación del método IAD a la síntesis de catalizadores  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y comprobó que los OH son intercambiados. El mismo mecanismo proponen Moreau *et al.* [45] para la síntesis de catalizadores  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ .

En la síntesis de catalizadores  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Ivanova [47] propone un mecanismo de tres etapas. En la primera etapa tiene lugar la protonación de la alúmina y la formación de sitios de Lewis ( $\square$ ) en la superficie. Según Vordonis *et al.* [49] este paso se ve favorecido si la suspensión de la solución precursora y el soporte se calienta. Esto produce un incremento en el número de grupos  $\text{AlOH}_2^+$  que facilita la pérdida de moléculas de agua y la consecuente formación de sitios Lewis. Durante la segunda etapa estos sitios son ocupados por los grupos OH de las especies hidrolizadas de Au (III). Finalmente se forman las especies de oro superficiales. Considerando que las distancias entre grupos OH superficiales de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y las distancias en los distintos complejos de oro son similares Ivanova [47] propone dos mecanismos de anclaje que dependen de cuan hidrolizado esté el complejo. El complejo  $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$  solo puede fijarse en forma de especie monodentada, los complejos que al menos

poseen dos grupos OH se fijan generalmente como especies bidentadas ocupando dos sitios vecinos. Una excepción a este último punto lo constituye aquellos complejos  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]$  que tiene los OH en posición trans. Las especies bidentadas permiten una mayor estabilidad del catalizador ya que la interacción del metal con el soporte es mayor y la estructura de las especies restringe la migración de las partículas.

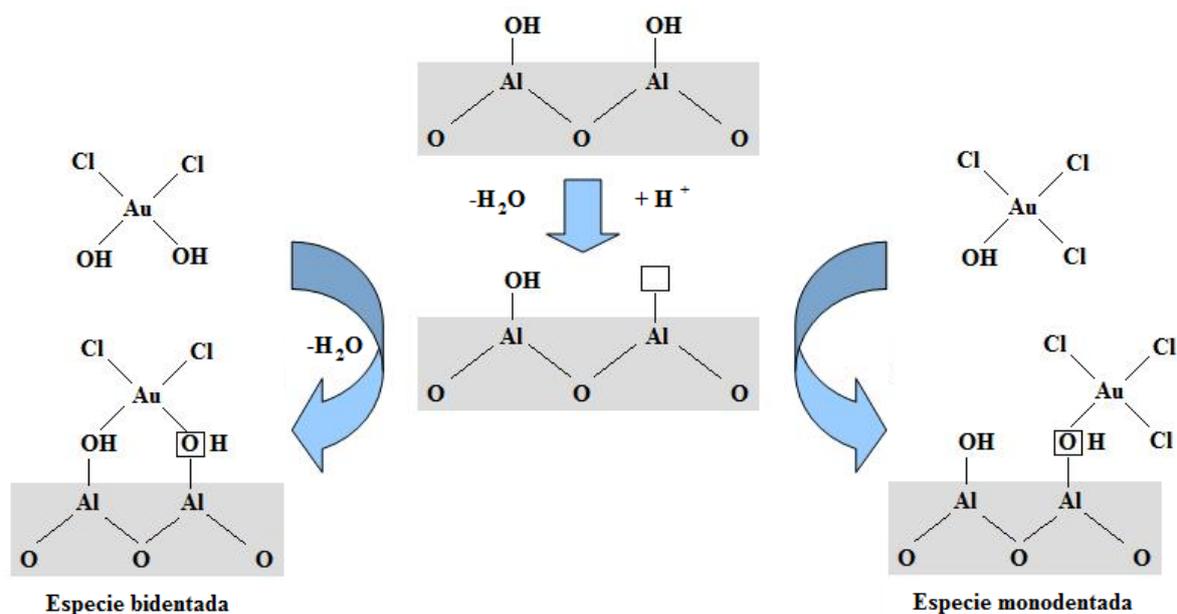


Figura 2. 6. Etapas del intercambio aniónico sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La presencia de  $\text{Cl}^-$  como ligando aumenta la aurofilicidad y por lo tanto favorece el sinterizado de las partículas metálicas. Para solucionar el inconveniente se procede a lavar los catalizadores preparados por IAD con amoníaco. De esta forma el agente básico reemplaza los ligandos cloruros de las especies de oro ancladas por grupos OH.

Luego de este tipo de procedimiento es necesario lavar exhaustivamente con agua ya que la combinación de especies amoniacaes y oro puede dar lugar a la formación de complejos explosivos [50].

Esta práctica conlleva un brusco aumento del pH (valor final cercano a 9) que en la mayoría de los casos genera una superficie cargada negativamente que repele a las especies

precursoras. Algunos autores [45] proponen la existencia de una especie  $Au(OH)_3 \cdot H_2O$  que estaría en equilibrio con el anión  $[Au(OH)_4]^-$  y podría interaccionar con la superficie como se sugiere en la Figura 2. 7.

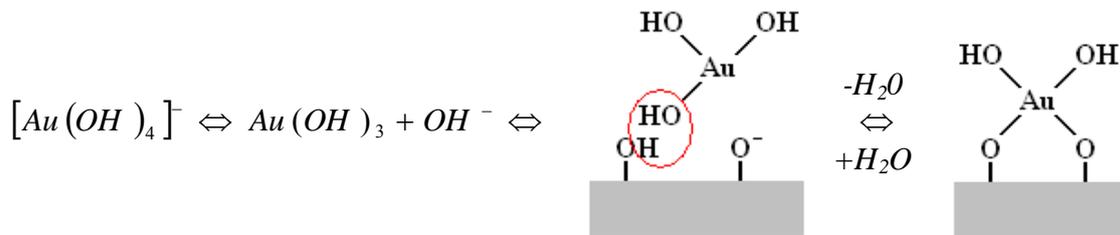


Figura 2. 7. Mecanismo de fijación del oro a pH superiores a 9.

Este tipo de adsorción podría verse limitada por el equilibrio que debe establecerse en la solución entre la especie áurica cargada negativamente y la especie neutra. Por lo tanto, la cantidad de oro que se liga al soporte sería gobernada por este equilibrio y no por la cantidad de sitios de intercambio del soporte.

## 2. 3. EXPERIMENTAL

Las tres familias de catalizadores soportados sobre ceria, niobia y goetita se prepararon siguiendo el método de IAD en la mayoría de los casos. Como ha quedado claramente establecido, la comprensión del mecanismo de formación de las partículas de oro sobre los soportes requiere del conocimiento de las características del mismo. Por tal motivo en este apartado se detallan los aspectos experimentales de la síntesis de los catalizadores y la caracterización de los soportes.

### 2. 3. 1. Caracterización de los soportes

Las áreas superficiales de los soportes fueron determinadas mediante el cálculo BET con un equipo Coulter SA3100. Además se utilizó un equipo NOVA 1200e. Las muestras fueron previamente evacuadas durante 2 h a 120°C.

La estructura cristalográfica de las cerias y niobias se determinó mediante difracción de rayos X (XRD). La misma se llevó a cabo en un difractómetro D8 ADAVANCE Bruker, equipado con un detector Vantec y un anti-cátodo de Cu ( $1.54 \text{ \AA}$ ). Para el análisis de las goetitas se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu  $K\alpha$ .

Para estudiar la estabilidad térmica de los sistemas se procedió a un análisis termogravimétrico (TGA y DTA), los ensayos fueron realizados en un equipo Setaram 92-12 en flujo de He con un incremento de temperatura de  $6^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Los espectros FTIR fueron recogidos en un espectrómetro NICOLET serie 5DXC. Para los ensayos se prepararon pastillas al 1% de muestra en KBr.

La reducibilidad de los soportes fue estudiada por reducción a temperatura programada (TPR) en un sistema en flujo convencional. Para los ensayos se utilizaron 50 mg de muestra y una mezcla de  $\text{H}_2$  ( $2 \text{ ml min}^{-1}$ ) diluida en Ar ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ). La temperatura fue llevada desde temperatura ambiente a  $900^\circ\text{C}$  a  $15^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Las micrografías SEM se obtuvieron en un Microscopio de Barrido JEOL 35 CF (Tokio, Japón, 1983).

### 2. 3. 2. Preparación de los catalizadores

#### a) Catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>

Se prepararon tres catalizadores soportados en ceria. Como soporte se utilizaron tres muestras de óxido de cerio de diferentes áreas superficiales. La primera fue una ceria Rhône Poulenc (Acalys, HSA) de  $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $0.2 \text{ ml g}^{-1}$  de volumen de poros. A través de una calcinación de 8 horas a  $800^\circ\text{C}$  se obtuvo una segunda muestra de  $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . La tercer muestra fue un óxido Rhône Poulenc de  $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y una y  $0.4 \text{ ml g}^{-1}$  de volumen de poros. Los puntos isoeléctricos de las tres muestras presentan se encuentra alrededor de 6.7 lo que los hace aptos

para aplicar IAD Antes de la síntesis del catalizador todos los soportes fueron calcinados una hora a 500°C.

El catalizador preparado a partir del soporte de mayor área fue sintetizado por DP. El soporte fue puesto en contacto con una solución  $10^{-3}$ M de  $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar) a 70°C. El volumen de solución utilizado fue el necesario para obtener un catalizador con un 2% p/p de oro. El pH de la solución se ajustó a 8 mediante la adición gota a gota de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1M bajo agitación constante y vigorosa. Posteriormente se procedió al filtrado y lavado del catalizador con una solución de  $\text{NH}_3$  4M. Luego se lavó con agua a 80°C para eliminar los iones  $\text{Na}^+$ . Finalmente el catalizador se secó a 100°C durante 12 horas, se calcinó en aire a 300°C ( $1^\circ\text{C min}^{-1}$ ) por 4 horas y se almacenó en un recipiente sellado. Este catalizador se denominó Au/CeO<sub>2</sub>240.

Para preparar los restantes dos catalizadores se utilizó el IAD. Para ello se utilizó una solución precursora de  $\text{HAuCl}_4$  ( $10^{-3}$ M a 70°C). La suspensión fue agitada vigorosamente durante dos horas para permitir el intercambio. Posteriormente se interrumpió el calentamiento y se procedió al lavado con  $\text{NH}_3$ , para ello se adicionó a la suspensión una solución de una concentración 4M. Luego de 30 minutos de agitación la muestra se filtró y se lavó con agua. Luego de un secado a 100°C de 12 hs y una calcinación a 300°C ( $1^\circ\text{C/min}$ ) por 4 horas el catalizador fue almacenado en un frasco sellado. La cantidad de oro utilizada en las preparaciones fueron las necesarias para alcanzar una carga metálica final del 2% p/p. Los catalizadores se denominaron Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80 haciendo alusión a las áreas superficiales de los respectivos soportes.

#### ***b) Catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>***

Para la preparación de una serie de catalizadores soportados en niobia se utilizó como soporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{nH}_2\text{O}$  HY-340 ( $150\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) gentilmente cedida por CBMM (Brasil). A partir

de la calcinación de ese sólido durante 8 horas a 300, 400, 700, 800 y 900°C se obtuvieron 5 soportes más. Los soportes se denominaron N000, N300, N400, N700, N800 y N900, en referencia a la temperatura a la que se calcinó cada muestra.

El oro fue incorporado al soporte mediante el método IAD. Los procedimientos de síntesis, lavado, secado y calcinación seguidos fueron los mismos que los descritos para la síntesis de las muestras Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80. El tenor metálico teórico de las muestras sintetizadas fue del 2%.

**c) Catalizadores Au/FeOOH, Au/MnFeOOH y Au/CoFeOOH**

Como soportes se utilizaron goetita y Me<sup>b</sup>-goetitas. Las mismas fueron sintetizadas por la Dra. Mariana Alvarez siguiendo el procedimiento descrito por Stiers y Schwertmann [51] modificado por Schwertmann y Cornell [52]. Para la síntesis de los soportes se prepararon soluciones de nitrato de Fe (III) para la goetita pura y soluciones de nitrato de Fe(III) y Me(II) para las goetitas sustituidas. Las concentraciones de las soluciones fueron 0.53 M. El agregado de NaOH 2M a dichas soluciones permitió la precipitación de ferrihidrita. En el caso de las muestras sustituidas dicho agregado se llevó a cabo hasta alcanzar una relación Me/OH<sup>-</sup> de 0.076, este valor permite alcanzar una sustitución de 0.10 mol Me/mol Fe. El precipitado obtenido fue lavado dos veces con agua bidestilada y luego centrifugado. Luego las muestras fueron envejecidas durante 15 días a 60°C en frascos que contenían NaOH 0.3M, cerrados con polietileno. Posteriormente los materiales fueron lavados con agua bidestilada hasta que la conductividad de la solución filtrada fue similar a la del agua bidestilada. Los sólidos remanentes fueron secados a 40°C y pulverizados en mortero de ágata. Las muestras de goetita pura y sustituida con Mn y Co fueron denominadas G<sub>0</sub>, G<sub>Mn</sub> y G<sub>Co</sub> respectivamente

---

<sup>b</sup> Me= Co y Mn.

Para depositar el oro se repitió nuevamente el procedimiento de IAD descrito previamente.

### **2. 3. 3 Estudio del mecanismo de anclaje del oro**

Para todos los casos en los que se siguió el método IAD, en la primera etapa existe un contacto entre el soporte y la solución acuosa del precursor,  $\text{HAuCl}_4$ , que presenta una coloración amarillenta. El intercambio de especies durante la síntesis del catalizador puede ser apreciado en forma visual por la decoloración de la solución a medida que el oro se deposita sobre el soporte, o mediante espectroscopía UV, monitoreando la atenuación de la banda ubicada a 313 nm, atribuida a la especie  $[\text{AuCl}_4]^-$ . A fin de estudiar el mecanismo de intercambio se prepararon una serie de soluciones de concentraciones  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  M de  $\text{HAuCl}_4$  que fueron puestas en contacto con los distintos soportes. La evolución de la coloración en el tiempo fue monitoreada visualmente y mediante espectroscopía UV. Si el soporte utilizado presenta afinidad por las especies precursoras totalmente hidrolizadas los mayores cambios se presentarán sobre la solución más diluida. Por el contrario, si el intercambio se produce a través de las especies cloradas la solución que se decolorará más rápidamente es la más concentrada.

## **2. 4. RESULTADOS**

### **2. 4. 1. Caracterización de los soportes**

#### *a) $\text{CeO}_2$*

Los difractogramas de las tres muestras se corresponden con la estructura de la fluorita (Ver Figura 2. 8). Esta estructura tiene celdas unitarias cúbicas centradas en las caras, y un arreglo espacial  $\text{Fm}3\text{m}$ . Cada átomo de cerio se encuentra coordinado con ocho átomos de

oxígeno ubicados en cada esquina del cubo, por lo tanto cada oxígeno queda coordinado tetraédricamente con cuatro átomos de cerio (Figura 2. 9).

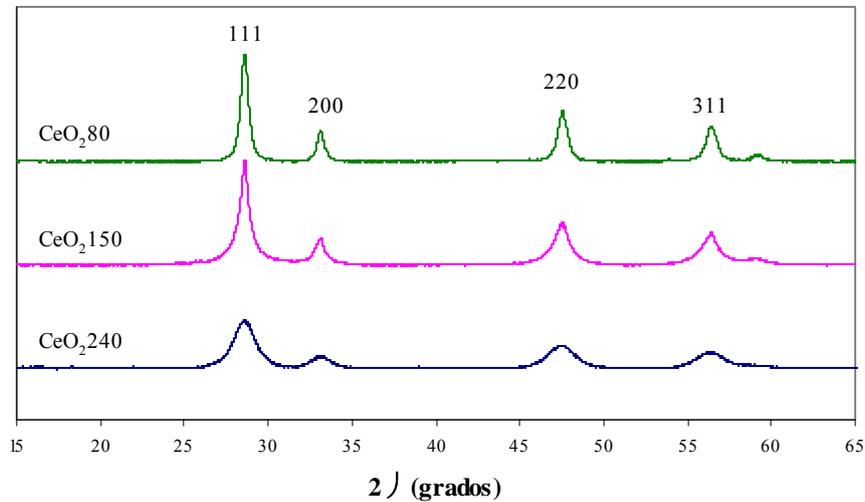


Figura 2. 8. Difractogramas de  $\text{CeO}_{2,240}$ ,  $\text{CeO}_{2,150}$  y  $\text{CeO}_{2,80}$ .

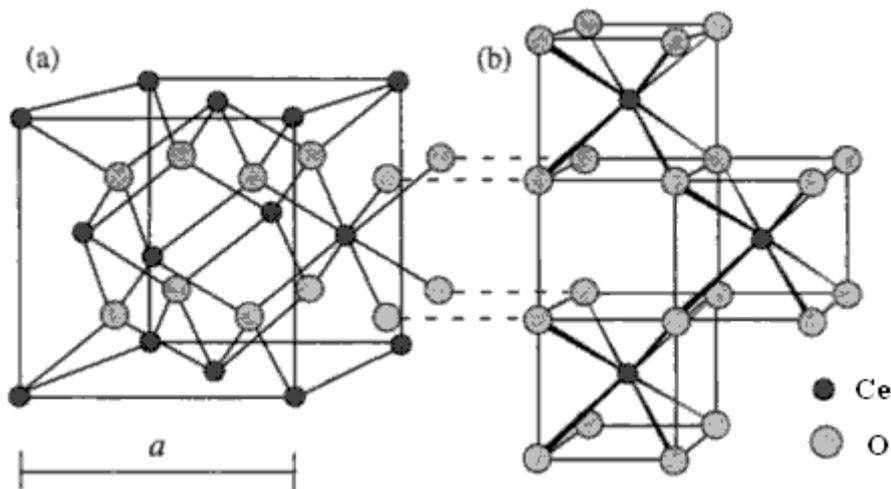


Figura 2. 9. Estructura cristalográfica de la ceria. a) celda fcc, b) misma estructura dibujada como un arreglo cúbico de oxígenos [53].

La estructura de la ceria también puede imaginarse como un arreglo cúbico de oxígenos, en el cual los sitios centrales octacoordinados se encuentran alternadamente vacíos y ocupados por átomos de Ce (Figura 2. 9.b). La red cristalina presenta entonces una gran cantidad de sitios octaédricos vacíos que son relevantes para el movimiento de iones a través de los defectos de la estructura.

Los defectos de la ceria pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Los primeros se forman por efectos térmicos o reacción entre el sólido y la atmósfera. Los defectos extrínsecos tienen su origen en impurezas o dopantes.

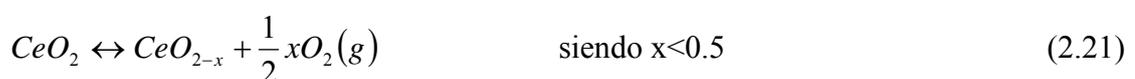
Los defectos intrínsecos conocidos son los Schottky (ecuación 2.18) y los Frenkel (ecuaciones 2.19 y 2.20):

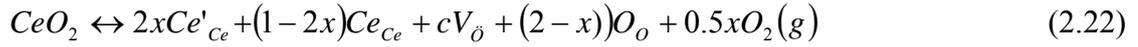


En la notación de Kröger y Vink,  $O_O$  y  $Ce_{Ce}$  representan átomos ubicados en los sitios estructurales,  $V_{\dot{O}}$  y  $V_{Ce}''''$  corresponden a vacancias de oxígeno y ceria respectivamente,  $Ce_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$  y  $O_i''$  son átomos en sitios intersticiales. Las cargas efectivas de cada átomo se indican como un punto(•) cada carga positiva y (') cada carga negativa.

El análisis de los  $\Delta E$  de formación de los defectos demuestra que la formación de defectos Frenkel (ecuación 2.20) es la más favorecida termodinámicamente y resulta en la aparición de una vacancia de oxígeno y un oxígeno en posición intersticial. Estos defectos no alteran la composición estequiométrica del sólido y se encuentran en baja concentración.

Cuando la ceria es sometida a una atmósfera reductora se genera una gran cantidad de defectos que son consecuencia de la nueva relación catión/anión (mayor a 0.5) propia de la formación de óxidos no estequiométricos. El acomodamiento del sólido procede en forma tal que la ceria se mantiene en estructura de tipo fluorita. Esto sucede a través de dos mecanismos. En el primer mecanismo se asume la formación de una vacancia de oxígeno para compensar la remoción de un oxígeno y la reducción del cerio asociado a ese oxígeno de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{+3}$ . Este mecanismo se representa mediante las siguientes ecuaciones:





La reacción implica que  $x$  moles de oxígeno son removidos de la estructura, la correspondiente cantidad de  $O^{2-}$  son ocupados por vacancias de oxígenos, dejando  $2-x$  moles de  $O^{2-}$  en su posición original. Del lado del Ce,  $2x$  moles de  $Ce^{3+}$  dejando  $1-2x$  moles de  $Ce^{4+}$ .

A temperatura ambiente las vacancias de oxígeno permanecen inmóviles pero al aumentar la temperatura comienzan a formarse clusters o *lagunas* lineales de vacancias [54]. El fondo de estas lagunas está compuesto exclusivamente de  $Ce^{3+}$  y los átomos de cerio adyacentes permanecen como  $Ce^{4+}$  (Figura 2. 10).

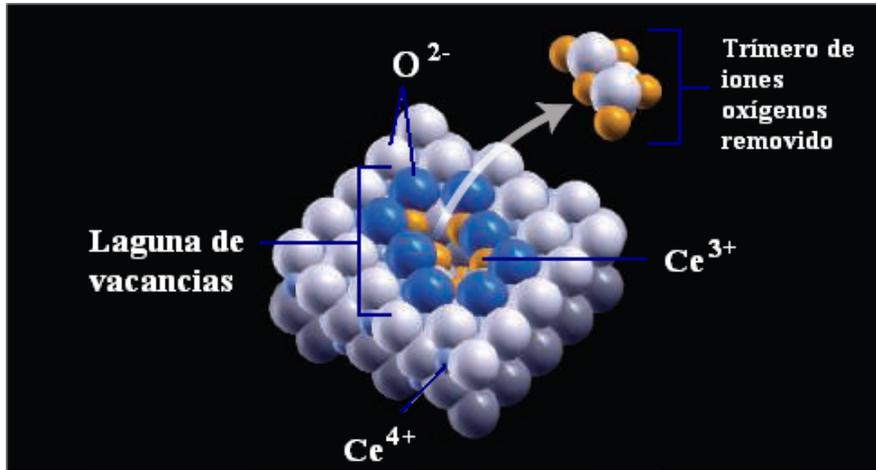
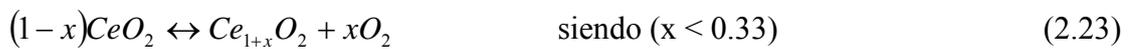


Figura 2. 10. Laguna de vacancias [55]

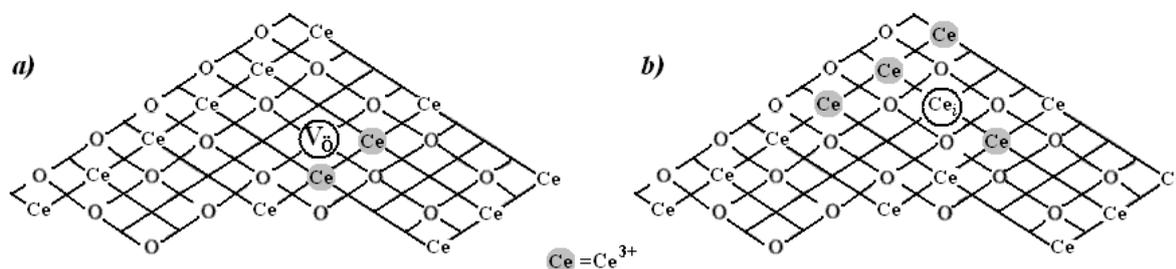
La formación de defectos cargados positivamente puede darse por la transferencia de un átomo de cerio localizado en la superficie a una posición intersticial y la remoción de dos aniones de la fase gaseosa por cada Ce intersticial formado de acuerdo a la siguiente ecuación:



La formación de estos defectos puede ser descrita, entre otras posibilidades por las siguientes ecuaciones que representan la formación de  $Ce_i^{\bullet\bullet\bullet}$  y  $Ce_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ :



En la Figura 2. 11 se esquematiza el plano (111) de la CeO<sub>2</sub> luego de la formación de una vacancia de oxígeno y un Ce<sup>4+</sup>



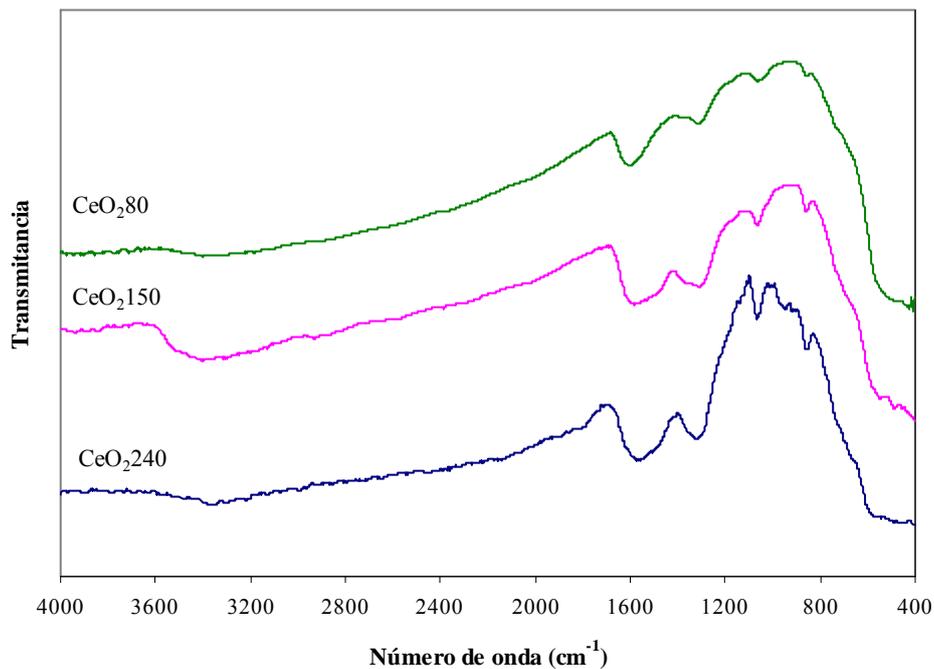
**Figura 2. 11** Representación de a) una vacancia de oxígeno y b) un Ce<sup>4+</sup> intersticial.

Las vacancias de oxígeno son los defectos que tienen más importancia cuando óxidos como CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y MgO son utilizados en la catálisis heterogénea. En ciertos mecanismos de reacción, como por ejemplo el de Mars/ van Krevelen, estos defectos resultan de la oxidación del adsorbato sobre la superficie de la ceria, siendo el oxidante un oxígeno estructural que al desprenderse de la estructura genera una vacancia. También son sitios donde los adsorbatos se enlazan más fuertemente y asisten a la disociación de los mismos [56,57]. Desde el punto de vista de la síntesis de los catalizadores la importancia reside en su capacidad para estabilizar las partículas metálicas. Esto ha sido reportado por Giordano *et al.* [58] y Kim *et al.* [59] en la deposición de Pd y Ag sobre MgO respectivamente, así como por Fu *et al.* [60] en la preparación de catalizadores de Pt y Au sobre CeO<sub>2</sub>.

De esta forma queda claramente establecida la importancia de las vacancias de oxígeno, lamentablemente la cuantificación de las mismas requiere de la aplicación de técnicas de caracterización como STM [54] o EPR [61] que no se encontraron disponibles durante el desarrollo de la presente tesis. Sin embargo, es importante tener en mente que estas vacancias de oxígeno son los defectos mayoritarios en la ceria, que por su capacidad de estabilizar partículas metálicas pueden ser importantes durante la síntesis del catalizador, que se forman fácilmente en atmósfera reductora o por reacción con el sustrato y participan como

sitios activos de diversas reacciones. Esto implica que el número de las mismas varía a través de la síntesis, los tratamientos de calcinación y reducción y en el medio de reacción mismo.

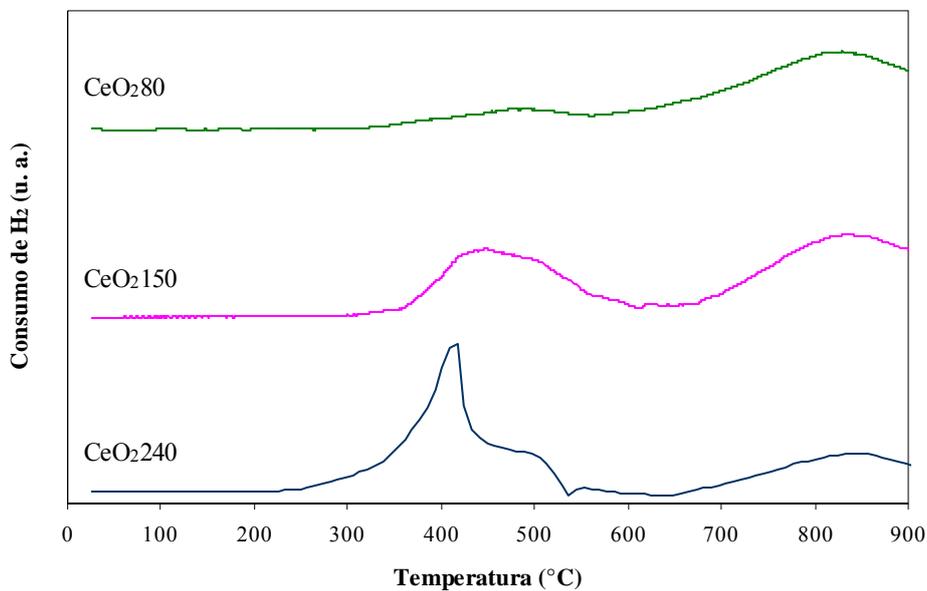
Los espectros FTIR de las distintas muestras presentan una banda ancha alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos OH estructurales y los pertenecientes al agua adsorbida en el sólido. En la región de los  $1530\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda compuesta por dos o más contribuciones. Una de ellas es atribuible a las vibraciones de flexión de los grupos OH. La contribución restante corresponde a la presencia de especies carbonato adsorbidas sobre la  $\text{CeO}_2$  [62], así como también las bandas ubicadas a  $1315, 1060$  y  $854\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas situadas por debajo de los  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces Ce-O.



**Figura 2. 12.** Espectros FTIR de  $\text{CeO}_2$ 240,  $\text{CeO}_2$ 150 y  $\text{CeO}_2$ 80.

Sin importar cual sea el área superficial de la ceria el perfil TPR exhibe dos consumos de hidrógeno. El primero se da entre los  $300$  y  $400^\circ\text{C}$  y se atribuye a la reducción de especies peroxo y superoxo (“capping oxygen”) adsorbidas sobre la superficie de la ceria [63,64]. En su estudio Bruce *et al.* [65] proponen que este primer consumo se debe a la suma de la

reducción de los oxígenos superficiales y a la disolución de hidrógeno en la estructura de la ceria y postularon que el primer componente del consumo de baja temperatura es independiente del área de la  $\text{CeO}_2$ , en tanto que el segundo es dependiente de esta característica. Esta dependencia se confirma a partir de la comparación de los perfiles de las tres muestras analizadas de la que se concluye un consumo creciente a mayor área superficial. Un comportamiento similar a este fue reportado por Bigey *et al.* [66] en su estudio del sistema  $\text{WO}_3\text{-CeO}_2$ . Cuando la temperatura supera los  $600^\circ\text{C}$  se registra el segundo consumo atribuido a la reducción del oxígeno del seno del sólido y la formación de  $\text{Ce}^{3+}$ .



**Figura 2. 13.** Perfiles TPR de  $\text{CeO}_2$ 240,  $\text{CeO}_2$ 150 y  $\text{CeO}_2$ 80.

Las especies de oxígeno superficiales propuestas por Pushkarev *et al.*[67] se presentan en la Figura 2. 14. Cabe destacar que los peróxidos son térmicamente más estables que los superóxidos. La estructura puente de los peroxo y superoxo parece similar, sin embargo la configuración electrónica de los oxígenos es diferente. La conformación puente del peroxo surge de la adsorción de una molécula de  $\text{O}_2$  sobre dos átomos adyacentes de  $\text{Ce}^{+3}$  en tanto que la del superoxo resulta de la adsorción de  $\text{O}_2$  en un ión  $\text{Ce}^{+3}$  adyacente a un  $\text{Ce}^{+4}$

coordinativamente insaturado. Esto revela que las vacancias son sitios de adsorción de especies de oxígeno.

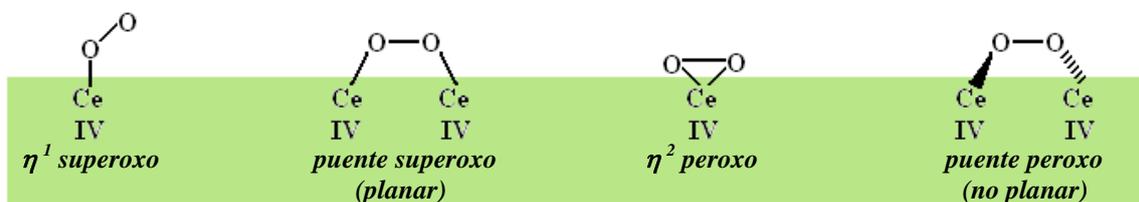


Figura 2. 14. Especies de oxígeno superficiales. Formas de coordinación sobre la ceria.

### b) $Nb_2O_5$

La estructura cristalográfica de la niobia puede ser modificada por tratamientos térmicos, evolucionando a través de una numerosa cantidad de etapas (ver Figura 2. 15) que según Ko y Weissman [68] son al menos doce. Si el material de partida es amorfo y la temperatura del tratamiento aplicado supera los 400°C, el sólido adquiere una estructura cristalina. El arreglo espacial así obtenido depende de la temperatura alcanzada, siendo las fases TT, T, M y H las encontradas habitualmente en la literatura. Las dos primeras son denominadas “formas de baja temperatura”. La fase TT (forma de muy baja temperatura) es una conformación pseudohexagonal con una estructura menos cristalina, estabilizada por las impurezas del sólido de partida. La misma puede ser considerada una modificación de la estructura ortorrómbica correspondiente a la fase T (forma de baja temperatura). Si la temperatura de tratamiento es mayor a los 800°C las fases identificadas son las monoclinicas M y H.

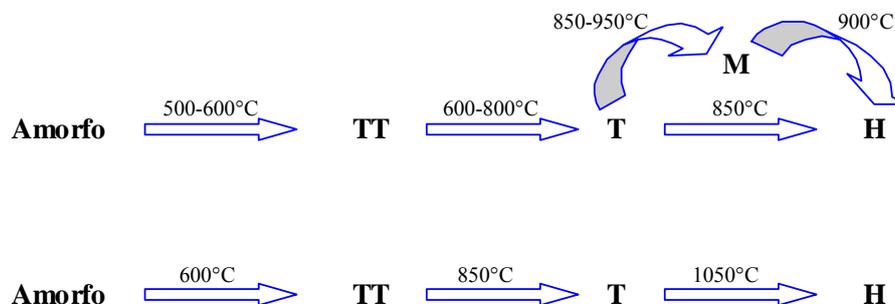
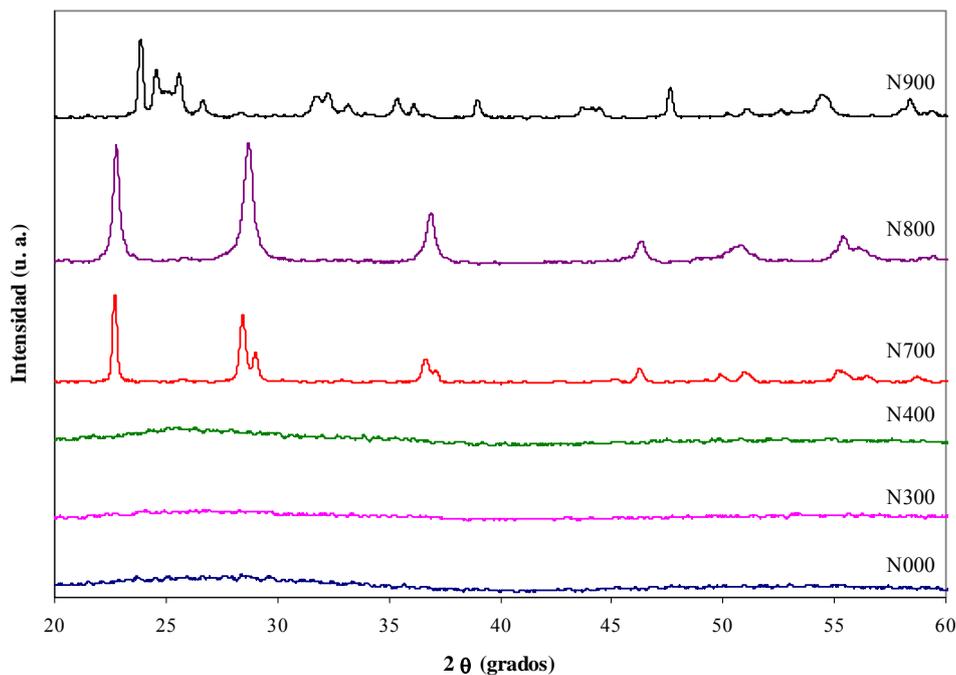


Figura 2. 15. Evolución de la estructura cristalográfica de  $Nb_2O_5$  con la temperatura [69].



**Figura 2. 16.** Diffractogramas de los distintos soportes.

La ausencia de picos en los difractogramas (Figura 2. 16) correspondientes a las muestras sin calcinar y tratadas a 300 y 400°C (N000, N300, N400 respectivamente) pone en evidencia la estructura amorfa de las mismas (Ver Figura 2. 17). En tanto que los perfiles de las muestras calcinadas a 700, 800 y 900°C (N700, N800 y N900) exhiben picos de difracción bien definidos. Los correspondientes a la muestra N900 son compatibles con una estructura monoclinica (estructuras H y M), este resultado se corresponde con lo reportado por Paulis *et al.* [70]. Normalmente los picos característicos de la fase TT son anchos y comienzan a desdoblarse con el incremento de la temperatura, cuando la estructura evoluciona hacia la fase T. Montes *et al.* [70] sugieren que el ancho de los picos de la fase TT podría ser consecuencia de que los átomos de Nb están en una posición entre dos sitios cristalográficos equivalentes. Cuando la temperatura de tratamiento aumenta los átomos de Nb se mueven hacia uno de esos sitios. Este fenómeno provoca el desdoble de los picos dando lugar al perfil correspondiente a la fase T. En nuestro caso los perfiles obtenidos para las muestras N800 y N700 son cercanos a los de las fases TT y T respectivamente. Este comportamiento está en discordancia con la

secuencia cristalográfica esperada. Es importante mencionar que la temperatura exacta a la que la transformación de fases se produce depende de la velocidad y tiempo de calentamiento así como de las impurezas del sólido de partida. Un control defectuoso o incorrecto de la temperatura del horno utilizado para llevar a cabo el tratamiento pueden haber provocado esta discordancia.

Los cambios en la estructura cristalina del sólido tienen una incidencia directa sobre el área superficial del mismo. El aumento en la temperatura de tratamiento provoca una disminución en el área (Ver Tabla 2. 3) que implica la formación de nanocristales más grandes.

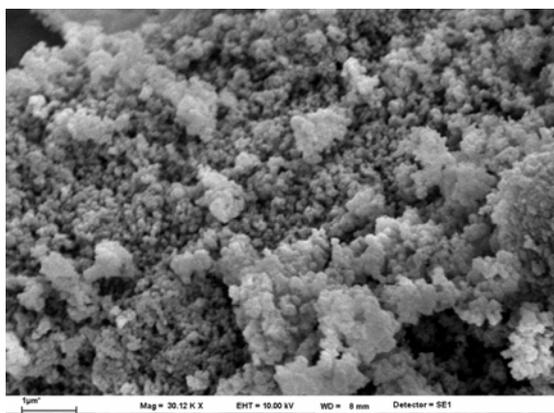


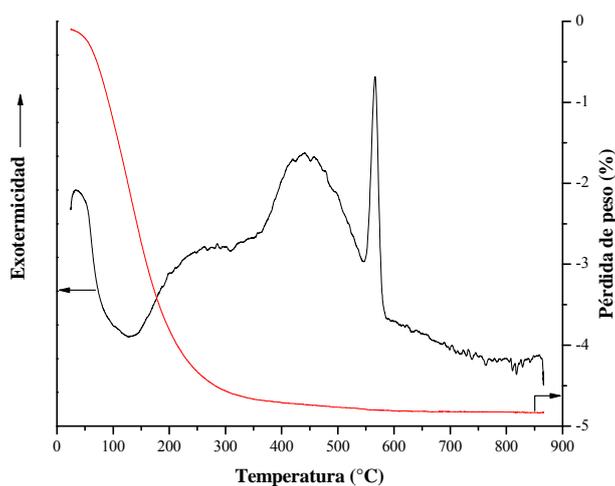
Figura 2. 17. Micrografía SEM de N000.

Tabla 2. 3. Áreas BET y fases cristalográficas de las diferentes niobias.

Soporte	Tratamiento	Fase cristalográfica	Área BET [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]
N000	Sin tratamiento	amorfa	152
N300	300°C/8 h	Amorfa	125
N400	400°C/8 h	Amorfa	72
N700	700°C/8 h	T	6
N800	800°C/8 h	TT	58
N900	900°C/8 h	H y M	7

El proceso de cristalización va acompañado de una pérdida de peso (Ver TGA en Figura 2. 18) atribuida a la deshidratación. Esto se ve reflejado en el perfil DTA de la muestra, el mismo presenta un pico endotérmico a 137°C atribuido a la desorción de agua. El

proceso endotérmico centrado a 350°C podría ser consecuencia de la formación de agua. A temperaturas mayores no se detectan pérdidas de peso significativas. La transformación del sólido amorfo en una estructura cristalina produce la aparición del pico exotérmico centrado a 567°C. Valores de temperatura similares han sido reportados por otros autores [71,72,73].



**Figura 2. 18.** Perfiles TGA y DTA del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La deshidratación de la niobia puede ser monitoreada mediante el uso de espectroscopía infrarroja (Ver Figura 2. 19). Las vibraciones de flexión del enlace O-H de la molécula de agua provocan una banda a 1630 cm<sup>-1</sup>. A mayores números de onda es posible observar dos tipos de vibraciones de tensión de OH. El espectro de la muestra N000 presenta una banda ancha en el rango 2500-3600 cm<sup>-1</sup> que es la resultante de estas tensiones. Ristić *et al.* [73] atribuyen la banda at 3406 cm<sup>-1</sup> a la vibración de tensión de las moléculas de agua adsorbidas, y una segunda banda a 3240 cm<sup>-1</sup> a la tensión de los grupos OH que forman parte de la estructura del sólido. Las muestras N300 y N400 presentan solo la banda perteneciente a los OH estructurales debido a la eliminación del agua adsorbida. Mayores temperaturas de tratamiento conducen a la deshidroxilación del soporte y a la consecuente desaparición de la segunda banda.

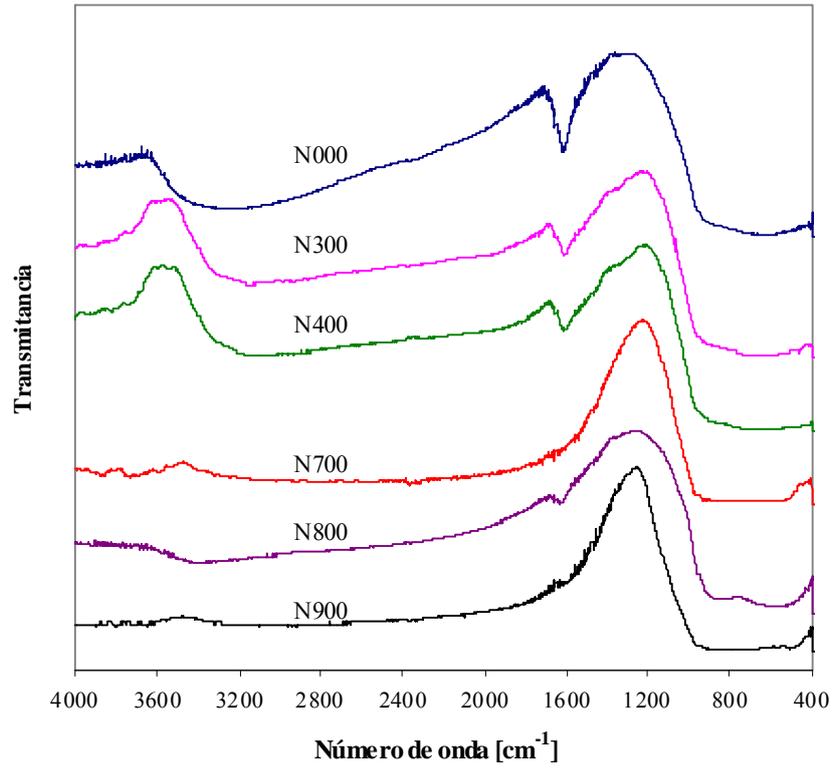


Figura 2. 19. Espectros FTIR de los soportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

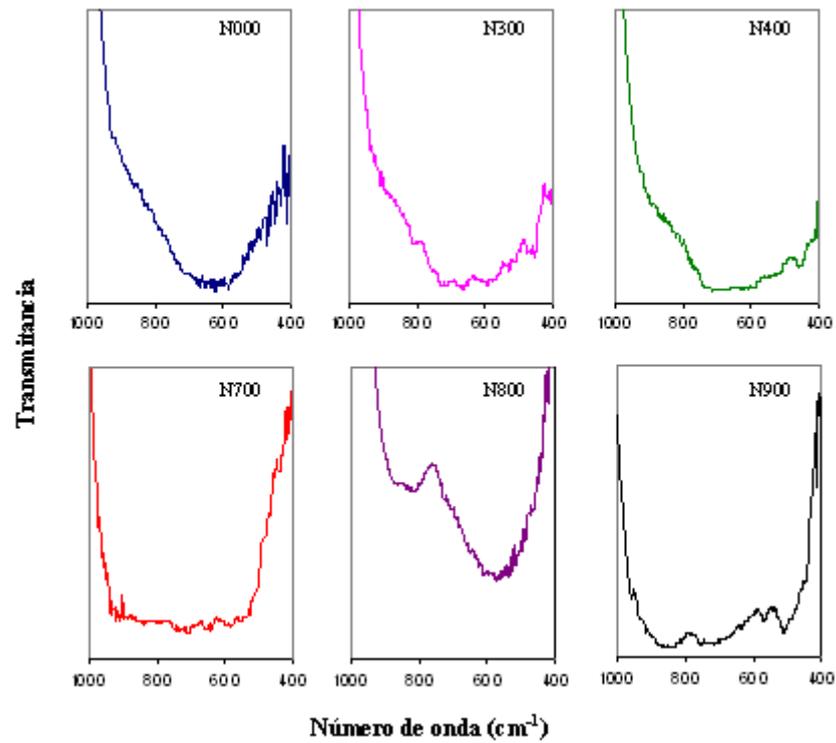


Figura 2. 20. Espectros FTIR de los soportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la región 400-1000 cm<sup>-1</sup>.

La especies superficiales de la niobia pueden ser identificadas mediante el análisis de la región de los 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  (Ver Figura 2. 20). La muestra N800 presenta en esta zona una gran banda centrada alrededor de los 650  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro a 800-850  $\text{cm}^{-1}$ . El aumento en la temperatura de calcinación provoca un desdoblamiento de estas bandas y un aumento de la ubicada a mayor número de onda. Ko *et al.* [74] asignan esta banda a las modos de tensión de la especie  $\text{Nb}_3\text{O}$ , del enlace Nb-O y al puente Nb-O-Nb. Paulis *et al.* [70] atribuyen la banda a 850  $\text{cm}^{-1}$  al enlace Nb=O del octaedro  $\text{NbO}_6$ . La atenuación, desdoble y desplazamiento hacia baja frecuencia de la banda a bajo número de onda podría deberse al Nb-O del  $\text{NbO}_6$  ligeramente distorsionado. En nuestro trabajo, la muestra calcinada a temperaturas mayores que 700°C tienen una banda a 720  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de la misma aumenta con la temperatura de tratamiento, en el trabajo citado previamente los autores explican esta situación argumentando el aumento del número de cadenas Nb-O-Nb, relativo a los enlaces Nb=O y Nb-O de la estructura del sólido. Estos datos concuerdan con los de Wachs *et al.* [75] quienes mencionan que el Nb(V) prefiere coordinación  $\text{NbO}_5/\text{NbO}_6$  (especies distorsionadas y no distorsionadas) porque es difícil que el catión  $\text{Nb}^{+5}$  se ubique en una coordinación  $\text{NbO}_4$ . Aún cuando los autores reportan la existencia de unidades  $\text{NbO}_7$  y  $\text{NbO}_8$  estas especies no fueron identificadas por FTIR. Las especies identificadas se muestran en la Figura 2. 21.

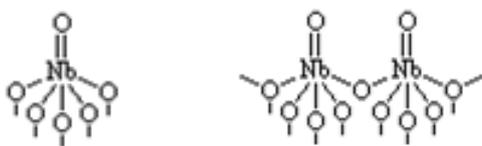


Figura 2. 21. Especies superficiales del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Los perfiles TPR muestran que la reducción de la superficie de la niobia comienza aproximadamente a los 500°C, pero sólo se observa una ligera reducción. Alrededor de los 800°C el consumo de hidrógeno aumenta, indicando la reducción del seno del sólido. Sin embargo la temperatura requerida para la reducción completa excede las capacidades del

equipo utilizado para el análisis. Según datos de la literatura [75] la misma es cercana a los 1300°C. En el caso de la muestra N900 no se registran grandes consumos de hidrógeno, lo que indica que la reducción del sólido comienza a temperaturas superiores a los 900°C.

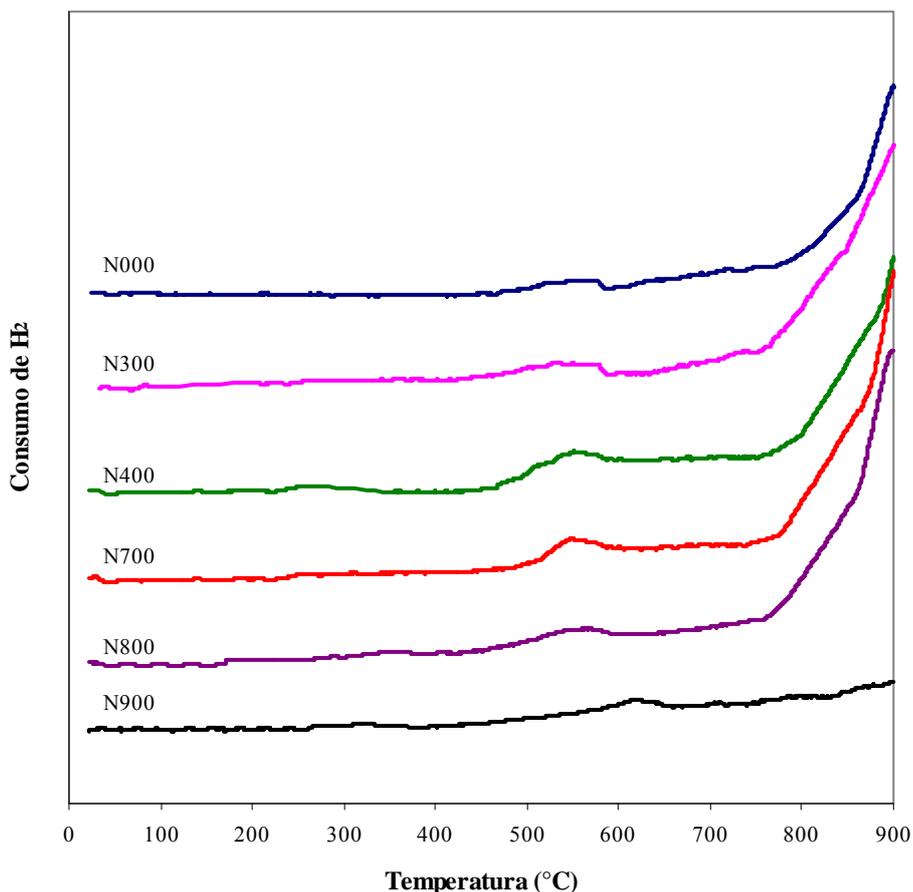


Figura 2. 22. Perfiles TPR de los soportes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**c) FeOOH, MnFeOOH y CoFeOOH**

La estructura de la goetita es básicamente un empaquetamiento hexagonal de aniones O<sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup> con iones de hierro trivalente ocupando los huecos octaédricos. Los poliedros de Fe (III) forman series de filas dobles separadas por filas dobles vacías. Cada eslabón de la fila doble está formado por dos octaedros que comparten una arista. Las goetitas utilizadas en esta tesis pueden ser descritas por el arreglo espacial *Pbnm*, esto implica que las cadenas se posicionan paralelas al plano [100]. A lo largo de esta dirección se extienden las filas dobles

vacías que son las responsables de los canales que presenta la estructura y que generan estrías sobre la superficie de los cristales. Estos canales se encuentran parcialmente obstruidos por uniones hidrógenos.

Los octaedros están unidos entre sí por dos diferentes tipos de ligantes, el grupo oxo ( $O^{2-}$ ) y el grupo oxhidrilo ( $OH^-$ ). Los octaedros de dobles cadenas diferentes comparten un grupo oxo, los eslabones de la misma cadena comparten dos grupos oxhidrilos. La distancia entre estos últimos es más corta que las de otras uniones O-O de la estructura.

La estructura de la goetita determina la presencia de tres distancias Me-Me diferentes (Ver Figura 2. 23) En cada fila doble los octaedros unidos por el eje determinan dos distancias, E y E', donde E' coincide con el parámetro *c* de celda. La conexión entre filas dobles determina la tercera distancia Me-Me, denominada DC.

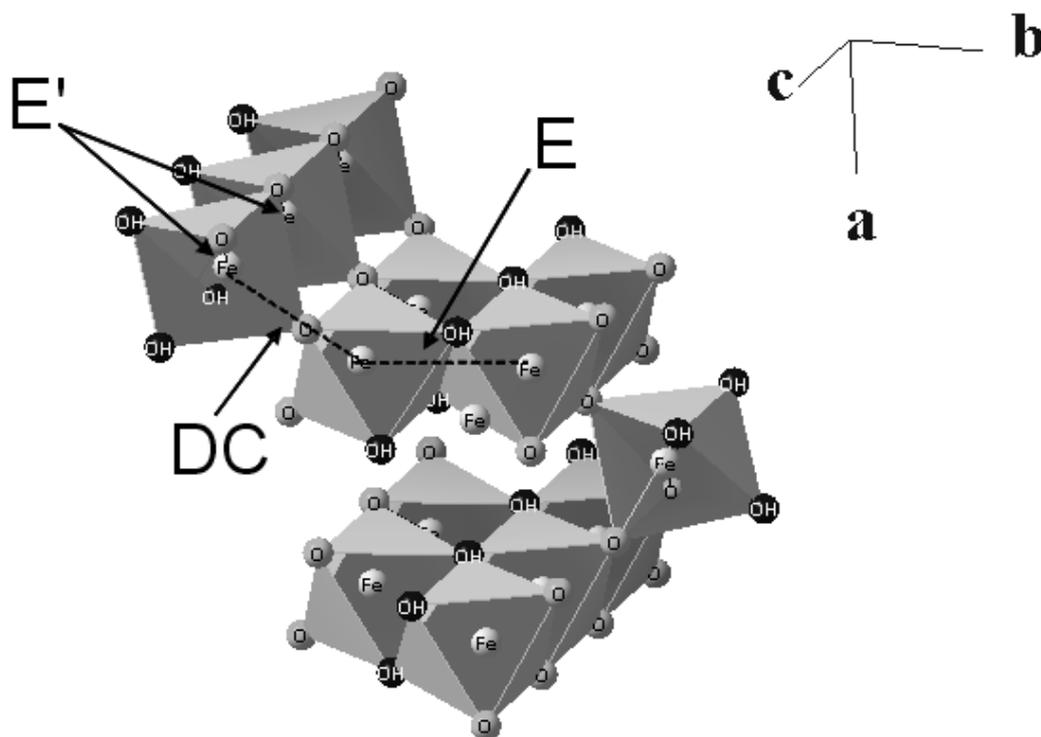
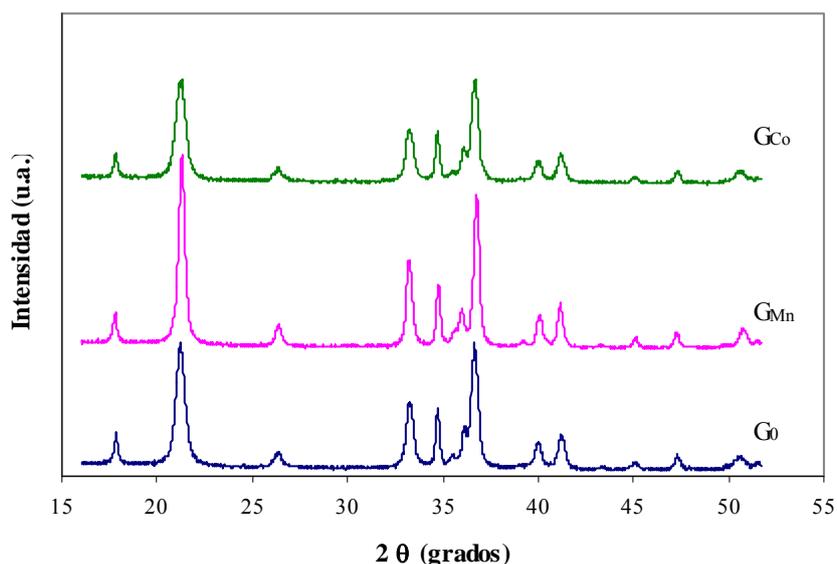


Figura 2. 23. Estructura cristallográfica de la goetita [76].

Los óxidos de hierro son muy reactivos, presentan gran capacidad para adsorber o incorporar cationes (ej.  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) y aniones metálicos (ej.  $MoO_4^{2-}$ ), así como también

aniones no metálicos como fosfato, ortosilicato, arseniato, materia orgánica [77]. Los cationes extraños pueden ser incorporados sustituyendo al Fe en la red cristalina. Cuando esto se produce a través de una sustitución isomórfica, los cationes no modifican la simetría de la estructura pero si afectan el tamaño de la celda unitaria.

La existencia de una sustitución isomórfica es comprobada mediante el análisis de los resultados XRD (Figura 2. 24), en los tres casos estudiados los difractogramas obtenidos se corresponden con los de la estructura de la goetita.



**Figura 2. 24.** Difractogramas de las goetitas puras y sustituidas [76].

A través del refinamiento Rietveld de estos datos de XRD [78] se observó en la muestra G<sub>Mn</sub> una disminución de los parámetros de celda  $a$  y  $c$ , junto con un aumento del parámetro  $b$ . Dado que el Mn (III) posee una configuración iónica  $d^4$  de spin alto la distorsión puede ser resultado del efecto Jahn-Teller que se da generalmente en sistemas que poseen niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados (Figura 2. 25). El nivel 3d del Mn está dividido en dos subniveles: el  $t_{2g}$  (tres orbitales degenerados) y el  $e_g$  (dos orbitales degenerados). Los electrones  $t_{2g}$ , de menor energía, están más localizados; los electrones  $e_g$  son más externos, se encuentran más deslocalizados y son capaces de saltar de un sitio al otro

gracias a que los spines  $t_{2g}$  en el átomo de Mn adyacente son paralelos. Por el efecto Jahn-Teller [79], cuando un electrón salta a un orbital  $e_g$  vacío se produce la distorsión de la celda octaédrica y se separan aún más los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Así el electrón que salta de nivel se encuentra enlazado más firmemente, formando un polaron.

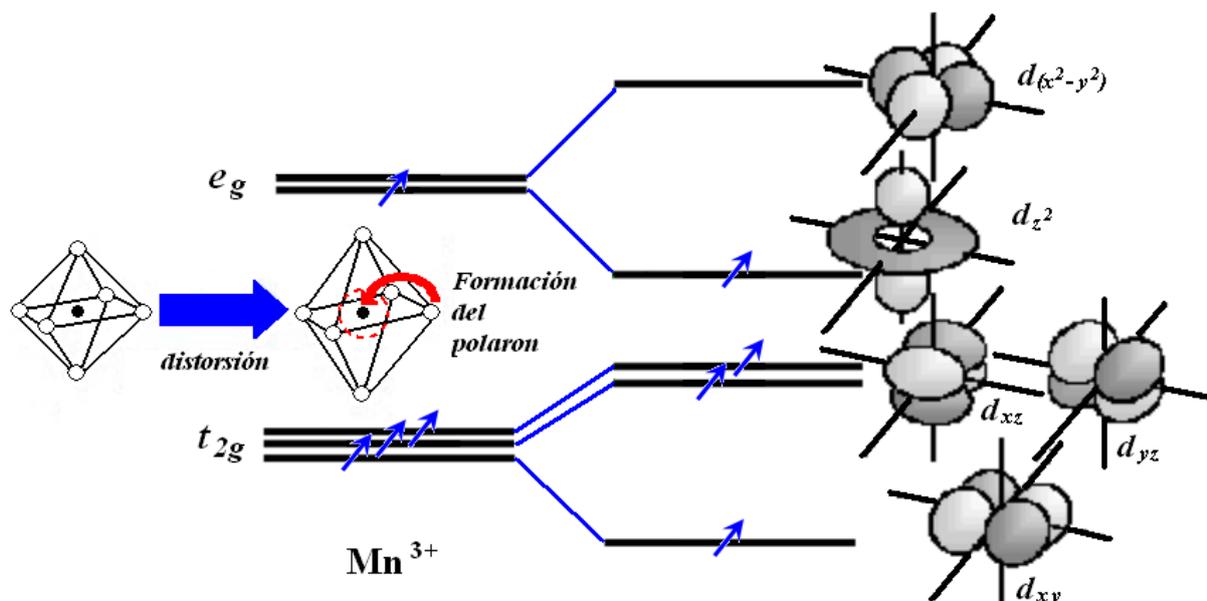
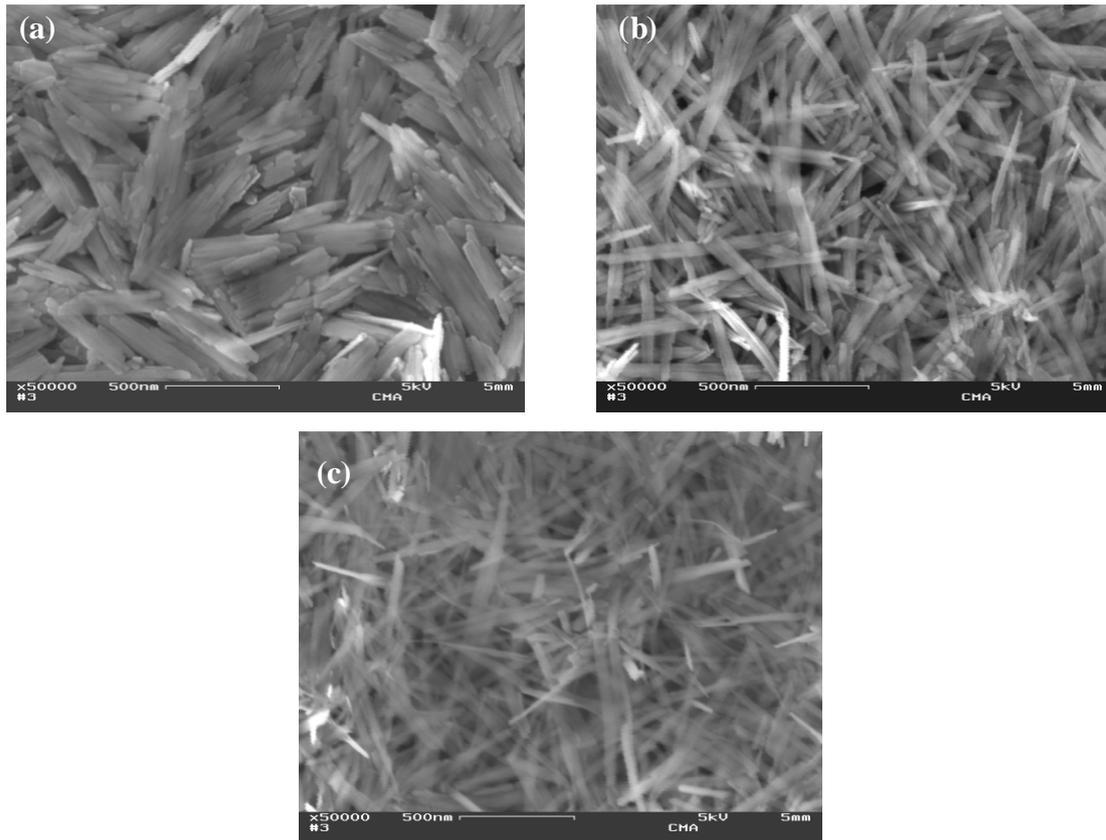


Figura 2. 25. Efecto Jahn-Teller en el Mn(III).

Por otra parte, la sustitución con Co provoca parámetros de celda menores, esto sugiere que el catión es incorporado en la estructura de la goetita como ión trivalente de spin alto con un radio iónico de  $0.525 \text{ \AA}$ , valor menor a los  $0.650 \text{ \AA}$  del Fe(III) de alto spin. Esta contracción de la estructura ha sido reportada previamente [80,81,82].

Estos cambios en los parámetro de celda se extienden a la macroescala, es decir a los cristales de las goetitas. Los mismos tienen un hábito acicular, presentando agujas más largas en las muestras sustituidas como se observa en las micrografías SEM de la siguiente figura.



**Figura 2. 26.** Micrografías SEM de (a)  $G_0$ , (b)  $G_{Mn}$  y (c)  $G_{Co}$ .

Una consecuencia inmediata de los cambios en los parámetros de celda producto de las sustituciones isomórficas es la variación del área superficial del cristal (Tabla 2. 4). Los valores demuestran que la incorporación de Co a la estructura incrementa notablemente el área superficial de la goetita, confirmando lo observado en las micrografías SEM: la relación superficie/volumen es aumentada. En el caso de la muestra  $G_{Mn}$  este efecto no es tan importante.

De la comparación del área de la goetita con los soportes clásicos de catalizadores se concluye que la misma es baja. Si se piensa en su aplicación como soporte de catalizadores metálicos es importante aumentar el área superficial de la misma ya que este es un factor determinante en la síntesis de catalizadores de oro. De esta forma, la sustitución isomórfica de la goetita se convierte en una alternativa interesante para mejorar las propiedades texturales de

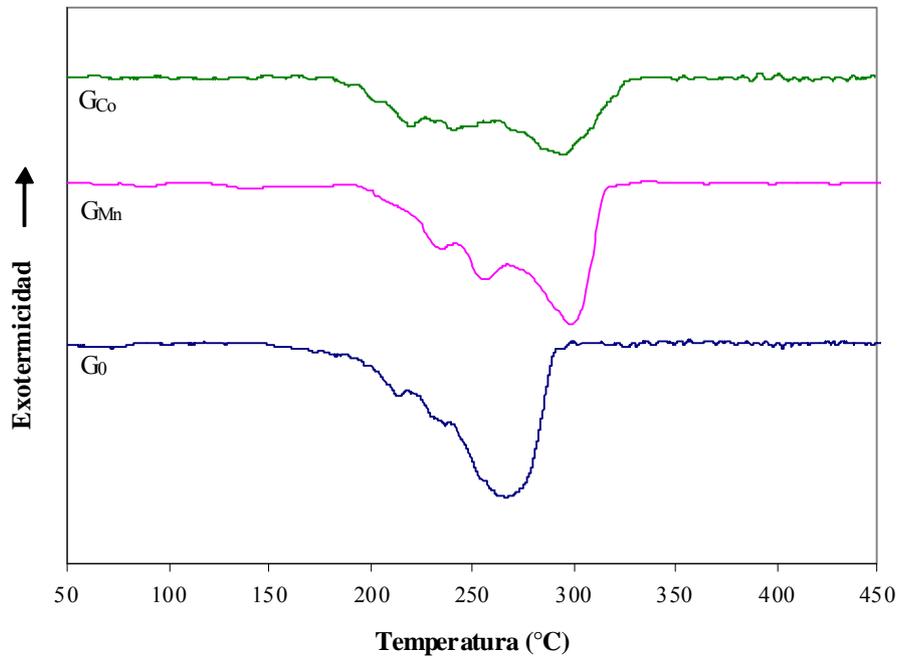
la misma. La sustitución con Co es más eficiente a estos fines ya que con un porcentaje de sustitución menor se logra un mayor crecimiento del área superficial del sólido.

**Tabla 2. 4.** Composición química y propiedades texturales de  $G_0$ ,  $G_{Mn}$  y  $G_{Co}$

Muestra	% Co o Mn <sup>a</sup>	Área BET ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{micro}$ <sup>b</sup>
$G_0$	0	27.5	0.11
$G_{Mn}$	5.3	42.1	0.14
$G_{Co}$	3.5	87.3	0.22

<sup>a</sup> Concentración del sustituyente expresada como %(p/p)

<sup>b</sup> Volumen de microporos ( $cm^3 g^{-1}$ )



**Figura 2. 27.** Perfiles DTA de  $G_0$ ,  $G_{Mn}$ ,  $G_{Co}$ .

Desde el punto de vista de la síntesis y aplicación de un catalizador otro punto a considerar es la estabilidad térmica del soporte. Para ello las muestras fueron analizadas por DTA. Los perfiles obtenidos presentan dos eventos endotérmicos (Figura 2. 27). A alta temperatura se produce la deshidroxilación de la goetita que se transforma en hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ), esto fue comprobado mediante el análisis XRD de las muestras post-DTA. EL fenómeno endotérmico a baja temperatura se debería a la deshidroxilación de cristales de

menor tamaño. La presencia de múltiples picos en el perfil DTA es propia de un sistema policristalino. Es importante remarcar que la sustitución con Mn atenúa y ensancha los picos, esto sugiere que la policristalinidad y el número de defectos del cristal crecen con la incorporación de Mn.

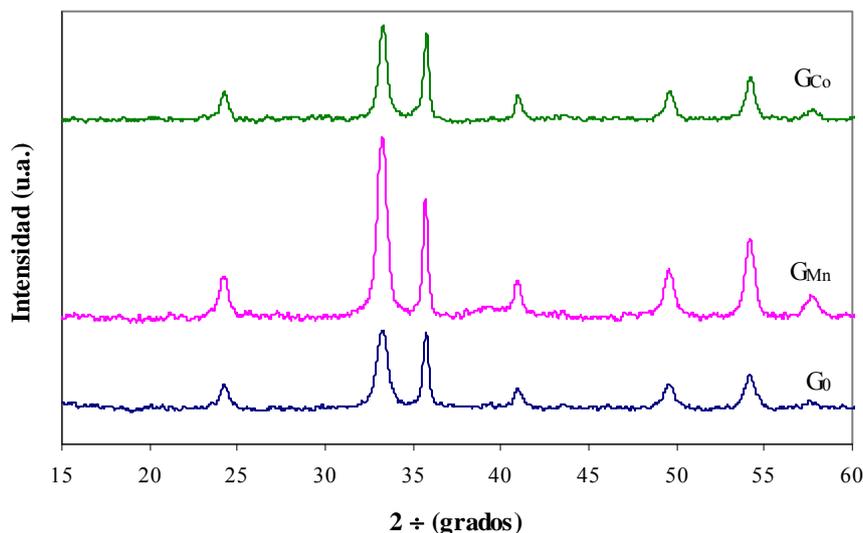


Figura 2. 28. Difractogramas de las muestras post-DTA.

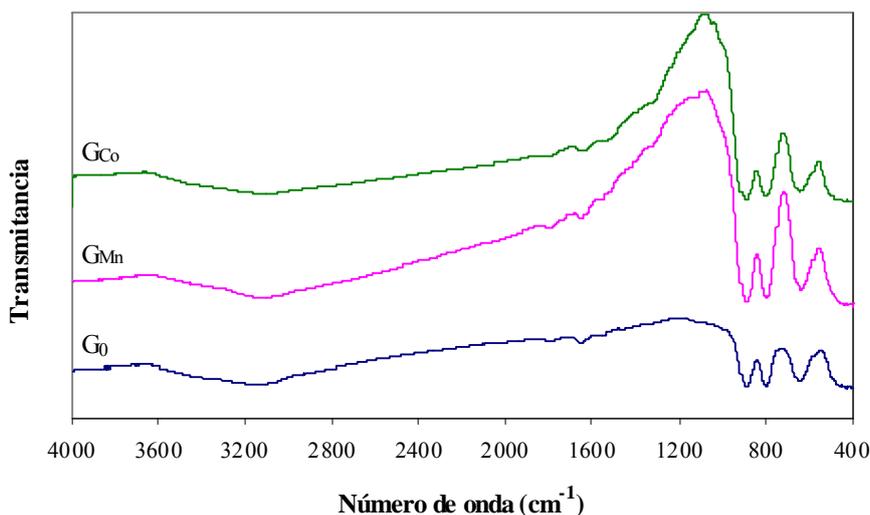
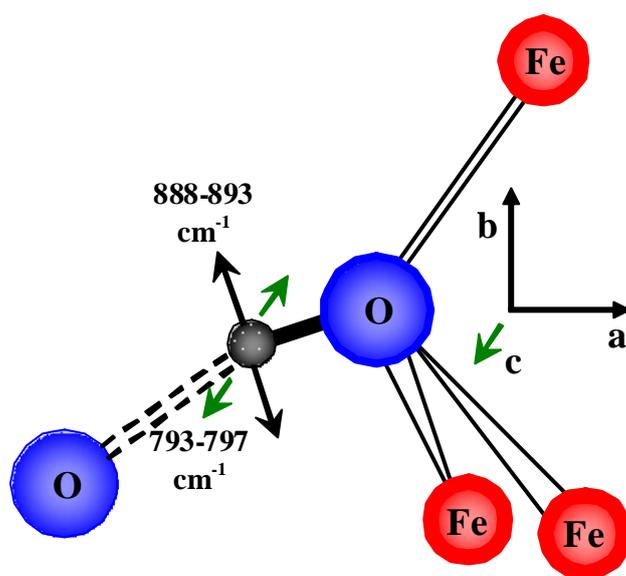


Figura 2. 29. Espectros FTIR de G<sub>0</sub>, G<sub>Mn</sub> y G<sub>Co</sub>.

Los espectros FTIR de las muestras se presentan en la Figura 2. 29. En la región de los 2600-3800 cm<sup>-1</sup> aparece una banda ancha atribuida a la vibración de tensión de los OH estructurales y los no estequiométricos que pueden quedar adsorbidos a la superficie durante

el proceso de síntesis de la goetita [83,84,85]. La primera contribución está centrada a 3119-3131  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda aparece como un hombro a frecuencia mayor.

Como consecuencia de la geometría alrededor del oxhidrilo las vibraciones de flexión de los OH provocan una banda que aparece a los 888-893  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida a la vibración en el plano  $a$ - $b$  ( $\delta(\text{OH})$ ), y otra a 793-797  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración paralela al eje  $c$  ( $\gamma(\text{OH})$ )[86,87,88]. Forsyth *et al.* [89] demostraron que el enlace del hidrógeno y el eje O-O construyen un ángulo de  $12.1^\circ$  (Ver Figura 2. 30). Esto se debe a la repulsión entre el hidrógeno y los cationes de Fe vecinos. Williams y Guenther [90] encontraron que la vibración en el plano está orientada en la dirección del plano del ángulo, esto cambia el ángulo del OH relativo al arreglo trigonal de átomos de hierro y el enlace del hidrógeno. La vibración fuera del plano es paralela al eje  $c$  y no cambia el ángulo del OH. Alrededor de los 1790  $\text{cm}^{-1}$  aparece un sobretono ( $\delta'(\text{OH})$ ) de la banda de los OH ubicada a 890  $\text{cm}^{-1}$ , a los 1655  $\text{cm}^{-1}$  se observa una combinación de  $\delta(\text{OH})$  y  $\gamma(\text{OH})$ . Debajo de los 700  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de los octaedros  $\text{FeO}_6$  [91,92], la banda a 637-644  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración del  $\text{FeO}_6$  en el plano  $a$ , la banda a frecuencias menores que 500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del  $\text{FeO}_6$  en el plano  $b$ - $c$ .



**Figura 2. 30.** Entorno del átomo de hidrógeno en la estructura de la goetita (las vibraciones del OH se indican con flechas).

Para estudiar la reducibilidad de las diferentes goetitas se llevaron a cabo ensayo TPR. Los perfiles así obtenidos se presentan en la Figura 2. 31 donde se puede observar que los mismos presentan grandes similitudes. Para la interpretación de los resultados así obtenidos es necesario conocer el mecanismo de reducción de la goetita, el mismo puede ser descrito por siguientes etapas:



La ecuación (2.24) representa la descomposición térmica de la *goetita* a *hematita*, esta transformación no es detectada en los ensayos TPR porque no consume hidrógeno. El segundo paso es la reducción de la hematita a *magnetita*, y el siguiente a *wüstita*. En la etapa final esta se reduce a *Fe metálico*.

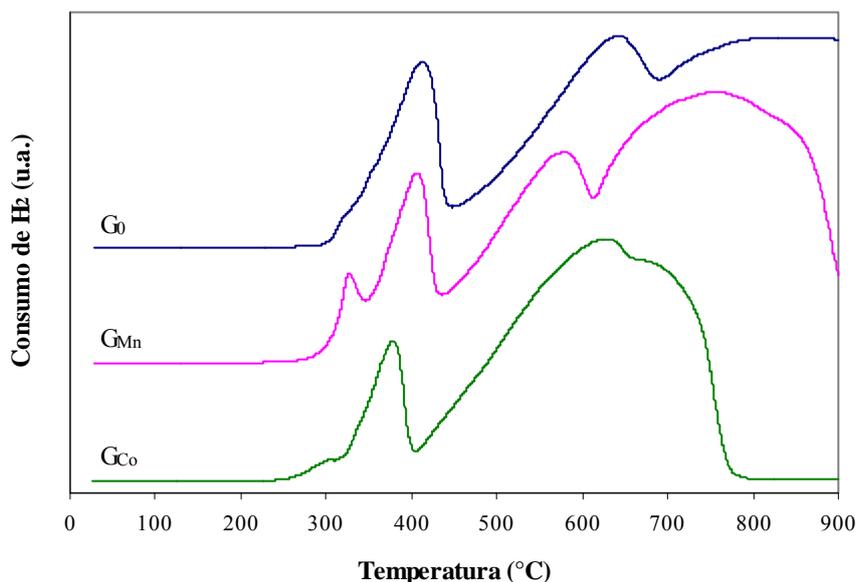


Figura 2. 31. Perfiles TPR de  $G_0$ ,  $G_{Mn}$ , y  $G_{Co}$ .

Una vez conocido el mecanismo es posible proceder a la interpretación de los perfiles TPR obtenidos. En los mismos se observa un primer consumo entre los 300 y 400°C que podría ser originado por la reducción mostrada en la Ecuación (2.25). El consumo de hidrógeno de dichos picos es sólo la mitad del requerido para la reducción de hematita a magnetita. Esto podría deberse a una reducción superficial del sólido que ve disminuida la energía de activación de la reducción gracias a la presencia de OH [93]; y a que por limitaciones difusivas y/o control cinético la reducción no alcanza el seno del cristal. El consumo registrado por encima de los 400°C corresponde a la reducción del remanente de hematita y a los restantes procesos de reducción que llevan a la obtención de Fe metálico.

La sustitución de la goetita con Mn y Co tiene dos efectos el desdoblamiento del primer consumo; que puede ser resultado de la reducción de cristales de menor tamaño; y el desplazamiento a menores temperaturas de la reducción de magnetita hasta Fe metálico. A fines de mejorar la reducibilidad del soporte el Co se perfila como el mejor sustituyente.

Con el objetivo de analizar la estabilidad térmica de las goetitas se llevó a cabo un ensayo TPD que revela la deshidratación de la goetita (fragmentos de 17 y 18 en Figura 2. 32) a partir de los 100°C, volviéndose significativa al alcanzar los 200°C. Esto se corresponde con los resultados DTA e indica que los tratamientos a los que sea sometido el catalizador preparado sobre las goetitas y la temperatura de reacción no debe superar los 150°C. De suceder esto, la estructura comienza a evolucionar hacia la hematita produciéndose una reducción del área del soporte aumentando así las probabilidades de sinterizado de las partículas metálicas.

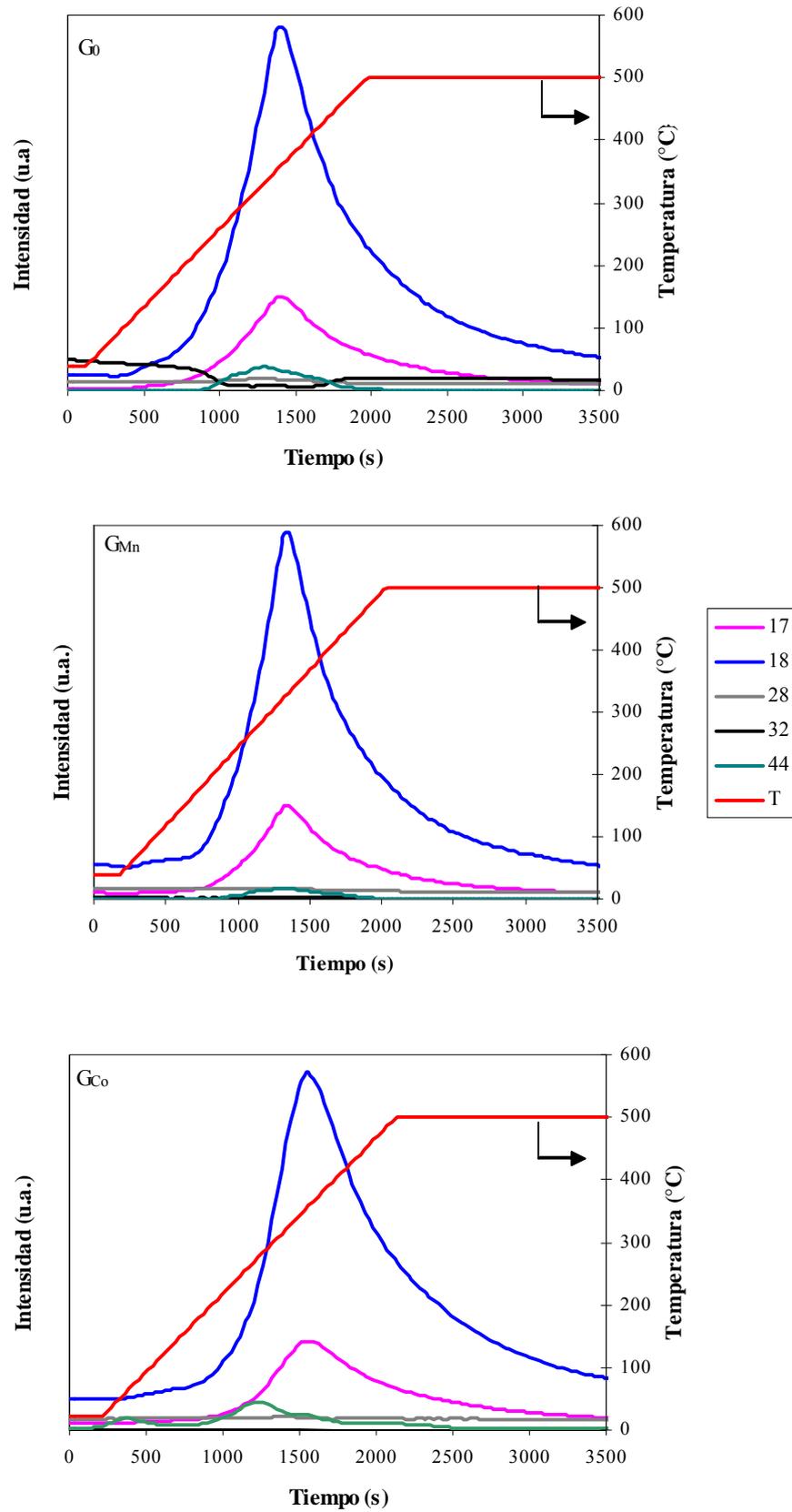


Figura 2. 32. Perfiles TPD de  $G_0$ ,  $G_{Mn}$ , y  $G_{Co}$ .

## 2. 4. 2. Mecanismos de anclaje del oro

### a) $CeO_2$

La preparación del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240 ha sido estudiada por Ivanova [47] en su tesis doctoral. El mecanismo que propone que involucra las vacancias de oxígeno. El anclaje del oro es considerado independiente del grado de hidrolización del precursor. Por lo tanto, en el proceso de intercambio los iones Cl<sup>-</sup> estarían participando. El mecanismo propuesto responde al desarrollado por Force *et al.* [61] en la síntesis de catalizadores de Rh sobre ceria, en el cual los iones Cl<sup>-</sup> son incorporados dentro de la estructura de la ceria. Esto procedería por dos posibles vías: la ocupación de las vacancias de oxígeno o por el intercambio entre los OH de la ceria por los Cl<sup>-</sup>.

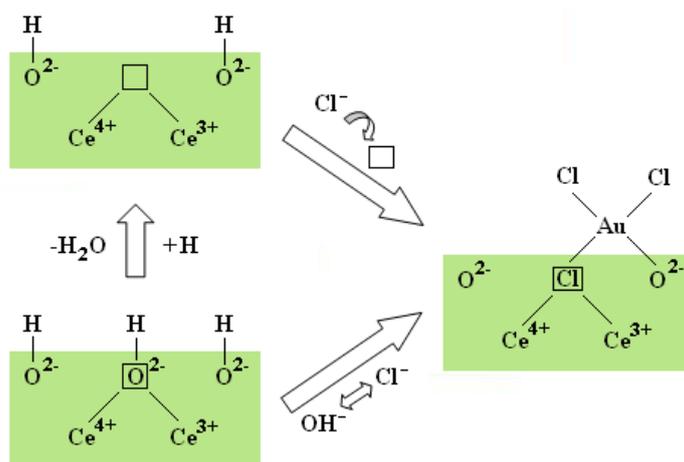


Figura 2. 33. Mecanismo de intercambio del Au sobre CeO<sub>2</sub>.

Considerando que, si bien el número de vacancias de oxígeno crece con el área superficial del soporte [53], en los tres soportes estos defectos están presentes y el anclaje del oro puede llevarse a cabo en ellos. Esto se debe a que la energía de adsorción del metal se ve mejorada por los defectos [58] favoreciendo el anclaje del mismo. Una vez adsorbidos los átomos del metal noble se establece entre ellos y el soporte una transferencia de electrones que, si bien permanece aún cuando el *cluster* formado es de mayor tamaño, está mayoritariamente localizado en los átomos adsorbidos sobre la vacancia misma. El efecto

estabilizador que el defecto ejerce sobre la partícula metálica se va atenuando a medida que la partícula formada es mayor, por lo tanto, si durante la síntesis del catalizador los clusters formados son muy grandes, aún si se han formado sobre una vacancia, serán propensos al sinterizado.

Respecto al otro mecanismo propuesto la situación es diferente ya que requiere de la presencia de OH superficiales. En el caso de la CeO<sub>2</sub>80 este no es un escenario posible ya que el tratamiento térmico al que fue sometido el sólido conduce a una superficie deshidroxilada. Por lo tanto, inicialmente se podría sugerir que para esta muestra en particular el anclaje del oro procede vía las vacancias de oxígeno. Esta hipótesis será sustentada en el Capítulo III donde se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.

#### b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Para llevar a cabo las experiencias destinadas a determinar el mecanismo de intercambio se utilizaron los soportes N300 y N800. El seguimiento de la coloración de las soluciones no evidenció cambios al cabo de tres horas. Por tal motivo se simuló el proceso de lavado, mediante el agregado de unas gotas de NH<sub>3</sub> hasta lograr la decoloración del medio. Una vez alcanzado este punto se procedió a la medición del pH, siendo el mismo superior a 9 en todos los casos.



**Figura 2. 34.** Estudio del mecanismo de intercambio durante la preparación de Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Solución precursora 10<sup>-2</sup>M (a) y (d), N300 (b) y N800 (c) luego de tres horas de intercambio, N300 (e) y N800 (f) luego del lavado al NH<sub>3</sub>.

A partir de estos resultados queda claramente establecido que durante la etapa de lavado al  $\text{NH}_3$  el oro se adhiere a la superficie. Considerando el pH alcanzado en esta etapa se podría proponer como mecanismo de deposición del oro el mostrado en la Figura 2. 7. Sin embargo, a ese pH las especies de niobio dominantes se encuentran en la forma  $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$  [94] esto implica que no existen especies hidroxiladas que participen del mecanismo.

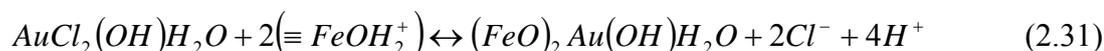
Por lo tanto es factible que la formación de las partículas responda a una deposición-precipitación en lugar de a un intercambio iónico. La deposición se produciría durante el agregado de amoníaco, esta etapa del procedimiento es similar al ajuste del pH que se realiza en el método DP.

### c) $\text{FeOOH}$ , $\text{MnFeOOH}$ y $\text{CoFeOOH}$

La adsorción del oro sobre diferentes minerales es tradicionalmente considerada como un método para controlar la concentración del metal en distintas soluciones. Esto puede producirse por medio de un mecanismo reductivo [95,96] en el que las especies de oro son reducidas a su estado metálico por algún material oxidable. Por ejemplo, la adsorción de oro sobre materiales que contengan  $\text{Fe}^{2+}$  se lleva a cabo a partir de la siguiente reacción



La adsorción también puede producirse sobre materiales no oxidables como el cuarzo [97] y la hematita [98] y la goetita siendo este último el mecanismo de interés para esta tesis. Machesky *et al.* [99] propusieron el anclaje de especies bidentadas de oro basados en que la distancia entre los ligandos es de 3.23 Å, valor muy cercano a los 3.04 Å que separan a los OH de la superficie de la goetita [100]. Los autores demostraron que las especies intercambiadas poseen dos ligandos  $\text{Cl}^-$ , y el intercambio que proponen es el siguiente:



En 1998 Karasyova *et al.* [101] propusieron la formación de especies monodentadas. Para esto se basaron en la comparación de la densidad de especies de oro adsorbidas sobre la goetita reportada por Machesky y colaboradores ( $2.6 \text{ mol Au m}^{-2}$ ) con la densidad de OH superficiales de la goetita reportados por Lövgren *et al.* [102] ( $2.79 \text{ mol m}^{-2}$ ), por Gunneriusson *et al.* [103] ( $2.43 \text{ mol m}^{-2}$ ) y por Nilsson *et al.* [104] ( $2.73 \text{ mol m}^{-2}$ ). La formación de estas especies es descrita en la siguiente ecuación:



Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los catalizadores preparados sobre las goetitas responden a la formación de especies monodentadas. Esto será discutido en el Capítulo V.

## 2. 5. REFERENCIAS

- [1] A.G. Sault, R.J. Madix, C.T. Campbell, *Surf. Sci.* **169** (1886) 347.
- [2] E. Bus, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 14581.
- [3] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* **223** (2004) 328.
- [4] C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* **236** (2005) 80.
- [5] H. C. Yao, Y. F. Yao, *J. Catal.* **86** (1984) 254
- [6] G. F. Bond, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **41** (3,4) (1999) 319.
- [7] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **115** (1989) 301.
- [8] A. Ueda, M. Haruta, *Au Bull.*, **32** (1999) 3.
- [9] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal B*, **40** (2003) 43.
- [10] E. E. Stangd, K. B. Stavens, R. P. Andres, W. N. Delgass, *J. Catal.*, **191** (2000) 332.
- [11] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota, Y. Nakahara, *Chem. Exp.*, **3** (1988) 159.
- [12] H. Sakurai, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal.*, **102** (1993) 125
- [13] M. A. Vollinger, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B*, **8** (1996) 417.
- [14] H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, M. Haruta, *Phys. B: Cond. Matt.*, **158** (1-3) (1989) 183.
- [15] S. K. Tanielyan, R. L. Augustine, *Appl. Catal. A*, **85** (1992) 73.
- [16] A. M. Visco, F. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 2869.
- [17] G. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Appl. Catal. A* **239** (2003) 1.
- [18] S. Wang, J. Huang, L. Geng, B. Zhu, X. Wang, S. Wu, S. Zhang, W. Huang, *Catal. Lett.*, **108** (2006) 97.
- [19] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Catal.*, **137** (1992) 306.

- [20] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H Kimura, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **3** (1988) 154.
- [21] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H Kimura, *Chem. Lett.* (1985) 1605.
- [22] T. Kobayashi, M. Haruta, S. Tsubota, S. Hano, *Sensors and Actuators* **B1** (1990) 222.
- [23] N. S. Patil, R. Jha, B. S. Uphade, S. K. Bhargava, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A*, **275** (2004) 87.
- [24] D. E. Park, J. S. Lee, *J. Catal.*, **186** (1999) 1.
- [25] M. Haruta, S. Tsubota, Y. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 175.
- [26] N. S. Patil, B. S. Uphade, D. G. McCulloch, S. K. Bhargava, V. R. Choudhary, *Cat. Comm.*, **5** (2004) 681.
- [27] B. S. Uphade, M. Okumura, N. Yamada, S. Tsubota, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130** (2000) 833.
- [28] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Plytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J.*, **1** (2003) 41.
- [29] A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A*, **245** (2003) 137.
- [30] S.-R. Wang, S.-H. Wu, J. Shi, X.-C. Zheng, W.-P. Huang, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **20** (2004) 428.
- [31] X. Zhang, H. Wang, B.-Q Xu, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 9678.
- [32] I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J. M. Rynkowsky, *J. Mol. Catal. A*, **234** (2005) 187.
- [33] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today*, **74** (2002) 265.
- [34] M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Mol. Catal. A*, **199** (2003) 73.
- [35] J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker, *J. Catal.*, **181** (1999) 223.
- [36] L. Prati, M. Rossi, *Green Chemistry: Challenging Perspectives*, P. Tundo, P. Anastas (eds), Oxford, 2000, p. 183.

- [37] W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 10964.
- [38] K. Kishi, M. Daté, M. Haruta, *Surf. Sci.*, **486** (2001) L475.
- [39] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, **56** (1998) 7.
- [40] M. Haruta, *Au Bull.*, **37** (1-2) (2004) 27.
- [41] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A*, **267** (2004) 191.
- [42] J. W. Geus, A. J. Dillen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (eds.), vol. 1, VCH, Weinheim, 1997, p. 240.
- [43] N. Sahai, *Environmental Science & Technology* **36** (3) (2002) 445.
- [44] V. I. Belevantsev, C. K. Kolonin, S. K. Ryahovskaya, *Zh. Neorg. Chim.*, **17** (1972) 2492.
- [45] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.*, **231** (2005) 105.
- [46] Y. A. Nechayev, G. V. Zvonareva, *Geokhimiya*, **6** (1983) 919.
- [47] S. Ivanova, Tesis Doctoral, Universidad Louis Pasteur, Strasbourg, 2005.
- [48] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, Second Edition*, (1966) 1039.
- [49] L. Vordonis, A. Akratopolu, P. G. Koutsoukos, A. Lycourghiotis, en *Preparation of Catalysts IV, Delmon et al. (Editores)*, 1987, p. 309.
- [50] J. Fischer, *Au Bull.*, **36** (2003) P 155.
- [51] W. Stiers, U. Schwertmann, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985) 1909
- [52] U. Schwertmann y R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory. Preparation and Characterization*. 1991.
- [53] A. Trovarelli, en: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, en: G.J. Hutchings (Ed.), Catalysis Science Series, **vol. 2**, Imperial College Press, London, 2002, p.15.
- [54] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science* **309** (2005) 752.
- [55] C. T. Campbell, C. H. F. Peden, *Science* **309** (2005) 713.

- [56] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 7626
- [57] M.A. Henderson, W.S. Epling, C.L. Perkins, C.H.F. Peden, U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 5328.
- [58] L. Giordano, J. Goniakowski, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 75417
- [59] Y. D. Kim, J. Stultz, T. Wei, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 6827.
- [60] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **301** (2003) 935.
- [61] C. Force, J.P. Belzunegui, J. Sanz, A. Martinez-Arias, J. Soria, *J. Catal.* **197** (2001)192.
- [62] X. Du, L. Dong, C. Li, Y. Liang, Y. Chen, *Langmuir* **15** (1999) 1693.
- [63] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.* **86** (1984) 254.
- [64] Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.* **77** (2001) 87.
- [65] Linda A. Bruce, Manh Hoang, Anthony E. Hughes, Terence W. Turney, *Appl. Catal. A: Gen.* **134** (1996) 351.
- [66] C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire, *J. Catal.* **198** (2001) 208.
- [67] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5341.
- [68] E.I. Ko, J.G. Weissman, *Catal. Today* **8** (1990) 27.
- [69] M. A. Aegerter, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **68** (2001) 401.
- [70] M. Paulis, M. Martín, D.B. Soria1, A. Díaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. A* **80** (1999) 411
- [71] V. S. Braga, J. A. Dias, S. C. L. Dias, J. L. de Macedo, *Chem. Mater.* **17** (2005) 690.
- [72] H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S. Onoue, Y. Keraa, B, Ohtani, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 604.
- [73] N. Ristić, S. Popović, S. Musić, *Mater. Lett* **58** (2004) 2658.
- [74] H. Y. Y. Ko, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, *J. Electroanalyt. Chem.* **559** (2003) 91.
- [75] I. Wachs, Y. Chen, J. Jehng, L. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* **78** (2003) 13.

- [76] B. Campo, O. Rosseler, M. Alvarez, E. Rueda. M. Volpe, *Mat. Chem. Phys.* **109** (2008) 448.
- [77] U. Schwertmann, R. M. Taylor, *Minerals in soil environments*, J. B. Dixon, S. B. Weed, (eds). 2nd ed. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, USA, (1989) p 379.
- [78] M. Alvarez, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca (2005).
- [79] H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A*, **161** (1937) 220.
- [80] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25** (1969) 925.
- [81] E.E. Sileo, M. Alvarez, E.H. Rueda, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 2.
- [82] U.G. Gasser, E. Jeanroy, C. Mustin, O. Barres, R. Nuesch, J. Bethelin, A.J. Herbillon, *Clay Miner.* **31** (1996) 465.
- [83] H. D. Ruan, R. J. Gilkes, *Clays Clay Miner.* **43** (1995) 196.
- [84] H.D. Ruan, R.J. Gilkes, *J. Therm. Anal.* **46** (1996) 1223.
- [85] T. Grygar, H.D. Ruan, R.J. Gilkes, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **55** (1999) 301.
- [86] U. Schwertmann, P. Cambier, E. Murad, *Clay Clay Min.* **33** (1985) 369.
- [87] P. Cambier, *Clay Min.* **21** (1986) 191.
- [88] P. Cambier, *Clay Min.* **21** (1986) 201.
- [89] J. B. Forsyth, I. G. Hedley, C. E. Johnson, *J. Phys.* **C1** (1968) 179.
- [90] Q. Williams, L. Guenther, *Solid State Commun.* **100** (1996) 105.
- [91] E. Scwerzmann, H. Sparr, *Z. Naturforsch.* **23b** (1968) 767.
- [92] E. Scwerzmann, H. Sparr, *Z. Naturforsch.* **24b** (1969) 8.
- [93] G. Munteanu, L.I. Ilieva, D. Andeeva, *Thermochim. Acta* **291** (1997) 171.
- [94] I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* **99** (1999) 3603.
- [95] G. E. Jean, G. M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985) 979.
- [96] C. M. Eggleston, M. F. Hochella, S. Stipp, G. E. Brown, *Geol. Soc. Amer. Prog.* **22** (1990) A292.

- [97] B. M. Mistyuk, A. G. Mironov, A. M. Plyusnin, N. V. Belomestnova, *Geochem. Intl.* **28** (1991) 852.
- [98] Y. A. Nechayev, *Geochem. Intl.* **21** (1984) 87.
- [99] M. L. Machesky, W. O. Andrade, A. W. Rose, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55** (1991) 769
- [100] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soil*, Oxford Univ. Press, 1984.
- [101] O. N Karasyova, L. I. Ivanova, L. Z. Lakshtanov, *Aquat. Geochem.* **4** (1998) 215.
- [102] L. Lövgren, S. Sjöberg, P. W. Schindler, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (1990) 1301
- [103] L. Guneruisson, S. Sjöberg, *J. Colloid Interface Sci.* **156** (1993) 121.
- [104] N. Nilsson, L. Lövgren, S. Sjöberg, *Chem. Speciation and Bioavailability* **4** (1992) 121.

## CAPÍTULO III

### *“Catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>”*

### **3. 1. INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presenta la caracterización de los tres catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>240, Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80 cuya síntesis fue descrita en el Capítulo II. La caracterización mediante TPR, XPS y XRD de los catalizadores frescos y sometidos a tratamientos reductivos permite explicar los resultados de la evaluación de los mismos en la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa y líquida. También contribuye a la comprensión del mecanismo de anclaje del oro en la etapa de preparación. Dentro de los ensayos de caracterización se incluye la reacción de oxidación de CO. La misma permite una primera estimación de la talla de partícula ya que es una reacción sensible a la estructura.

La aplicación de estos catalizadores en la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa ha arrojado como resultado más significativo una de las más altas selectividades hacia el producto deseado entre las reportadas en la literatura para catalizadores metálicos. Este hecho es aún más relevante si se considera que fue logrado sin la presencia de un segundo metal o un envenenamiento selectivo del oro. Solo se requirió un pretratamiento oxidativo del catalizador para modificar la superficie del soporte y disminuir así las reacciones secundarias que tiene lugar sobre el mismo.

En fase líquida las selectividades obtenidas no fueron tan altas, pero comparadas con los valores reportados en la literatura para catalizadores monometálicos no pueden ser consideradas bajas.

### **3. 2 EXPERIMENTAL**

#### **3. 2. 1. Caracterización de los catalizadores**

Las mediciones de área BET, los difractogramas XRD y los ensayos TPR se llevaron a cabo en las mismas condiciones y en los mismos equipos detallados en el Capítulo II para los correspondientes soportes.

El contenido de oro y cloro de las muestras fue determinado por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) en Vernaison (Francia). Para los análisis se utilizó un equipo Perkin-Elmer 2380.

La Espectroscopía de fotoelectrones X (XPS) fue realizada con un equipo Multilab 2000 Thermo Electron con un ánodo de Mg ( $K\alpha = 1253.6$  eV). Los corrimientos de las energías de enlace debidos a efectos de carga fueron corregidos usando la energía de enlace correspondiente al pico  $v_2$  del Ce 3d 916.6 eV.

Aquellas muestras donde el contraste soporte-partículas fue adecuado fueron analizadas por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) en un aparato Jeol 100 CX II (Tokio, Japón).

La reacción de oxidación de CO se llevó a cabo en un micro-reactor de lecho fijo de cuarzo a presión atmosférica. Se emplearon 50 mg de muestra diluidos en 150 mg de cordierita con una mezcla gaseosa de 1.5% y 5.0% de CO y O<sub>2</sub> respectivamente, diluidas en He. La reacción se llevó a cabo bajo un flujo de 50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de la mezcla reactiva, con una rampa de temperatura de 2°C min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 300°C. Las cantidades de CO entrante y de CO<sub>2</sub> formadas se analizaron mediante analizadores de infrarrojo Rosemount a intervalos de 10 segundos. Antes de cada reacción el catalizador fue sometido a un pretratamiento en aire a 300°C/4 h con una rampa de temperatura de 5°C min<sup>-1</sup>.

### 3. 2. 2. Evaluación catalítica

#### a) Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa

La hidrogenación en fase gaseosa se llevó a cabo en un micro-reactor de cuarzo operado a presión atmosférica (mayores descripciones en el Anexo). En todos los ensayos catalíticos 200 mg de catalizador fueron sometidos *in situ* a los distintos pretratamientos. El crotonaldehído (Fluka Puriss, 100- 200 ml) se introdujo en una trampa situada antes del

---

reactor y se mantuvo a una temperatura de 0°C para lograr una presión parcial del sustrato de 1.6Kpa. Los productos de reacción se analizaron a intervalos de 20 min utilizando un cromatógrafo equipado con FID y una columna DB-Wax a 40°C. La hidrogenación se llevó a cabo a 120, 150 y 180°C.

Se midió la conversión del crotonaldehído, así como también la selectividad a los diferentes productos (Butanol (SOL), Butanal (SAL), alcohol crofílico (UOL), etanol (EOL), hidrocarburos (HC) y productos de condensación (PC)) a lo largo del tiempo.

### **b) Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida**

Para la reacción en fase líquida se utilizó un reactor batch a 80°C y una presión de H<sub>2</sub> de 1 MPa, con 60 ml de una solución 0.04 M de crotonaldehído en isopropanol. En un experimento típico 200 mg de catalizador se redujeron *ex situ* a 120°C durante una hora. La muestra se introdujo en flujo de H<sub>2</sub> en el reactor, conteniendo la mezcla reaccionante. La agitación se fijó a 500 rpm, en estas condiciones se trabajó en ausencia de controles difusionales, de acuerdo a experimentos previos. Alícuotas del medio de reacción fueron retiradas a intervalos establecidos y se analizaron en un cromatógrafo gaseoso provisto de FID y una columna capilar J&W DB-Wax.

Para evaluar la performance catalítica se determinaron la conversión y la selectividad hacia los distintos productos.

### **3. 2. 3. Pretratamiento de los catalizadores**

El paso previo a la reacción de hidrogenación fue el pre-tratamiento de los catalizadores. En este caso se realizaron los denominados pre-tratamientos **a** y **b**, siendo el primero una reducción a 120°C/1h.

La ceria es un componente importante de los convertidores catalíticos de los automóviles debido, principalmente, a su capacidad reservoria de oxígeno. Según Yao y Yao [1] esta propiedad se basa en la habilidad del Ce para cambiar rápidamente su estado de oxidación frente a una variación en el potencial redox de la atmósfera en la que se encuentra. Este fenómeno viene asociado con la remoción y adición reversibles de oxígeno, y puede expresarse mediante la siguiente reacción química



Teniendo en cuenta ésta propiedad de la ceria se decidió llevar a cabo una pre-calcinación del catalizador a 300°C/1h con el objeto de estudiar el efecto de la posible modificación de las especies superficiales del soporte sobre la distribución de productos. Esta pre-calcinación seguida de una reducción a 120°C es el pretratamiento **b**.

Una propiedad asociada a los cambios de estado de oxidación del soporte es la denominada SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*). Este fenómeno se da luego de una reducción a muy alta temperatura y consiste en la migración de especies reducidas del soporte sobre la partícula metálica, produciendo así un efecto decorativo. Cuando este se presenta en catalizadores aplicados a la hidrogenación de aldehídos y cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados se observa una mayor selectividad hacia el UOL. Esto ha sido observado por varios autores en catalizadores de Pt [2, 3, 4], Ir [5], Ni [6]. En el caso de algunos metales nobles soportados sobre ceria ésta interacción metal-soporte no se alcanza cuando la temperatura de reducción es inferior a los 500°C. Tal es el caso de los sistemas Pt/CeO<sub>2</sub> [7], Pd/CeO<sub>2</sub> [8] y Rh/CeO<sub>2</sub> [9]. Para evaluar la posibilidad de alcanzar un estado de SMSI se llevó a cabo una calcinación a 300°C/1h seguida de una reducción a 120, 300 y 500°C.

### 3. 3. RESULTADOS

#### 3. 3. 1. Caracterización de los catalizadores

El análisis AAS de los catalizadores preparados a partir de la metodología descrita en el Capítulo II demuestra que el lavado con NH<sub>3</sub> de las muestras es eficiente ya que el contenido de especies cloruro remanentes es despreciable (Ver Tabla 3. 1). El tenor de oro de los catalizadores está entre 1.52 y 1.85 %, por lo tanto mas del 75% del oro de la solución precursora se ha depositado sobre el soporte, la cantidad faltante puede haberse desprendido durante el lavado o bien no haberse intercambiado con la superficie. Esto demuestra que ambos métodos de síntesis son eficientes por lo que no se buscaron otras metodologías. Es importante mencionar que en el caso particular de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>240 se llevó a cabo una preparación mediante el método IAD y el catalizador obtenido presentó las mismas características que el preparado por DP.

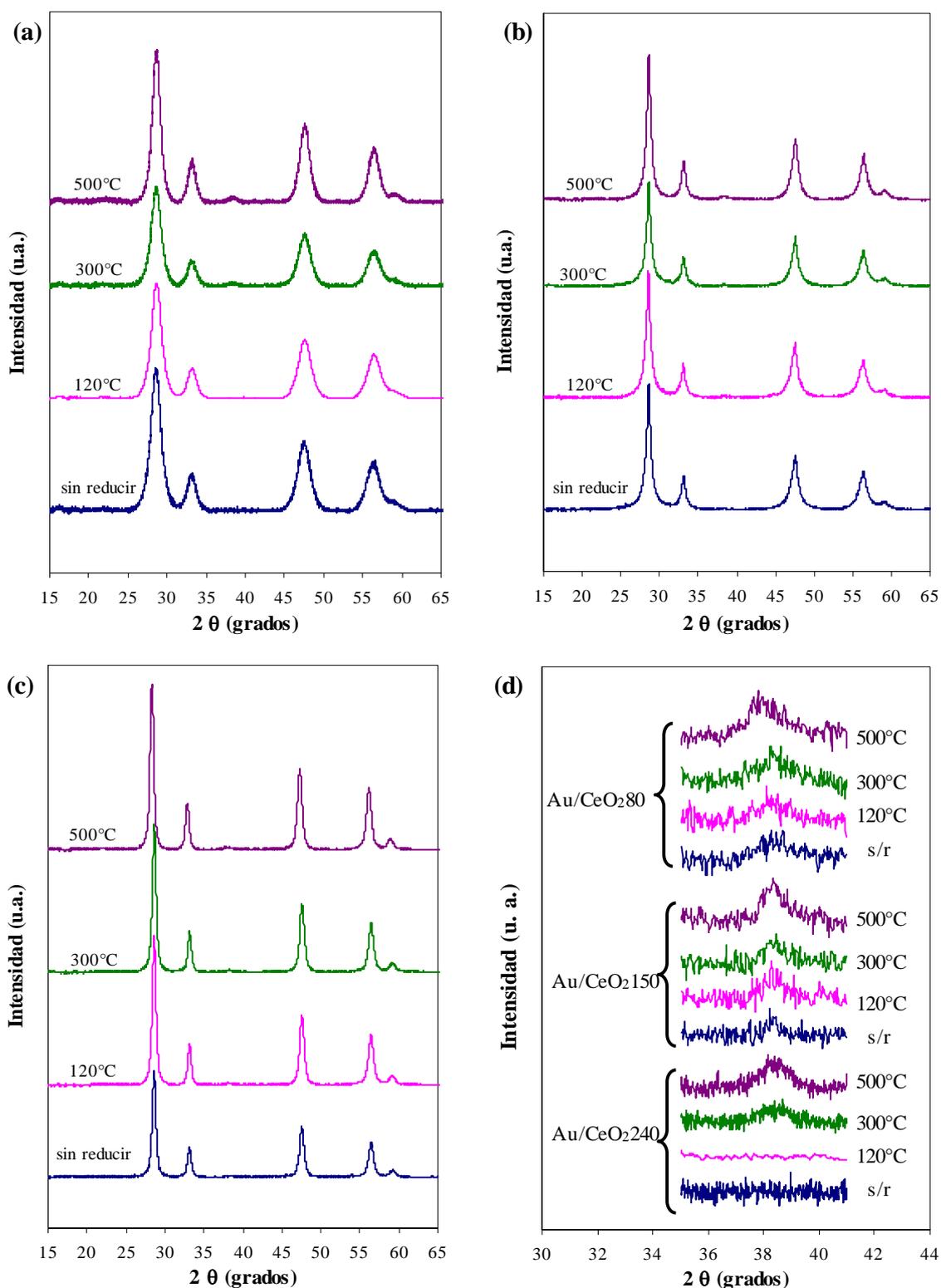
Las áreas BET de los catalizadores no difieren demasiado de las de los soportes correspondientes. Esto implica que las partículas formadas no obstruyen los poros del sólido.

**Tabla 3. 1.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.

Catalizador	Área BET soporte [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Área BET catalizador [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Au [% p/p]	Cl [ppm]
Au/CeO <sub>2</sub> 240	240	242	1.85	< 200
Au/CeO <sub>2</sub> 150	150	150	1.52	< 200
Au/CeO <sub>2</sub> 80	80	80	1.53	< 200

Después de la síntesis la ceria permanece en una estructura de tipo fluorita. Los pretratamientos **a**, **b**, **b'** y **b''** provocan la variación de la relación Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> del sólido, sin embargo la estructura se mantiene ya que la misma puede acomodar los defectos generados [10]. La aplicación de la ecuación de Scherrer al pico del plano (111) de la ceria permite calcular tamaños iniciales de los monocristales de 6, 11 y 17 nm para la CeO<sub>2</sub>240, CeO<sub>2</sub>150, CeO<sub>2</sub>80 respectivamente, estos valores no son modificados por la síntesis del catalizador. Los

tratamientos reductivos incrementan 8 nm y 13 nm el tamaño de los cristales de ceria de Au/CeO<sub>2</sub>240 y Au/CeO<sub>2</sub>150.



**Figura 3. 1.** Difractogramas de los catalizadores frescos y reducidos a distintas temperaturas. (a) Au/CeO<sub>2</sub>240, (b) Au/CeO<sub>2</sub>150, (c) Au/CeO<sub>2</sub>80, (d) plano (111) del oro.

La región de  $2\theta = 38.4^\circ$  corresponde a la transición del plano (111) del Au. Esta se hace visible cuando el tamaño de la partícula de oro supera los 5nm. En la Figura 3. 1. (d) se observa que el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240 sin reducir presenta partículas de tamaño inferior al valor mencionado ya que no se detectan picos de difracción atribuibles al oro. Esta situación se mantiene luego del pretratamiento **b**, pero para los tratamientos a mayores temperaturas de reducción (**b'** y **b''**) comienza a apreciarse un leve sinterizado de las partículas de oro. Por el contrario, los difractogramas de Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80 sin reducir presentan picos de difracción del oro relativamente anchos. A partir de la ecuación de Scherrer se estima un tamaño inicial de las partículas de alrededor de los 10 nm. Las reducciones en H<sub>2</sub> incrementan este tamaño ya que propician el sinterizado.

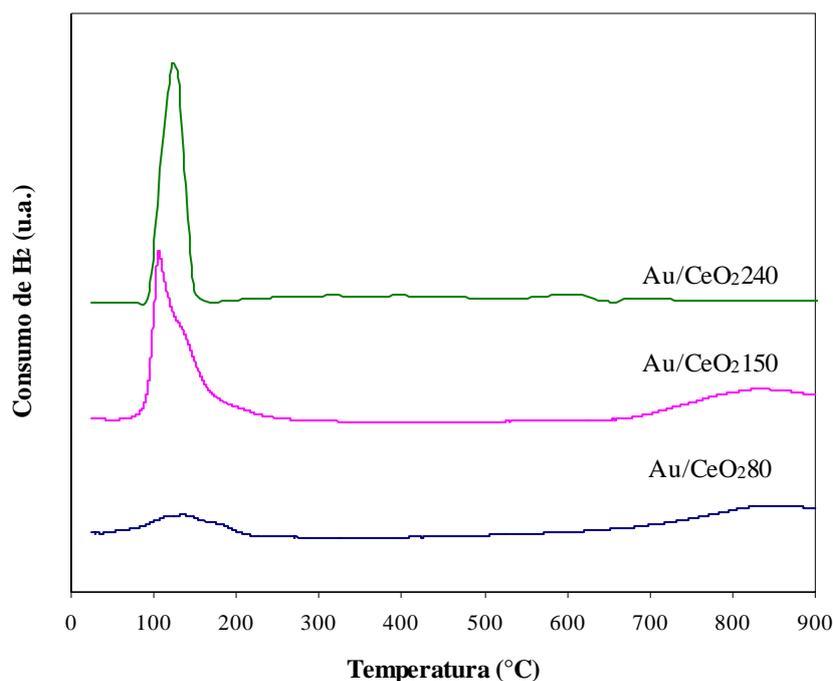


Figura 3. 2. Perfiles TPR de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.

Los perfiles TPR de los catalizadores muestran, al igual que los correspondientes soportes, dos grandes consumos. La presencia de partículas de un metal en interacción con el soporte produce el desplazamiento del consumo de baja temperatura a valores menores y el estrechamiento de los picos, como ha sido observado para los sistemas Pt/CeO<sub>2</sub> y Rh/CeO<sub>2</sub>

[11,12]. Este comportamiento ha sido reportado previamente para catalizadores de oro soportado en CeO<sub>2</sub> [13,14] y es atribuido a un debilitamiento de los enlaces Ce-O, producto de la cercanía del oro, que resulta en la reducción de las especies de oxígeno superficiales a menores temperaturas. Si para este primer pico se evalúa el cociente entre el consumo de H<sub>2</sub> del soporte con el correspondiente al catalizador, se observa que en todo los casos esta relación es mayor a uno. Por lo tanto, debe existir otro fenómeno que aporte a este consumo de hidrógeno. Yai *et al.* [15] consideraron que la activación del hidrógeno (H<sub>2</sub>) sobre el oro y el subsecuente *spillover* del hidrógeno atómico (H) reactivo sobre la superficie del catalizador contribuyen a este consumo. Una parte de este podría atribuirse a la reducción de las componentes oxídicas de las partículas de oro.

**Tabla 3. 2.** Resultados TPR.

Catalizador	Pico de consumo a baja temperatura	
	Relación consumo catalizador/soporte	Temperatura (°C)
Au/CeO <sub>2</sub> 240	1.39	121
Au/CeO <sub>2</sub> 150	2.83	120
Au/CeO <sub>2</sub> 80	2.99	137

Por otra parte la reducción del seno del soporte (segundo pico del TPR) sólo se ve afectada en el caso del catalizador de mayor área superficial. Esto podría deberse al pequeño tamaño de los granos del soporte cuya relación área superficial/volumen es muy alta. De esta forma una gran proporción de los iones oxígenos de la estructura se encuentran en los sitios de menor número de coordinación (aristas y esquinas). Estos oxígenos son lábiles y por lo tanto más fácilmente extraíbles que los oxígenos de la superficie (111) de la CeO<sub>2</sub> [16]. La presencia del oro favorece aún más la reducción de gran parte del soporte a menores temperaturas.

El efecto de la reducción sobre la superficie de los catalizadores fue estudiado mediante XPS. La región Ce 3d se descompone en 10 picos, agrupados en 5 dobletes:  $u_0-u'_0$ ,  $u_1-u'_1$ ,  $v_0-v'_0$ ,  $v_1-v'_1$  y  $v_2-v'_2$ . Los tres últimos corresponden al Ce<sup>4+</sup> siendo  $v_0-v'_0$  y  $v_2-v'_2$  picos intensos y  $v_1-v'_1$  satélites [17]. El doblete  $u_0-u'_0$  corresponde al Ce<sup>3+</sup>, y tiene un doblete *shake-down* ( $u_1-u'_1$ ). Esta multiplicidad de dobletes es atribuida por algunos autores a que el estado inicial de los iones Ce<sup>4+</sup> es en realidad una combinación de los estados Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup>. Otros postulan que esto se debe a una fuerte deslocalización de los electrones de la banda de valencia que resulta en una multiplicidad de estados [18]. El porcentaje de Ce<sup>3+</sup> (%Ce<sup>3+</sup>) fue calculado a partir de la deconvolución de los espectros obtenidos aplicando la siguiente expresión:

$$\%Ce^{3+} = \frac{A_{u_0-u'_0} + A_{u_1-u'_1}}{A_{u_0-u'_0} + A_{u_1-u'_1} + A_{v_0-v'_0} + A_{v_1-v'_1} + A_{v_2-v'_2}} \quad (3.1)$$

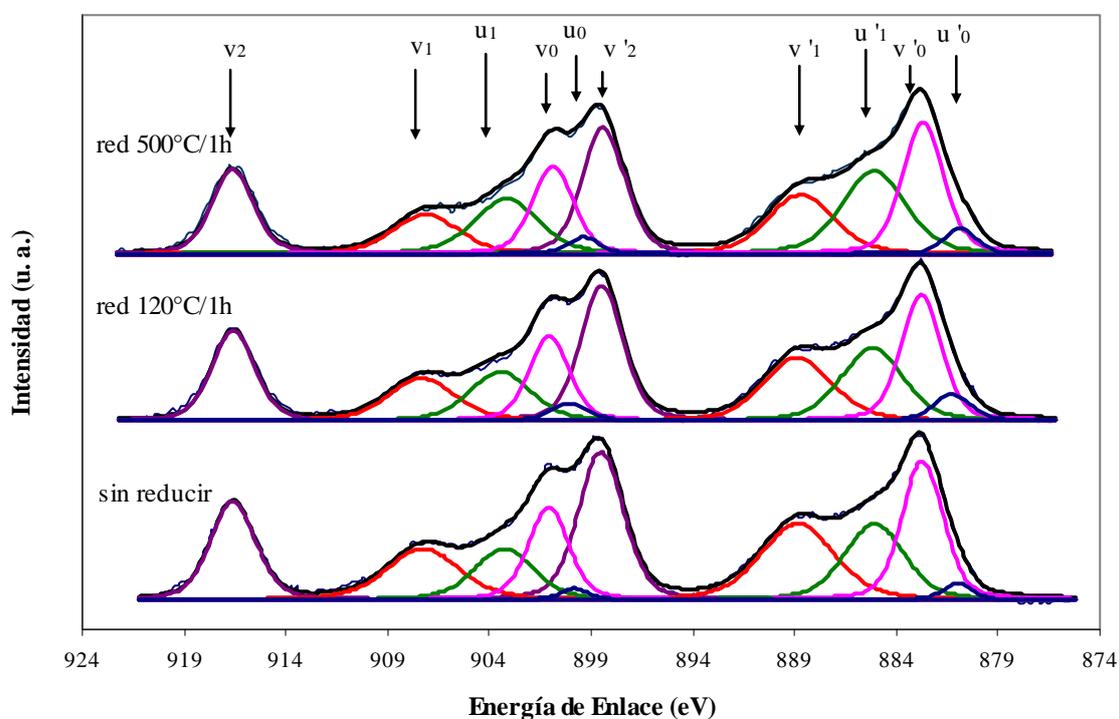


Figura 3. 3. Espectro XPS de Au/CeO<sub>2</sub>240. Región Ce 3d.

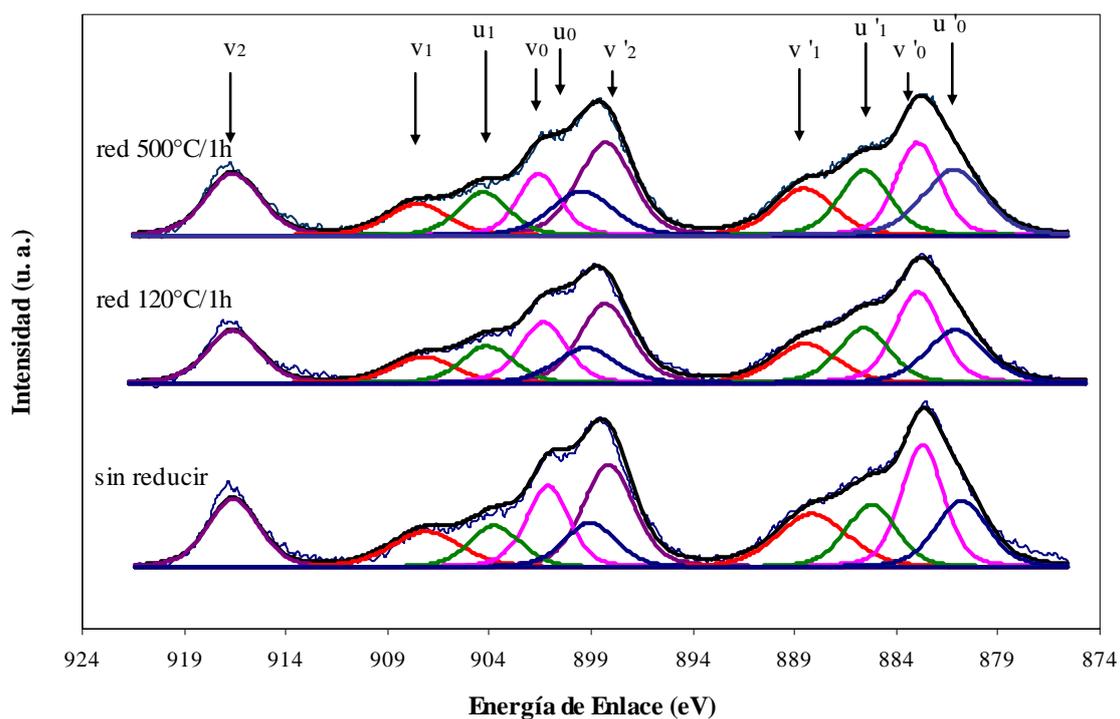


Figura 3. 4. Espectro XPS de Au/CeO<sub>2</sub>150. Región Ce 3d.

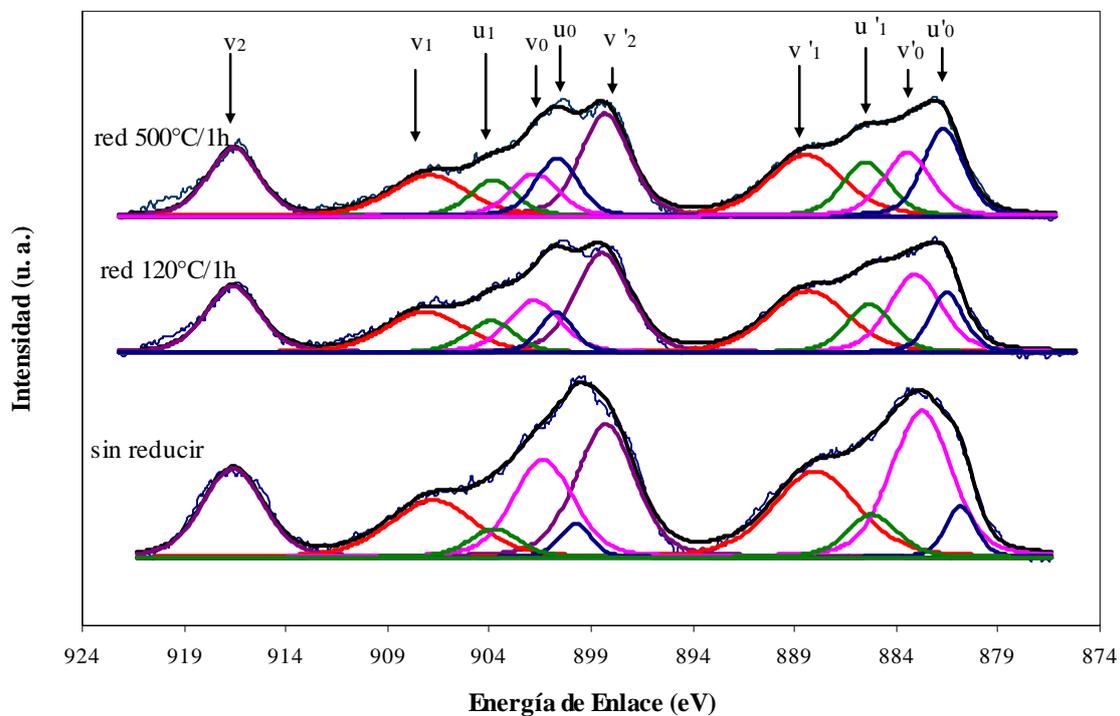


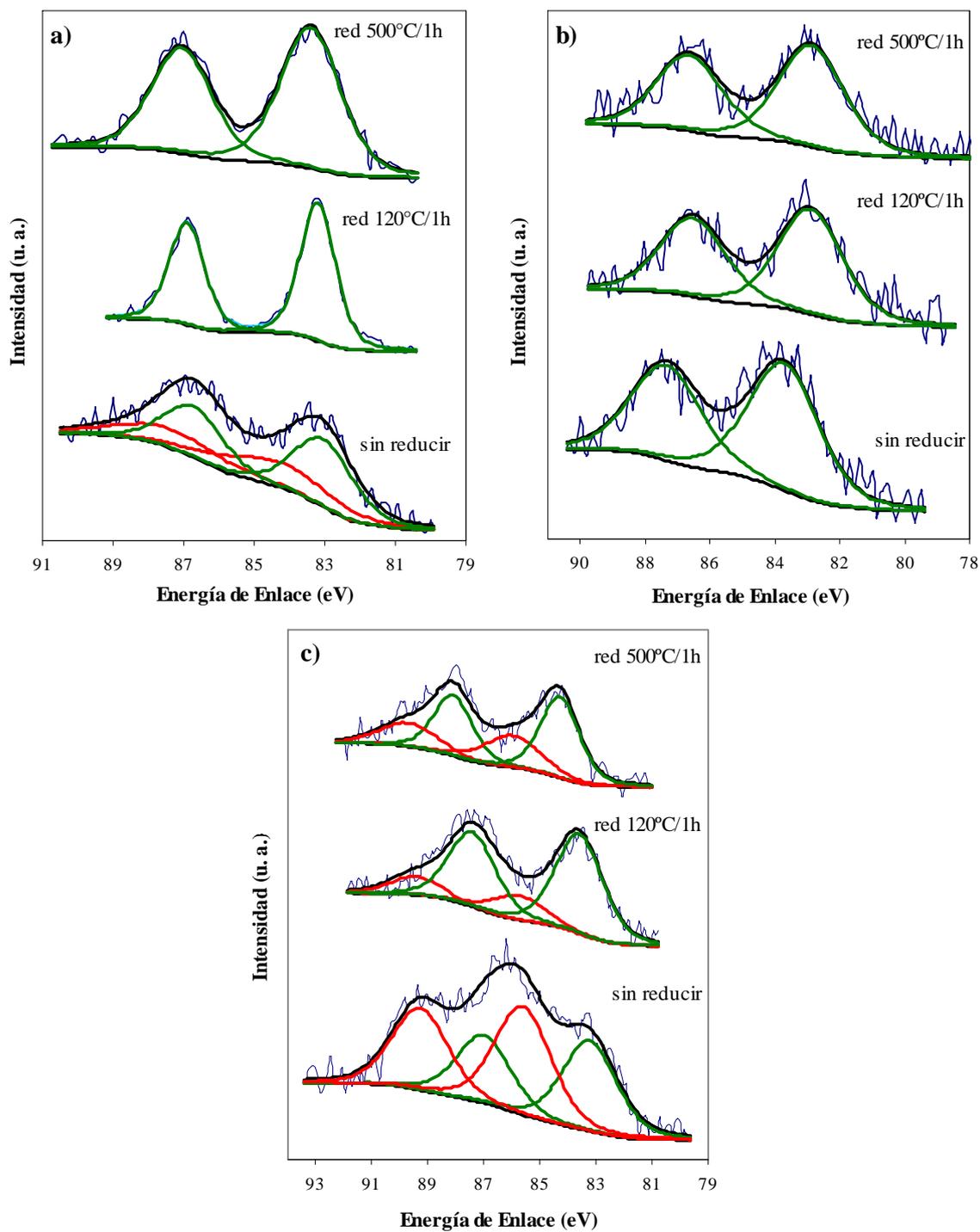
Figura 3. 5. Espectro XPS de Au/CeO<sub>2</sub>80. Región Ce 3d.

**Tabla 3. 3.** Efecto de la reducción sobre el porcentaje de Ce<sup>3+</sup>.

Catalizador	Tratamiento	%Ce <sup>3+</sup>
Au/CeO <sub>2</sub> 240	Sin reducir	21.9
	Reducción 120°C/1h	26.3
	Reducción 500°C/1h	29.4
Au/CeO <sub>2</sub> 150	Sin reducir	31.8
	Reducción 120°C/1h	35.3
	Reducción 500°C/1h	38.1
Au/CeO <sub>2</sub> 80	Sin reducir	13.3
	Reducción 120°C/1h	22.9
	Reducción 500°C/1h	32.3

La elección del pico  $v_2$  como referencia para corregir los corrimientos producidos por efecto de carga se basó en que los picos de C 1s y O 1s están compuestos por al menos dos contribuciones. Por otra parte, si se elige el pico de C 1s como energía de referencia, la deconvolución de los espectros de la región Au 4f muestra contribuciones que se presentan a muy bajas energías de enlace aún en los catalizadores sin reducir, esto carece de sentido químico. La corrección con el Ce 3d arroja energías de enlace que se corresponden con los valores reportados en la literatura para Au<sup>0</sup>.

La deconvolución de los espectros obtenidos para la región Au 4d se llevó a cabo teniendo en cuenta la posible aparición de tres estados de oxidación diferentes Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> y Au<sup>3+</sup> a 84, 84.6 y 85.9 eV respectivamente [19, 20,21].



**Figura 3. 6.** Espectros XPS de la región Au 4d (a) Au/CeO<sub>2</sub>240, (b) Au/CeO<sub>2</sub>150, y (c) Au/CeO<sub>2</sub>80.

El espectro deconvolucionado del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240 presenta, antes de la reducción, dos especies diferentes de Au: una componente metálica y otra de carga positiva.

La presencia de Au<sup>+</sup> en el catalizador fresco indicaría la formación de partículas del metal noble sobre las vacancias de oxígeno de la superficie de la CeO<sub>2</sub> [19]. Dicho componente desaparece con los tratamientos de reducción.

**Tabla 3. 4.** Efecto de la reducción sobre la región Au 4f de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)		Especie	Porcentaje atómico (%)	Au/Ce
	Au 4f <sub>7/2</sub>	Au 4f <sub>5/2</sub>			
Au/CeO <sub>2</sub> 240 sin reducir	84.2	87.9	Au <sup>+</sup>	42	n.d.
	83.0	86.7	Au <sup>0</sup>	58	
Au/CeO <sub>2</sub> 240 red. 120°C/1h	83.2	86.9	Au <sup>0</sup>	100	n.d.
Au/CeO <sub>2</sub> 240 red. 500°C/1h	83.4	87.1	Au <sup>0</sup>	100	n.d.
Au/CeO <sub>2</sub> 150 Sin reducir	83.7	87.4	Au <sup>0</sup>	100	0.23
Au/CeO <sub>2</sub> 150 red. 120°C/1h	82.9	86.6	Au <sup>0</sup>	100	0.20
Au/CeO <sub>2</sub> 150 red. 500°C/1h	82.9	86.6	Au <sup>0</sup>	100	0.18
Au/CeO <sub>2</sub> 80 sin reducir	85.6	89.3	Au <sup>3+</sup>	45	0.59
	83.2	86.9	Au <sup>0</sup>	55	
Au/CeO <sub>2</sub> 80 red. 120°C/1h	85.7	89.4	Au <sup>3+</sup>	21	0.32
	83.6	87.3	Au <sup>0</sup>	79	
Au/CeO <sub>2</sub> 80 red. 500°C/1h	85.2	88.9	Au <sup>3+</sup>	36	0.26
	83.6	87.3	Au <sup>0</sup>	64	

Por su parte, las partículas de oro depositadas sobre CeO<sub>2</sub>150 se encuentran en estado metálico aún antes de la reducción. Los dobletes de las muestras reducidas están desplazados hacia energías de enlace menores al Au<sup>0</sup>. Considerando que el tamaño de partícula estimado a

partir de los difractogramas de la muestra sin reducir es aproximadamente de 10 nm, se descarta la posibilidad de que este desplazamiento esté relacionado con la presencia de partículas de talla inferior a los 2 nm. En cristales tan pequeños la energía de enlace se desplaza hacia valores menores debido al efecto dominante de los átomos de menor número de coordinación [22]. Por lo tanto el desplazamiento podría deberse a arreglos estructurales especiales de las partículas.

Las partículas de oro del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>80 fresco presentan Au<sup>0</sup> y Au<sup>3+</sup>. Si bien la componente oxídica disminuye con el tratamiento en H<sub>2</sub> a 120°C vuelve a crecer con la reducción a 500°C. Esto puede relacionarse con el desplazamiento que se observa en el difractograma de la muestra reducida a 500°C (Figura 3. 1). Ambos fenómenos podrían deberse a la sustitución de Ce<sup>4+</sup> por Au<sup>3+</sup> en la red cristalina de la ceria. Esta sustitución alteraría los parámetros de la celda unitaria de la ceria, ya que el radio iónico del Au<sup>3+</sup> es de 0.085 nm y el del Ce<sup>4+</sup> de 0.087 nm [23], sin romper la estructura de la fluorita. De esta forma se mantiene el difractograma característico de este tipo de estructura desplazado hacia valores de 2θ menores. El efecto sobre el espectro XPS es un desplazamiento hacia energías de enlace menores consecuencia de la formación de vacancias en la cercanía de la partícula, que resultaría en el debilitamiento del potencial positivo alrededor del Au<sup>3+</sup> [24].

A partir de los resultados XPS se puede confirmar el sinterizado de las partículas de oro por efecto de las reducciones puesto en evidencia en los XRD. Para ello se calculó la relación Au/Ce a partir de los resultados XPS (ver Tabla 3. 4).

La determinación de la talla de partícula a partir de la microscopía TEM se ve dificultada por el poco contraste existente entre el soporte y las partículas. Solo pudieron identificarse partículas de oro en el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>80, siendo insuficientes para la elaboración de una distribución de tamaños.

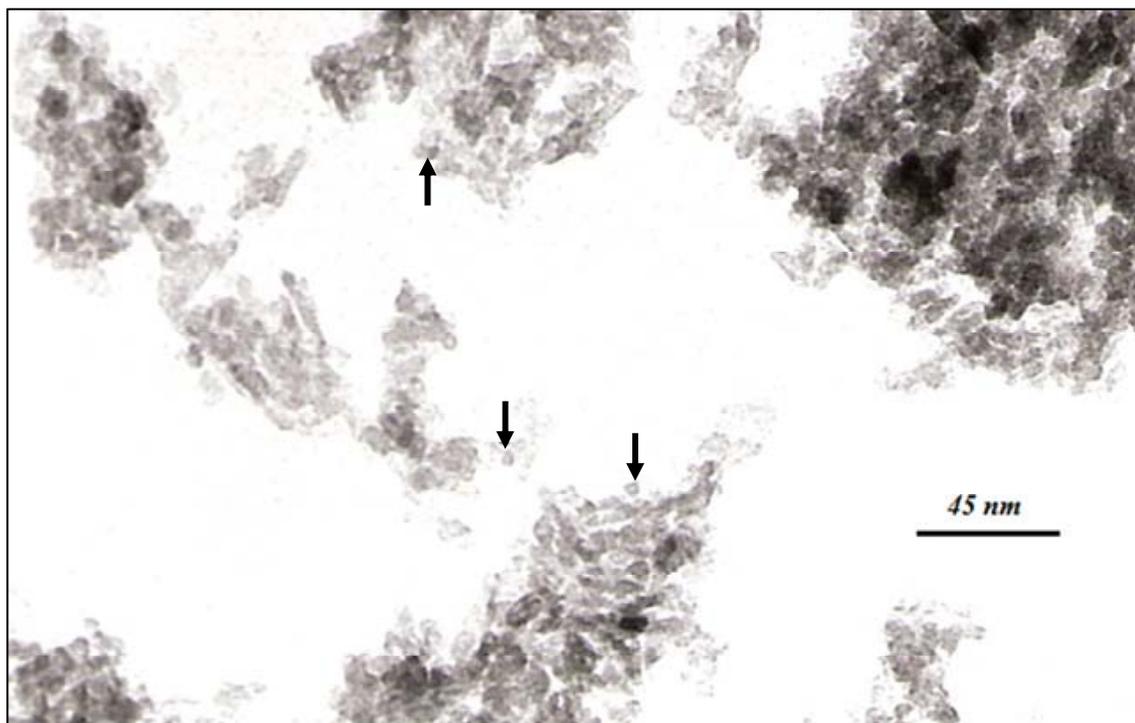


Figura 3. 7. Micrografía TEM de Au/CeO<sub>2</sub>80.

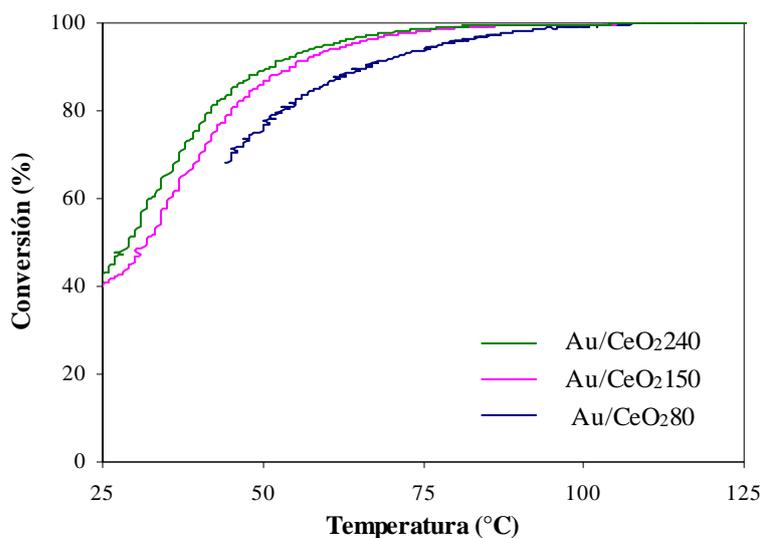


Figura 3. 8. Oxidación de CO sobre catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.

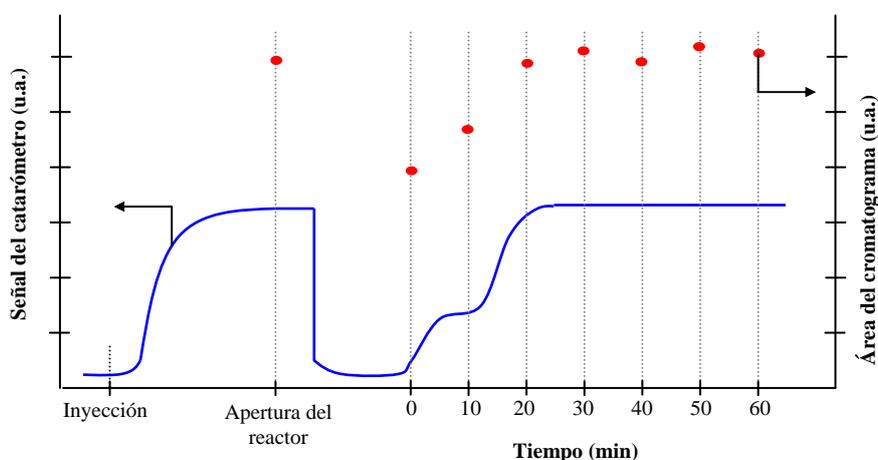
La oxidación de monóxido de carbono presenta patrones similares para las tres muestras. Considerando la actividad alcanzada en todos los casos, se puede establecer que las partículas de los catalizadores se encuentran dentro del rango nanométrico. La muestra Au/CeO<sub>2</sub>240 es más activa debido a que presenta una carga metálica ligeramente superior y principalmente a que su talla de partícula es menor. Las muestras Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80

tienen cargas metálicas similares por lo que la diferencia en actividades demuestra una naturaleza morfológica muy distinta, confirmando así lo concluido a partir de los resultados XPS y XRD.

### 3. 3. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa

#### a) Aspectos generales.

La hidrogenación de crotonaldehído sobre los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> y los soportes presentó aspectos comunes que gobernaron la distribución de productos de la reacción. En los tres casos la reacción pasó por tres etapas que se explicarán antes de proceder a la reacción en si. La primera caracterizada por la fuerte adsorción del sustrato y los productos de reacción sobre la superficie del catalizador, luego una etapa de desactivación del catalizador y finalmente un estado estacionario de baja conversión.



**Figura 3. 9.** Señal del catarómetro y área total del cromatograma durante una experiencia típica.

La primera fase de la reacción (período de estabilización) se puso en evidencia por la señal del catarómetro ubicado a la salida del reactor. En una experiencia típica el crotonaldehído se inyecta al sistema provocando un aumento en la señal del catarómetro (Ver Figura 3. 9) debido al cambio en la conductividad de la mezcla gaseosa producido por el flujo del crotonaldehído. Una vez que la misma se estabiliza en un valor máximo, se procede a la

apertura del reactor. El efecto inmediato de esta acción es la caída de la señal debido a la circulación del hidrógeno, libre de crotonaldehído, contenido en el reactor y a la adsorción del crotonaldehído por el catalizador. En experiencias realizadas en el mismo dispositivo experimental, utilizando catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> [25] y Pt/CeO<sub>2</sub> [2], se observó una fase de corta duración durante la cual la señal del catarómetro permaneció a un nivel bajo, para luego recuperar rápidamente su valor máximo. Sin embargo, en el caso de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> la duración de este período fue significativamente mayor, aproximadamente 20, 15 y 10 minutos para los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>240, Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80 respectivamente. Esto permite establecer que la duración de este período es proporcional al área del catalizador.

Otra evidencia de este fenómeno de adsorción surgió del análisis de las áreas totales de los cromatogramas. Las mismas tienen un valor máximo que se alcanza antes de la apertura del reactor. La adsorción del crotonaldehído por parte del catalizador produce una caída de dicha área. Considerando que este parámetro es proporcional a la concentración de las distintas especies, una disminución del mismo implica una concentración menor del reactivo y los productos. Al igual que la señal del catarómetro, una vez iniciada la desorción y la estabilización del sistema, las áreas cromatográficas crecen hasta alcanzar el valor máximo correspondiente al cierre de los balances de masa.

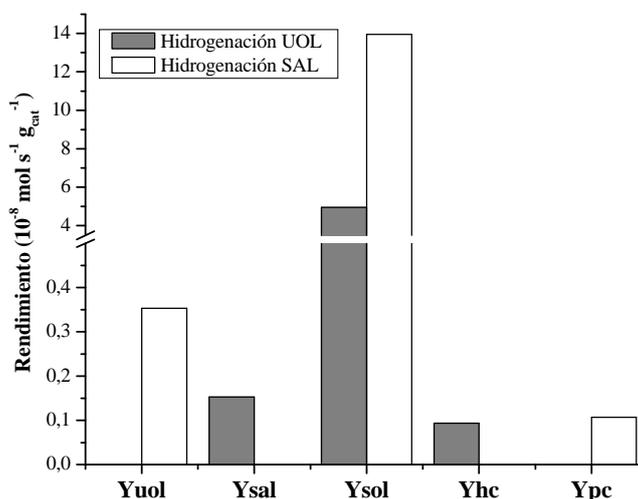
Posteriormente comienza un período de desactivación donde los productos principales son los alcoholes crofílico y butanol (productos primarios de la hidrogenación) e importantes proporciones de etanol. En esta etapa también se identificaron hidrocarburos (butano, isobutano, butenos y butadienos).

Finalmente el sistema alcanza un estado estacionario de baja conversión. Los productos de esta fase fueron, además de los clásicos de la hidrogenación de crotonaldehído, el 2,4,6-octatrienal en sus distintas conformaciones cis y trans y algunos productos de la

hidrogenación de los mismos. A estas especies se las denomina de aquí en adelante productos de condensación (PC).

### ***b) Hidrogenación de butanal y alcohol crotilico en fase gaseosa***

La detección de los hidrocarburos, el etanol y los productos de condensación hicieron necesaria una mayor comprensión del esquema de reacción presentado en la Figura 1. 6. Para ello se llevó a cabo la reducción de los productos parcialmente hidrogenados sobre el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240 previamente reducido a 120°C/1h.



**Figura 3. 10.** Hidrogenación de butanal y alcohol crotilico. Rendimiento hacia los distintos productos (140 min).

Durante el período de estabilización, la hidrogenación de alcohol crotilico dio como principal producto etanol. A los 20 minutos el análisis de los efluentes del reactor reveló un 72% de etanol, además de un 22% de hidrocarburos y un 6% de butanol. Considerando que no se alcanzó el balance de masa correspondiente a este tiempo, no fue posible calcular valores de actividad y rendimiento, por eso solo se reportaron selectividades. Una vez que la reacción alcanzó la etapa estacionaria, el producto preponderante fue el butanol (ver Figura 3. 10). En ninguna etapa del estudio se detectó la presencia de productos de condensación.

La distribución de productos obtenida durante la hidrogenación del butanal fue dominada, en todas las fases de la reacción, por el butanol. Este fue el único producto presente en la etapa inicial y la selectividad hacia el mismo se vio levemente disminuida por la aparición de alcohol crofílico y 2-etil-2-hexenal. Este último es un producto de condensación originado a partir del butanal.

Las conclusiones más evidentes de estos dos ensayos fueron: (i) los productos de condensación se generan a partir de aldehídos, en este caso el butanal y el crotonaldehído, y (ii) para la formación de etanol es condición necesaria la presencia de un doble enlace C=C en la molécula reaccionante.

### ***c) Hidrogenación de crotonaldehído sobre CeO<sub>2</sub>240, CeO<sub>2</sub>150 y CeO<sub>2</sub>80 en fase gaseosa***

En ciertas reacciones tales como la deshidratación y la deshidrogenación de 2-propanol [26] o la oxidación de amoníaco [27], la ceria no requiere de la presencia de partículas metálicas para presentar actividad. Este punto motivó el estudio de su posible contribución a la actividad del catalizador. Para ello se llevó a cabo la hidrogenación de crotonaldehído sobre las tres cerias utilizadas como soportes. La actividad de los soportes atravesó las mismas tres etapas que los correspondientes catalizadores. En todos los casos se observó un período de adsorción que, al igual que sobre los catalizadores, fue de una duración mayor a mayor área superficial.

Cabe destacar que la conversión alcanzada en todos los casos no superó el 10% y que pasados los 20 minutos en flujo el sólido perdió toda actividad. El producto mayoritario fue el alcohol crofílico (82% sobre CeO<sub>2</sub>240), seguido por los productos de condensación y proporciones menores de butanal y butanol.

Por lo tanto, de esta experiencia se concluyó que (i) el soporte es responsable del fenómeno de adsorción al inicio de la reacción, (ii) que la duración de esta etapa tiene

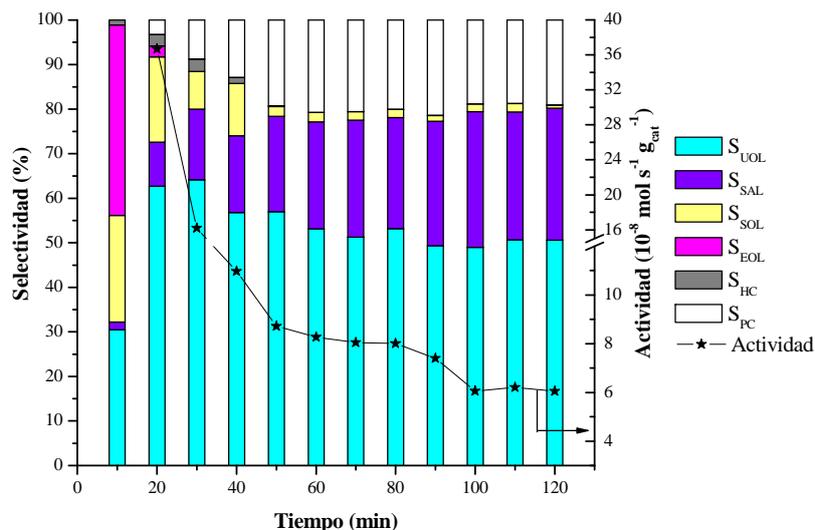
---

estrecha relación con el área superficial del sólido y (iii) que los productos de condensación se forman sobre el soporte.

***d) Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>240, Au/CeO<sub>2</sub>150, Au/CeO<sub>2</sub>80 reducidos a 120°C/1h (pre-tratamiento a).***

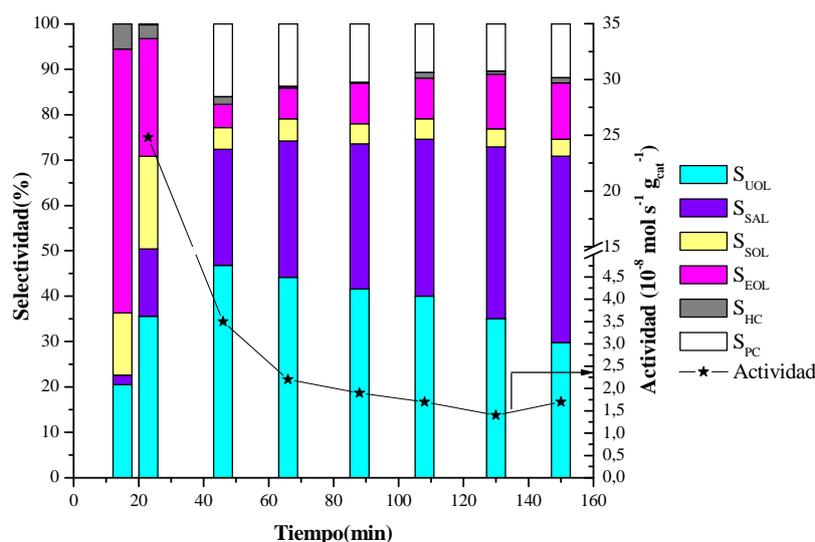
Como ya fuera mencionado, la hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>240 atraviesa un período de fuerte adsorción de las especies químicas cuya duración supera los 20 min. Si bien la ausencia de un balance de masa entre la entrada y la salida del reactor impidió el cálculo de la conversión, sí se calcularon los valores de selectividad correspondientes a este período (Ver tiempos menores a 20 min en la Figura 3. 11). Así se comprobó que durante esta etapa el etanol es el producto dominante con un 43%, seguido por un 30% de alcohol crofílico y un 24% del butanol. Por este motivo se puede asegurar que durante esta primera fase el catalizador tiende a favorecer la hidrogenación del grupo carbonilo. Solo pequeñas trazas de butanal e hidrocarburos fueron detectadas.

Una vez iniciado el período de desactivación del catalizador, la producción de etanol cayó fuertemente hasta hacerse despreciable durante la fase estacionaria. El UOL alcanzó su máxima selectividad, valor que decreció ligeramente al mismo tiempo que comenzaron a generarse los PC y aumenta la selectividad a SAL. Por su parte, la selectividad a SOL tuvo su punto máximo durante la etapa inicial y luego decreció hasta valores que rondan el 2%.

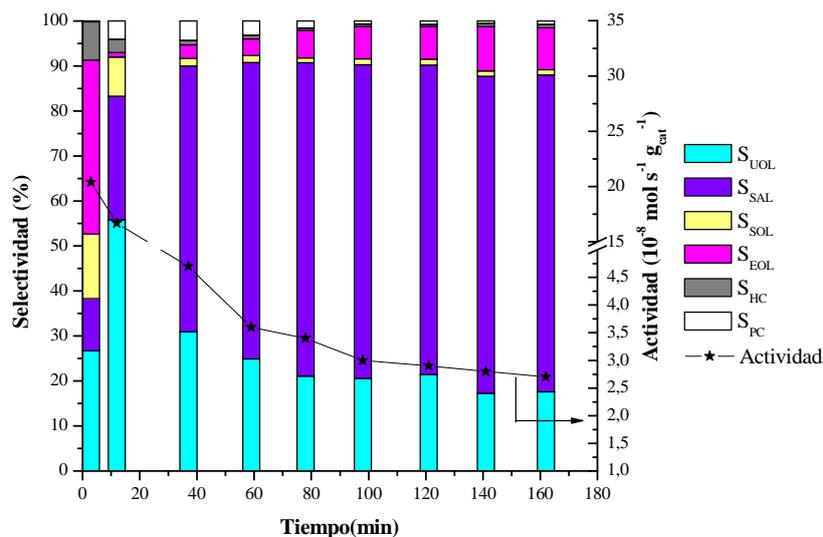


**Figura 3. 11.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>240 (pretratamiento a). Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

La importante proporción de PC en los productos de reacción motivó el ensayo de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80. La elección de soportes de menores áreas superficiales tuvo como propósito principal reducir la cantidad de sitios disponibles para la generación de los mismos. Los resultados obtenidos sobre Au/CeO<sub>2</sub>150 (Figura 3. 12) y Au/CeO<sub>2</sub>80 (Figura 3. 13) demostraron que tal objetivo fue alcanzado.



**Figura 3. 12.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>150 (pretratamiento a). Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.



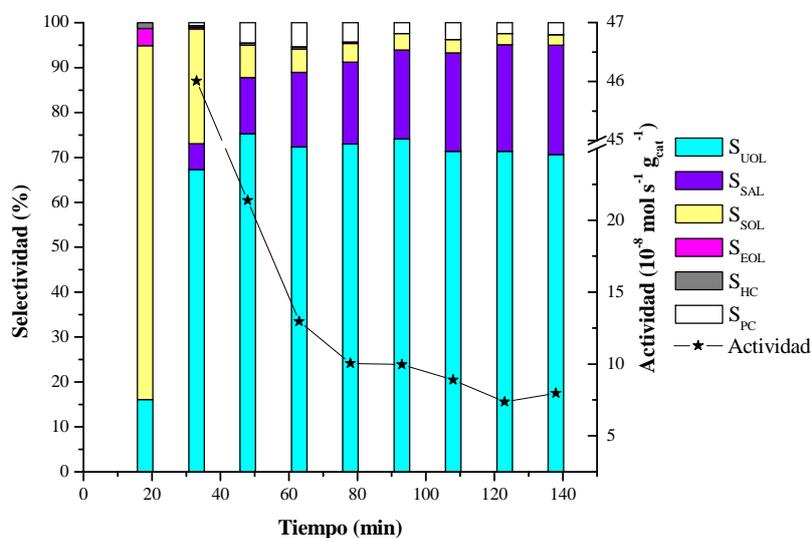
**Figura 3. 13.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>80 (pretratamiento a). Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

En lo que respecta a la distribución de los productos principales el efecto obtenido fue negativo. En los tres casos estudiados la selectividad hacia el UOL encontró su valor máximo durante la etapa de desactivación del catalizador para luego decrecer a medida que transcurre el tiempo en reacción. Esta caída de selectividad es más pronunciada para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>80. La selectividad a UOL decreció con el área superficial del catalizador. Por ejemplo, a los 110 min de reacción se alcanzó un 49%, 35% y 20% para Au/CeO<sub>2</sub>240, Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80 respectivamente.

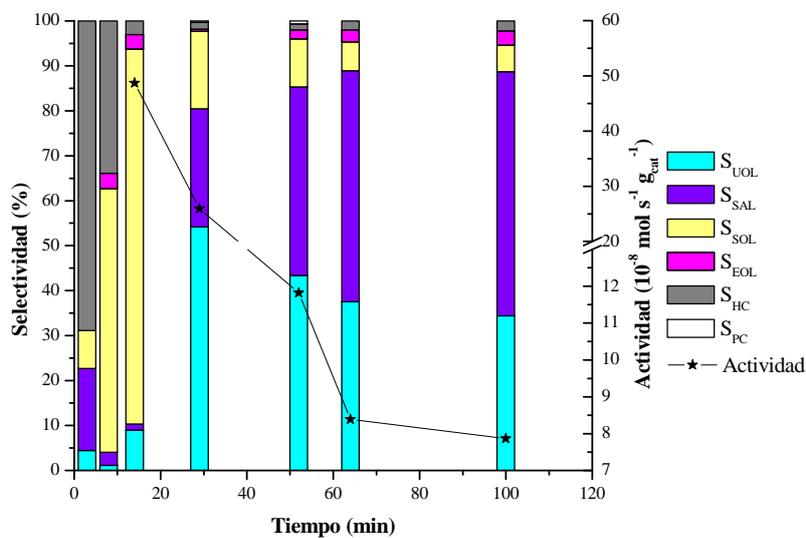
**e) Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>240, Au/CeO<sub>2</sub>150, Au/CeO<sub>2</sub>80 precalcínados a 300°C/1h y reducidos a 120°C/1h (pre-tratamiento b).**

Los resultados obtenidos demostraron que el pre-tratamiento **b** no produjo modificaciones en la evolución de la actividad del catalizador con el tiempo. Las etapas de adsorción de reactivo y productos sobre la superficie catalítica, la desactivación del catalizador y el estado estacionario final fueron identificados. La duración del período de adsorción no se vio alterada y la desactivación del catalizador no pudo ser evitada. No

obstante, se observó una desactivación del catalizador menos marcada, que condujo a un incremento en la actividad del catalizador durante el estado estacionario.



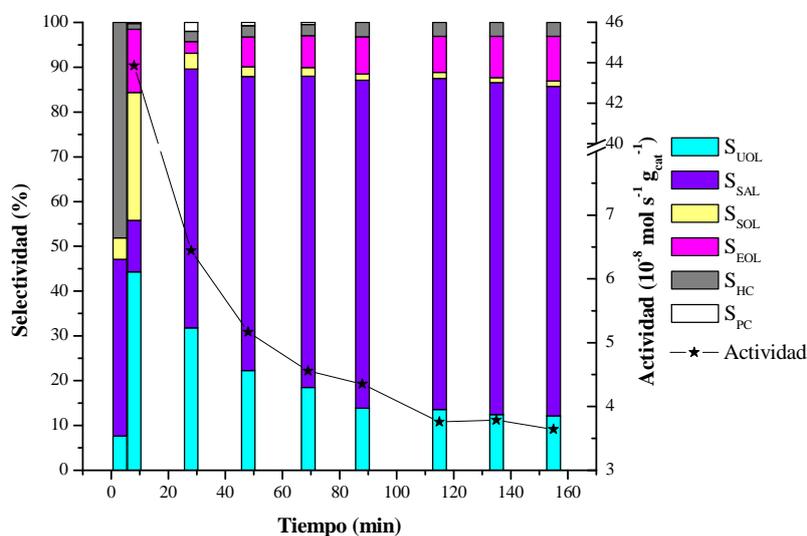
**Figura 3. 14.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>240 (pre-tratamiento b). Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.



**Figura 3. 15.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>150 (pre-tratamiento b). Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

Respecto a la distribución de productos, el efecto obtenido fue más notorio a mayor superficie del catalizador. En el caso de Au/CeO<sub>2</sub>240 (Figura 3. 14) la selectividad hacia alcohol crofílico creció a expensas de la correspondiente a los productos de condensación.

Esta mejora en la selectividad a UOL se observó en menor medida sobre el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>150 (Figura 3. 15) y desapareció para Au/CeO<sub>2</sub>80 (Figura 3. 16). Sin embargo, sobre estos dos catalizadores la generación de PC fue eliminada por el pre-tratamiento **b**. La distribución de productos obtenida durante la etapa de adsorción demostró que la superficie catalítica fue modificada por el pre-tratamiento oxidativo. El mismo provocó la disminución de la producción de etanol que se correspondió con un incremento en la selectividad a butanol e hidrocarburos.

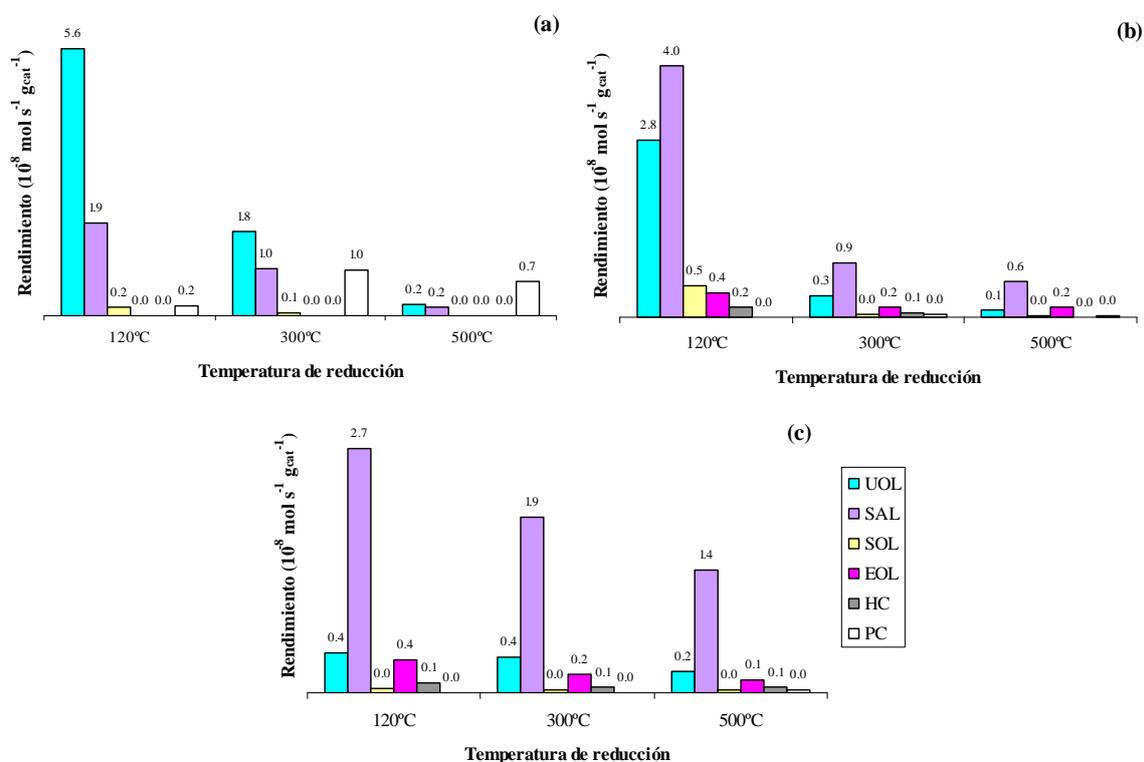


**Figura 3. 16.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>80 (pre-tratamiento **b**). Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

### *f) Efecto de los pretratamientos b, b' y b''*

Considerando que existe muy poca información en la literatura acerca de la SMSI en catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> se decidió realizar un estudio de la influencia de la temperatura de reducción sobre la performance de los catalizadores. Con esto se buscó modificar la superficie del soporte a partir del aumento en el número de sitios reducidos y/o lograr una mayor interacción soporte/partícula. Para ello los catalizadores pre-tratados en aire se

redujeron a 120°C, 300°C y 500°C. La elección de este pre-tratamiento se debió a que las muestras así tratadas fueron las que mejor selectividad a UOL presentaron.



**Figura 3. 17:** Hidrogenación de crotonaldehído sobre (a) Au/CeO<sub>2</sub>240, (b) Au/CeO<sub>2</sub>150 y (c) Au/CeO<sub>2</sub>80. Efecto de la temperatura de reducción sobre los distintos rendimientos.

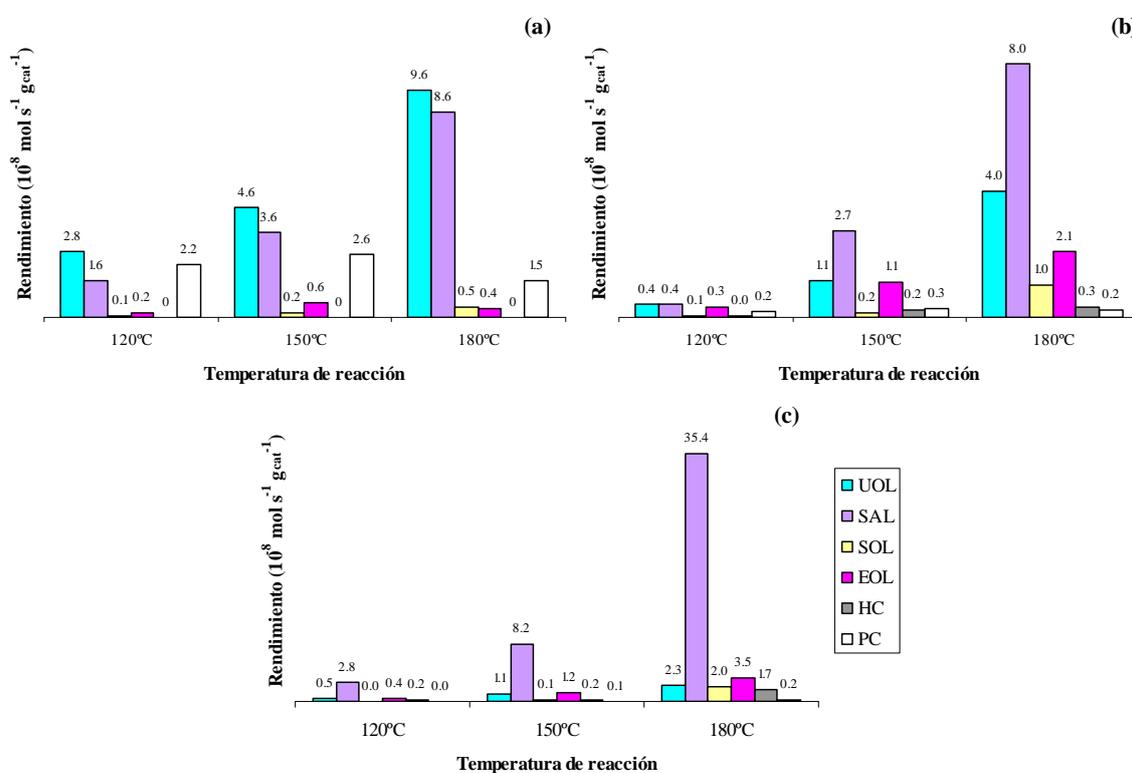
Uno de los efectos más notorios fue la pérdida de actividad de los catalizadores al aumentar la temperatura de reducción. Dicha caída fue más marcada para Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>240. Luego de una reducción a 500°C la actividad de las muestras alcanzó solo el 11-13% de la obtenida para las reducidas a 120°C, en tanto que para Au/CeO<sub>2</sub>80 la actividad se redujo a la mitad (Ver Figura 3. 17). Por otra parte, es importante mencionar que no hubo período de desactivación cuando los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>150 y Au/CeO<sub>2</sub>80 se redujeron a 500°C. En estos casos la actividad permaneció prácticamente invariable a lo largo del tiempo de reacción.

El rendimiento hacia el alcohol crofílico sobre el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>80 no sufrió importantes variaciones pese a la caída en la actividad del catalizador con la temperatura de reducción creciente. El rendimiento correspondiente a la menor temperatura de reducción fue

0.44 x 10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, en tanto que para la reducción a 500°C fue 0.23 x 10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

El origen de la disminución en la actividad catalítica de esta muestra fue la caída en la contribución correspondiente al butanal. Por el contrario, para los otros dos catalizadores el rendimiento de la reacción hacia el UOL disminuyó en forma más pronunciada que los rendimientos hacia los demás productos. Es remarcable el caso del catalizador de mayor área superficial donde la temperatura de reducción creciente favoreció la formación de PC.

**g) Efecto de la temperatura de reacción.**



**Figura 3. 18.** Efecto de la temperatura de reacción. Rendimiento hacia los distintos productos.

El incremento en la temperatura de reacción beneficia el rendimiento hacia el UOL, SAL y, en menor medida, SOL (Ver Figura 3. 18). Por otra parte se ve desfavorecida la formación de PC.

Las energías de activación de la hidrogenación de los enlaces C=O y C=C, calculadas a través de la ecuación de Arrhenius, se muestran en la Tabla 3. 5. Los valores obtenidos no muestran una tendencia relacionada con el área superficial del catalizador.

**Tabla 3. 5.** Energías de activación de la hidrogenación de los enlaces carbonílico y olefínico

Catalizador	Energía de Activación (kJ mol <sup>-1</sup> )	
	C=O	C=C
Au/CeO <sub>2</sub> 240	30.9	42.5
Au/CeO <sub>2</sub> 150	59.4	73.6
Au/CeO <sub>2</sub> 80	31.3	35.0

### 3. 3. 3. Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida

#### a) Aspectos generales

Los tres catalizadores preparados fueron evaluados en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida. En los tres casos se observó un período de inducción que podría deberse a la adsorción de los productos sobre el catalizador o a una demora en la difusión del sustrato hacia el catalizador. Luego se alcanzaron conversiones entre el 55 y el 70%.

Para descartar la transferencia de hidrógeno reactivo desde el solvente se llevó a cabo un estudio en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) no observándose reacción alguna. De aquí se deduce que el H<sub>2</sub> que proviene de la fase gas es el responsable de la reducción de la molécula de crotonaldehído.

El análisis de alícuotas a tiempos determinados permitió la identificación de UOL, SAL, SOL y propanol. Si bien la formación de acetales y hemiacetales podría ser esperada considerando que el solvente utilizado es un alcohol, los mismos no fueron detectados.

---

Para determinar el origen del propanol se llevó a cabo una experiencia en las mismas condiciones que la hidrogenación sin colocar crotonaldehído dentro del reactor. El resultado de esto fue la aparición de propanol, por lo que queda claramente establecido que este compuesto no es un producto secundario de la hidrogenación de crotonaldehído. Por lo tanto, el mismo no fue considerado en el cálculo de las selectividades.

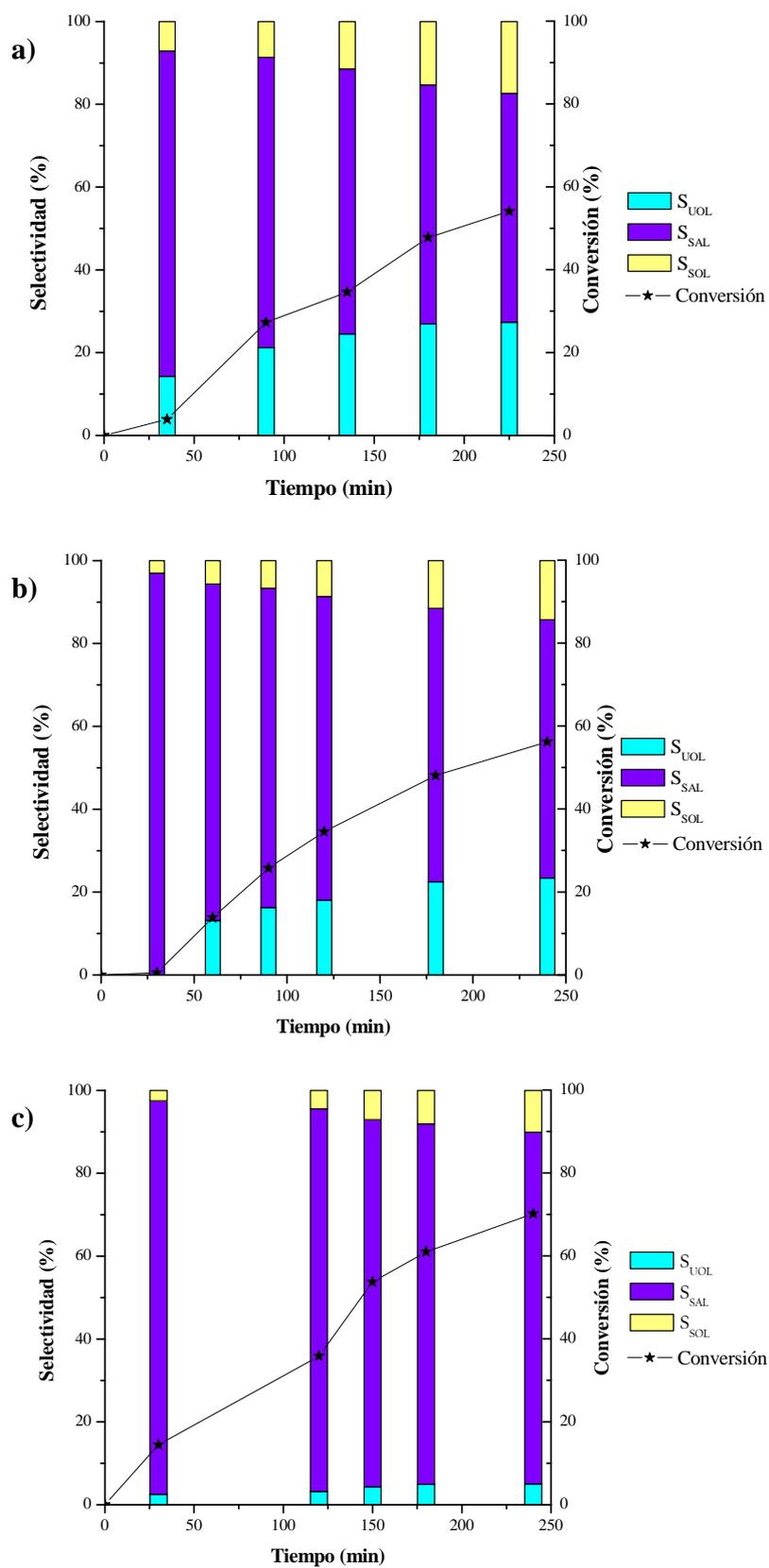
***b) Hidrogenación de crotonaldehído sobre CeO<sub>2</sub>240 en fase líquida***

Para determinar el origen del propanol y la posible contribución del soporte a la actividad final del catalizador se evaluó la CeO<sub>2</sub>240 en reacción. Luego de 24 horas de reacción se detectaron pequeñas cantidades de propanol. Por lo tanto este se formaría sobre el soporte. Teniendo en cuenta que la cantidad detectada cuando se evaluaron los catalizadores fue mayor podría postularse que esta reacción es promovida por la presencia de oro sobre la ceria.

La capacidad de hidrogenante de los sitios redox de la ceria ha sido reportada previamente [26]. La formación de acetona a partir del isopropanol sería una evidencia de la actividad de la ceria para deshidratar el alcohol, esto es plausible sobre los sitios básicos de la CeO<sub>2</sub>. La ausencia de acetona entre los productos demuestra que la actividad de estos sitios bajo las condiciones de reacción es despreciable.

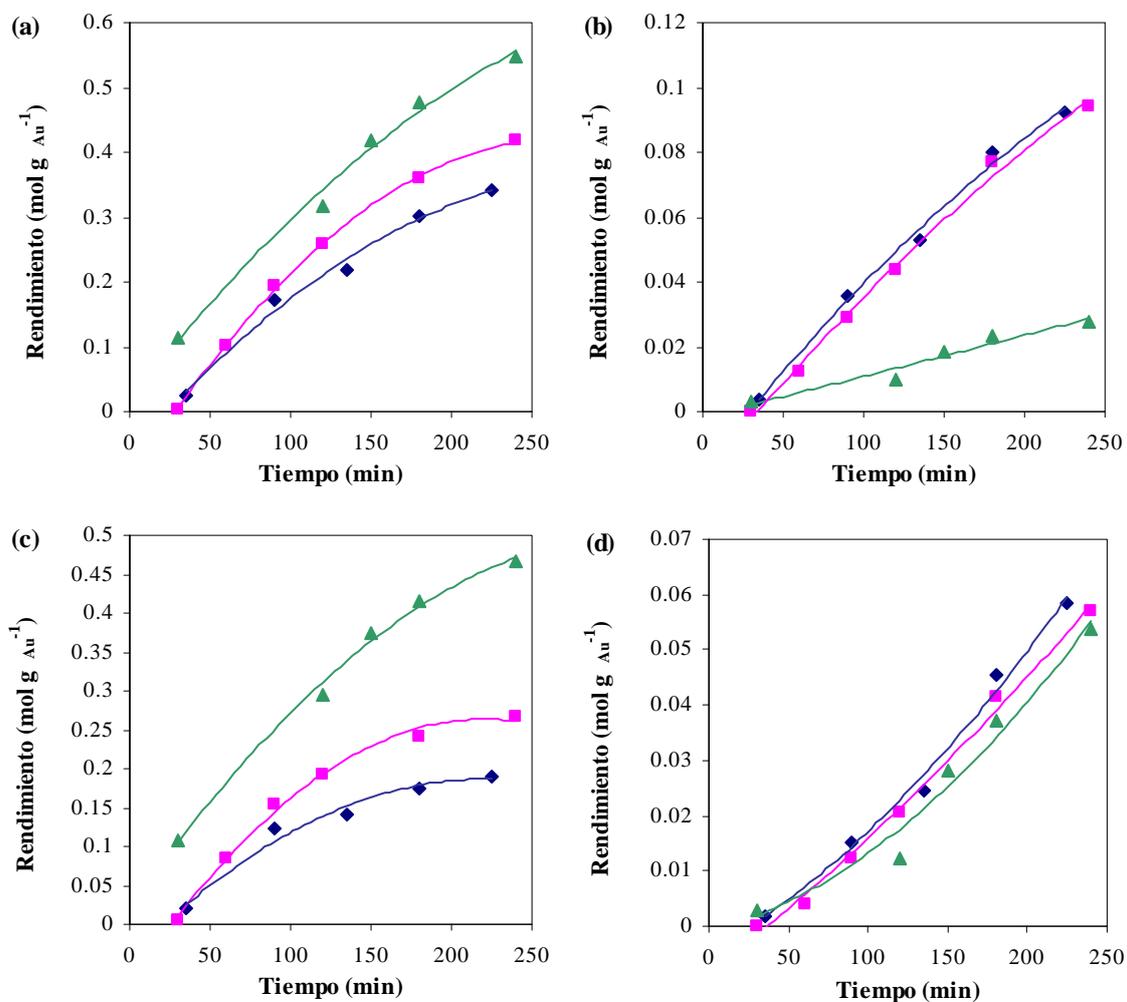
***c) Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/CeO<sub>2</sub>240, Au/CeO<sub>2</sub>150, Au/CeO<sub>2</sub>80***

Los perfiles de conversión obtenidos para las diferentes muestras presentaron una tendencia creciente en el tiempo. Si bien la actividad es similar para los tres casos se observa que la misma es levemente mayor a menor área superficial.



**Figura 3. 19.** Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre (a) Au/CeO<sub>2</sub>240, (b) Au/CeO<sub>2</sub>150 y (c) Au/CeO<sub>2</sub>80. Evolución de la conversión y las selectividades en el tiempo.

La selectividad a SAL fue siempre dominante, aún cuando decayó en el tiempo. La selectividad a UOL fue creciente en el tiempo, alcanzando valores máximos que respetan el siguiente orden Au/CeO<sub>2</sub>80 < Au/CeO<sub>2</sub>150 < Au/CeO<sub>2</sub>240. La selectividad a SOL presentó un comportamiento similar al descrito para la correspondiente a UOL.



**Figura 3. 20.** Rendimiento (a) total, (b) a UOL, (c) a SAL y (d) a SOL sobre Au/CeO<sub>2</sub>240 (azul), Au/CeO<sub>2</sub>150 (rosa) y Au/CeO<sub>2</sub>80 (verde).

A fin de realizar una interpretación más profunda de los datos, en la Figura 3. 20 se presentan los rendimientos totales y parciales de cada caso. De esta forma es evidente el aumento de la actividad específica del catalizador en la hidrogenación de crotonaldehído a medida que decrece el área superficial de la ceria. Este resultado es llamativo porque las partículas de oro son más grandes en los catalizadores y por lo tanto deberían ser menos

---

activas para estos dos casos con menores áreas (150 y 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). En los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>240 y Au/CeO<sub>2</sub>150 esta caída en la actividad se corresponde con una disminución en el rendimiento hacia SAL, ya que los correspondientes rendimientos a UOL y SOL son similares.

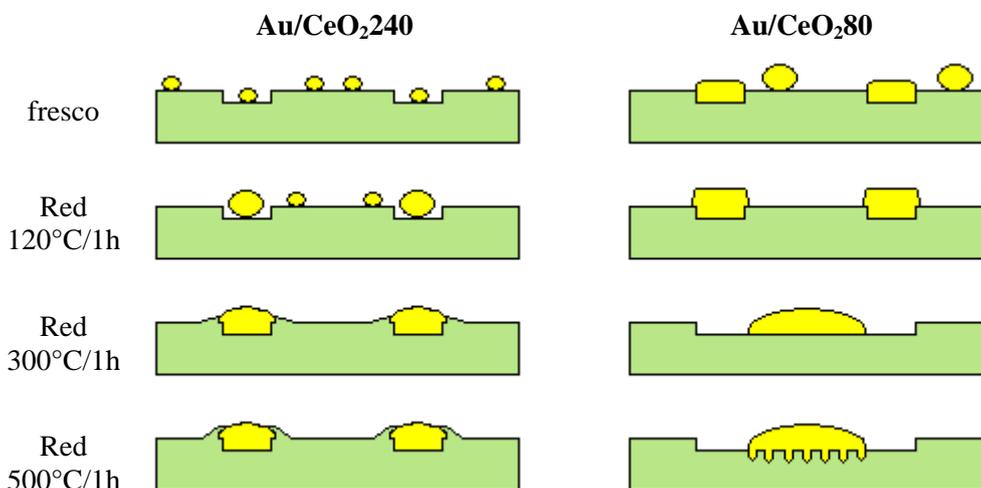
### 3. 4. DISCUSION

#### 3. 4. 1. Morfología de las partículas

A partir de los resultados XRD, XPS y la actividad específica del catalizador para la hidrogenación de crotonaldehído se pueden inferir ciertas características de las partículas de Au depositadas sobre cada soporte.

Según Fu *et al.* [19] las partículas de oro ancladas dentro de las vacancias de la CeO<sub>2</sub> generan la aparición de un doblete asignado al Au<sup>+</sup> en la región Au 4f de los XPS. El catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240 presenta esta contribución por lo que se puede asumir que durante la síntesis del catalizador parte del oro se depositó sobre las vacancias de la ceria. Considerando que CeO<sub>2</sub>240 es rica en OH superficiales, no se pueden descartar a estos grupos como sitios de anclaje. Ambos mecanismos de anclaje (por medio de las vacancias o a través de los OH) conducen a la formación de partículas de tamaño inferior a los 5nm en CeO<sub>2</sub>240. Esto se deduce a partir de los difractogramas del catalizador fresco. Luego del pretratamiento **b** el tamaño de las partículas permanece debajo del umbral de detección del XRD. El pretratamiento **b'** produce el sinterizado del oro. Podría suponerse que las partículas ancladas a los OH migran sobre la superficie, cayendo dentro de las vacancias se fundirían con las que ahí se encuentran. Esto explicaría el hecho de que el XPS muestre la presencia del oro solamente en estado metálico. Durante los tratamientos **b'** y **b''** podría darse el fenómeno de encapsulamiento de las partículas, reportado para sistemas de Pt y Rh soportados en CeO<sub>2</sub>

[28,29,30]. Esto se daría a una temperatura inferior a la reportada en la literatura a causa de la mayor área superficial del catalizador. Los distintos escenarios son descriptos en la Figura 3. 21.



**Figura 3. 21.** Modelo de las partículas de oro en Au/CeO<sub>2</sub>,240 y Au/CeO<sub>2</sub>,80.

La situación del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>,80 es diferente. Al momento de la síntesis la superficie del mismo se encuentra dehidroxilada, por lo que la mayoría de los sitios disponibles para el anclaje del oro son vacancias de oxígeno, sin descartarse una mínima proporción de especies ancladas por los OH. En los espectros XPS del catalizador fresco no aparece una contribución Au<sup>+</sup> como en el espectro de Au/CeO<sub>2</sub>,240. Esto puede deberse a que la partícula depositada en la vacancia es muy grande (11 nm según XRD). De esta forma desaparecen las especies Au<sup>+</sup>, dando lugar a especies Au<sup>3+</sup> que constituyen la zona de contacto entre el soporte y la partícula. En los tratamientos b y b' el sinterizado se daría por la interconexión de vacancias provocada por la formación de más defectos, hecho promovido por la presencia de las partículas de oro y verificado a partir del crecimiento del %Ce<sup>3+</sup> calculado a partir de XPS. Por su parte, el tratamiento b'' provoca la incorporación del oro a la red cristalina de la CeO<sub>2</sub>, como lo demuestran los datos XRD y XPS.

En cuanto al catalizador Au/CeO<sub>2</sub>150 los resultados XRD y XPS solo permiten plantear la existencia de partículas grandes en el catalizador fresco, que sinterizan luego de los diferentes pretratamientos. Este caso no será tratado en detalle dado que el soporte CeO<sub>2</sub>150 proviene de otra fuente y no se conoce el tenor ni la naturaleza de las impurezas.

### 3. 4. 2. Mecanismos de reacción para la hidrogenación de crotonaldehído

Como fuera propuesto por Zanella *et al.* [25] para la hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/TiO<sub>2</sub>, los hidrocarburos se generan a partir del alcohol crofílico. Esta transformación implica la formación de butadieno por deshidratación del alcohol. Los demás hidrocarburos (butenos, butano e isobutano) provienen de la posterior hidrogenación e isomerización de esta especie.

Los mecanismos propuestos para la formación de hidrocarburos se basan en los desarrollados por Lavalley y col. [26] para la formación de propeno a partir de isopropanol. Dichos autores proponen dos mecanismos basados en las propiedades ácido-base y redox de la ceria.

La Figura 3. 22 representa el mecanismo ácido-base. El mismo puede proceder por dos vías, la ruta (a) involucra los sitios ácidos Brönsted y la (b) los Lewis. La primera se inicia por el ataque del oxígeno carbonílico al hidrógeno ácido del soporte, continuando por el enlace del hidrógeno del carbono  $\alpha$  al oxígeno de la ceria. El mecanismo que se desarrolla sobre los sitios ácidos Lewis implica la coordinación del hidrógeno del carbono  $\alpha$  con el oxígeno desapareado de la ceria y el oxígeno carbonílico con la vacancia de electrones del sitio.

El mecanismo redox puede entenderse como la inversa del Mars y van-Krevelen. El primer paso de la Figura 3. 23 es la oxidación del soporte a partir de la presencia del alcohol.

El reactivo pierde el oxhidrilo y el hidrógeno del carbono en posición  $\alpha$ , en tanto que el soporte se reduce reestableciendo el estado inicial de la superficie del catalizador.

Este mecanismo requiere la presencia de Ce<sup>3+</sup> en el soporte. A las temperaturas a las que se realizó nuestro estudio esto es posible gracias a la presencia de las nanopartículas de oro que favorecen la reducción Ce<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  Ce<sup>3+</sup>. Este punto ha sido demostrado previamente a partir de los perfiles TPR de los catalizadores.

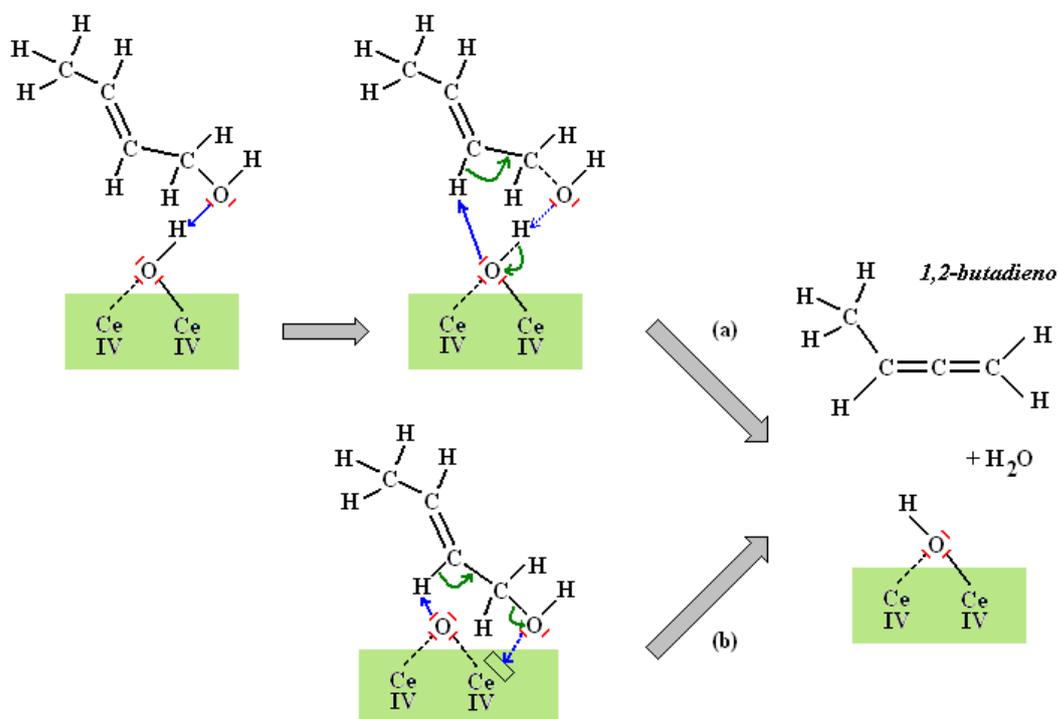


Figura 3. 22. Formación de hidrocarburos. Mecanismos ácido-base.

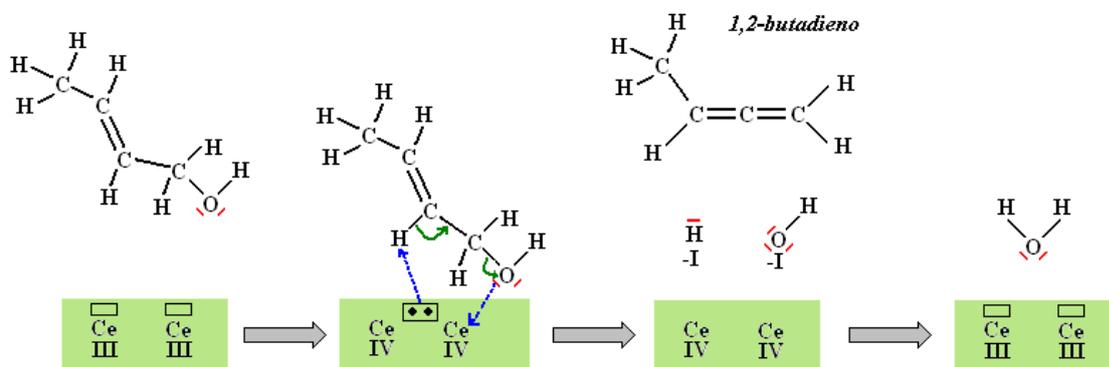


Figura 3. 23. Formación de hidrocarburos. Mecanismo redox.

Todos los mecanismos desarrollados para la generación de hidrocarburos resultan en la formación de 1,2-butadieno. Este rápidamente se isomeriza a 1,3 butadieno, encontrando así una conformación más estable debido a los dobles enlaces conjugados. La presencia de la superficie catalítica y la atmósfera reductiva permiten la posterior hidrogenación del dieno generando así butenos y butano.

Como fuera establecido a partir de la hidrogenación de alcohol crotilico y crotonaldehído, la formación de etanol requiere la presencia de un enlace olefínico en la molécula. Por lo tanto la reacción procedería vía la escisión del enlace C=C y la adición de un oxígeno y 4 o 6 hidrógenos dependiendo de cual sea el sustrato. La estequiometría correspondiente sería la siguiente



El mecanismo propuesto para esta reacción se basa en la capacidad reservoria de oxígeno de la ceria. El primer paso del mismo es la hidratación del enlace C=C seguido de la hidrogenólisis del enlace C(2)-C(3). Un esquema de este mecanismo se presenta en la Figura 3. 24.

La hidratación del enlace olefínico procede vía la abstracción de un OH<sup>-</sup> superficial. Este paso se ve favorecido por la debilitación del enlace entre el oxidrilo y la ceria, ocasionada por la presencia de las partículas de oro en la cercanía.

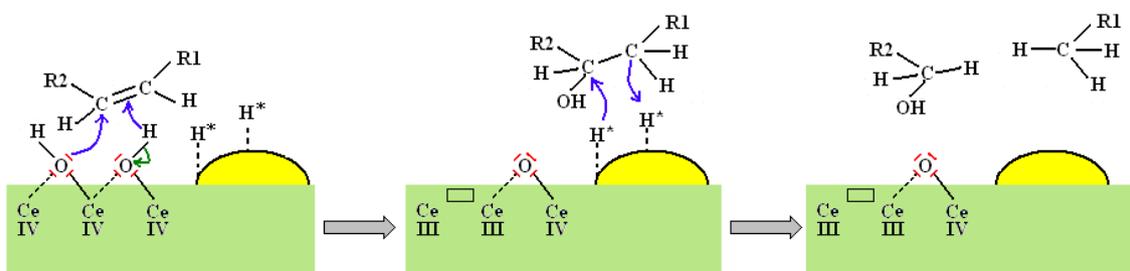
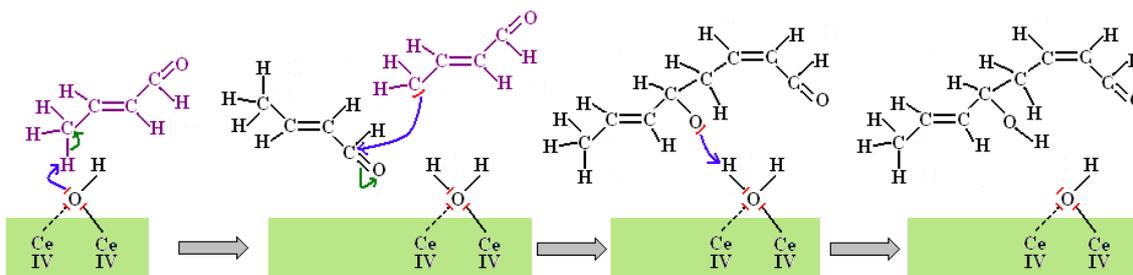


Figura 3. 24. Formación de etanol. Mecanismo de reacción

La formación de los denominados PC requiere la presencia de sitios básicos y ácidos, ya que primero debe formarse un aldol y posteriormente este debe deshidratarse. El primer paso es catalizado por los sitios básicos del soporte y el segundo por los ácidos.

La formación del aldol (ver Figura 3. 25) comienza por la abstracción de un hidrógeno  $\gamma$  de la molécula de crotonaldehído, formándose así un enolato. Generalmente este paso involucra a un hidrógeno  $\alpha$ , sin embargo, la presencia de una insaturación conjugada con el enlace carbonílico implica que los hidrógenos  $\gamma$  se vean debilitados y sean fácilmente abstraídos. Esta estabilización de los hidrógenos  $\alpha$  provocada por la insaturación  $\alpha,\beta$  es lo que Fuson [31] postulara como principio de vinilogía. La reacción involucra a los OH de la superficie de la ceria, estos son los sitios básicos que catalizan el proceso.

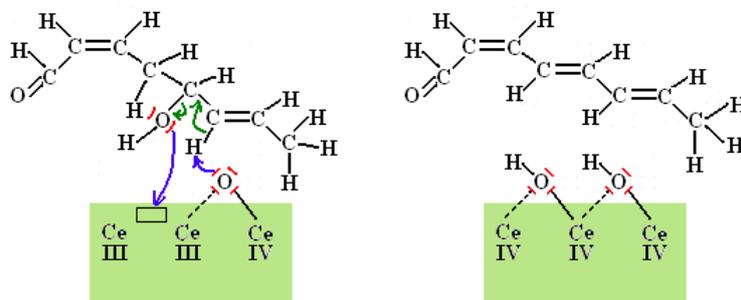
Una vez formado el enolato se produce el ataque nucleofílico de esta especie al carbonilo de otra molécula de crotonaldehído. El compuesto resultante debe protonarse para formar el aldol, para ello recupera el H perdido en el primer paso de la reacción sobre la superficie del catalizador. De esta forma, la primera etapa resulta en la formación del aldol y la superficie del catalizador sin modificaciones.



**Figura 3. 25.** Formación de los productos de condensación. Mecanismo de la condensación aldólica.

El paso que sigue a la condensación aldólica descrita es la deshidratación del aldol sintetizado sobre los sitios ácidos de la superficie catalítica. En el caso de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> estos sitios serían vacancias de dos electrones generadas por la formación de etanol. Una vez producida la deshidratación se obtiene el 2,4,6-octatrienal. El mismo se

encuentra en diferentes conformaciones *cis* y *trans* y también puede ser hidrogenado en pasos posteriores.



**Figura 3. 26.** Formación de los productos de condensación. Mecanismo de la deshidratación del aldol.

Si bien este último paso puede también ser catalizado por sitios básicos las condiciones de reacción aplicadas en el estudio sugieren un mecanismo “ácido”. La deshidratación por sitios básicos requiere la aplicación de calor para desarrollarse, en tanto que la misma reacción catalizada por ácidos procede aún a temperatura ambiente.

A partir del desarrollo de los mecanismos de reacción ha quedado demostrado que la formación de etanol y la de productos de condensación están estrechamente ligados. El análisis de la distribución de productos demuestra que cuando mayor es la producción de etanol durante la etapa inicial de la reacción lo es también la proporción de productos de condensación generados. Por otra parte, también se puede apreciar que ambos fenómenos van tomando mayor importancia a medida que el área del catalizador aumenta. Esto indica que son fenómenos completamente dependientes de los sitios disponibles en la superficie.

La superficie del catalizador puede ser modificada no solo durante el transcurso de la reacción, los pre-tratamientos a los que son sometidos los catalizadores modifican las especies superficiales y por lo tanto las propiedades redox y ácido-base del soporte. Estas modificaciones se trasladan directamente a la distribución de productos. Un ejemplo claro es la caída del rendimiento hacia etanol y productos de condensación puesta en manifiesto al analizar los resultados obtenidos con los catalizadores sometidos al pre-tratamiento **b**. Considerando la necesidad de una superficie hidroxilada para la formación de EOL y PC, una

caída en su producción implica una superficie con menor contenido de OH adheridos. Esto tiene su explicación en las modificaciones provocadas por el tratamiento con aire (pretratamiento **b**), el oxígeno puesto en contacto con la CeO<sub>2</sub> es almacenado en la superficie del catalizador como especies superoxo, peroxo o como oxígeno adsorbido.

La descomposición de estas especies oxígeno se produce independientemente de la atmósfera bajo la que se encuentren. Ya sea en flujo oxidativo, reductivo o inerte la superficie se reoxida debido al oxígeno adsorbido: los superoxos se descomponen en peroxos, y estos en oxígenos estructurales (ver ecuación 3.5). En particular en atmósfera reductiva esta reoxidación también da lugar a la formación de agua.



Esto da lugar a una superficie deshidroxilada que explica la distribución de productos obtenida a partir del pre-tratamiento **b** por su ausencia de sitios disponibles para la formación de etanol y la consiguiente síntesis de productos de condensación.

La preparación de los catalizadores implica una calcinación posterior a la incorporación de metal noble al soporte. Así se produce la adsorción de especies dioxígeno durante sobre el catalizador. Sin embargo estas tienden a descomponerse en el tiempo. Al momento de realizar el estudio catalítico y llevar a cabo el pre-tratamiento **a**, estas especies ya han desaparecido en el tiempo transcurrido desde la síntesis del catalizador. Por tal motivo la atmósfera reductiva hidroxila los oxígenos estructurales de la superficie. La superficie así generada es apta para la formación de EOL y PC.

Ha quedado establecido que el pretratamiento **b** tiene un efecto benéfico sobre la selectividad a UOL en el caso de Au/CeO<sub>2</sub>240 y Au/CeO<sub>2</sub>150, sin embargo no modifica la selectividad a SAL. Esto sugiere que el tratamiento oxidativo-reductivo genera sitios adicionales para la hidrogenación del enlace C=O. Los mismos podrían ser las vacancias de

oxígeno (sitios básicos de Lewis, V<sub>o</sub><sup>0</sup>) ubicados en la periferia de las partículas metálicas.

Por lo tanto la distribución de producto depende del equilibrio de la siguiente reacción



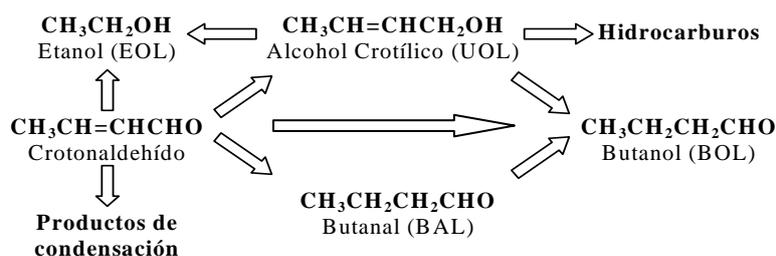
Si el catalizador es sometido al pre-tratamiento **a**, el equilibrio se desplaza hacia la formación de vacancias, de esta forma se favorece la aparición de productos de condensación y etanol. La situación inversa se logra a partir del tratamiento oxidativo previo a la reducción del catalizador.

La disminución de este efecto promotor del soporte sobre la selectividad hacia el alcohol crofílico se debe a una menor presencia de vacancias sobre el soporte. De esta forma no se obtienen los sitios Ce<sup>3+</sup> requeridos para promover la hidrogenación del enlace carbonilo.

Sin embargo la baja selectividad hacia el UOL de los catalizadores de menor área no solo se explica a partir del efecto promotor disminuido por la existencia de una superficie con menos defectos estructurales. Estudios realizados sobre la hidrogenación de compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados han demostrado que esta reacción presenta sensibilidad a la estructura [25,32,33]. La actividad de la muestra disminuye con el aumento de la talla de partícula del metal noble, así como la selectividad hacia el producto deseado. A partir de los resultados de la caracterización de los catalizadores se ha demostrado que las partículas de los catalizadores de menor área tienen una talla de partícula mayor, esto explica la caída de la selectividad a UOL.

Desde el punto de vista de la sensibilidad a la estructura, el efecto del tratamiento reductivo sobre la selectividad a UOL constituye otra evidencia del sinterizado de las partículas del metal demostrado durante la etapa de la caracterización de los catalizadores.

A partir de los resultados obtenidos se deben incorporar nuevos productos al esquema de reacción presentado en el Capítulo I, el mismo quedaría de la siguiente forma:



**Figura 3. 27.** Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa sobre catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>. Esquema de reacción.

En las condiciones de hidrogenación en fase líquida, se genera propanol a partir del solvente. Esto implica la deshidratación del alcohol a propeno y la posterior hidratación del alqueno para dar el propanol. Para que esto suceda se requiere la presencia de sitios ácidos sobre el catalizador (para el primer paso) y de OH superficiales para la hidratación del enlace olefínico del propeno resultante. Es evidente que la presencia de oro propicia estas reacciones ya que sobre la ceria solo se obtiene propanol en cantidades menores. Las propiedades ácido-base del soporte han sido demostradas en la hidrogenación en fase gaseosa donde la formación de PC depende de las mismas. Respecto a la abstracción de OH de la superficie para la hidratación esta es facilitada por la presencia del oro ya que, como fuera demostrado a partir de los TPR, el metal debilita el enlace Ce-O.

La disminución en la actividad del catalizador en la hidrogenación del crotonaldehído con el aumento del área del catalizador puede tener su explicación en la formación del propanol. Considerando que la cantidad de sitios ácidos y OH superficiales se incrementa con el área superficial, la formación de propanol aumenta también. Por lo tanto, los sitios requeridos para esta reacción no estarían disponibles para la hidrogenación del crotonaldehído resultando en una caída del rendimiento hacia esta reacción.

La comparación de las selectividades a UOL obtenidas en fase gaseosa y líquida demuestra la existencia de sitios que no se activan en condiciones de fase líquida. A esto puede sumarse el efecto del solvente, ya que es probable la adsorción de propeno,

intermediario de reacción en la formación de propanol, en sitios activos en la hidrogenación de C=O.

Para fase líquida, no se observan diferencias en el rendimiento a UOL sobre Au/CeO<sub>2</sub>240 y Au/CeO<sub>2</sub>150. Esto puede deberse a que el sinterizado que puedan sufrir las partículas en reacción dada la baja concentración de hidrógeno es mucho menor que en fase gaseosa.

### 3. 5. CONCLUSIONES

La preparación de catalizadores de oro depositados sobre ceria y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído demuestra que existe un efecto promocional del soporte sobre la selectividad intrínseca de oro debido a las propiedades redox y ácido-base. La misma se pone en evidencia en condiciones de reacción en fase gaseosa y se ve sumamente atenuada en fase líquida. La promoción es máxima para la máxima área específica del catalizador.

Las variaciones en las distribuciones de los productos cuando se produce el sinterizado de las partículas de oro y las diferencias observadas en fase gaseosa para los diferentes tamaños de partículas de metal demuestran que la reacción es sensible a la estructura.

Las propiedades redox y ácido-base del soporte promueven reacciones indeseables: formación de productos de condensación y etanol en fase gaseosa y la reacción del solvente en fase líquida. Todas estas van en detrimento de la selectividad hacia el producto deseado. Una herramienta eficaz para reducir la extensión de las mismas es disminuir el área superficial del soporte. Sin embargo esto presenta un aspecto fuertemente negativo: las partículas depositadas sobre soportes de menor área son de mayor tamaño y menos estables frente a condiciones que favorezcan el sinterizado.

---

### 3. 6. REFERENCIAS

- [1] H. C. Yao, Y. F. Yao, *J. Catal.* **86** (1984) 254
- [2] M. Abid, V. Paul-Boncour, R. Touroude, *Appl. Catal. A* **297** (2006) 48.
- [3] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
- [4] M.A. Vannice, C. Sudakhar, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2429.
- [5] P. Reyes, M. C. Aguirre, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **208** (2002) 229.
- [6] A. Dandekar, M. A. Vannice, *J. Catal.* **183** (1999) 344.
- [7] A. K. Datye, D. Kalakkad, M.H. Yao, D.J. Smith, *J. Catal.* **155** (1995) 148.
- [8] L. Kepinski, M. Wolcyrz, *Appl. Catal. A* **150** (1997) 197.
- [9] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, J. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4118.
- [10] A. Trovarelli, en: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, en: G.J. Hutchings (Ed.), *Catalysis Science Series*, vol. **2**, Imperial College Press, London, 2002, 456.
- [11] G. Jacobs, U. M. Graham, E. Chenu, P. M. Patterson, A. Dozier, B. H. Davis, *J. Catal.* **229** (2005) 499.
- [12] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, J. Lorca, *J. Catal.* **151** (1995) 111.
- [13] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* **72** (2002) 51.
- [14] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal B* **40** (2003) 43.
- [15] S.-Y. Lai, Y. Qiu, S. Wang, *J. Catal.* **237** (2006) 303.
- [16] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, D. C. Sayle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 2936.
- [17] F. Larachia, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 236.

- [18] J. Conesa, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, en: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, en: G.J. Hutchings (Ed.), *Catalysis Science Series*, vol. 2, Imperial College Press, London, 2002, p.169.
- [19] Q. Fu, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **301** (2003) 935.
- [20] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **56** (2005) 57.
- [21] A.M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M.P. Casaletto, L.F. Liotta, G. Deganello, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2821.
- [22] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 172.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.
- [24] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao, M. Jia, *Appl. Catal. B* **79** (2008)142.
- [25] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* **223** (2004) 328.
- [26] D. Haffad, A. Chambellan, J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A* **168** (2001) 153.
- [27] J. Pérez-Ramírez, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **250** (2007) 240.
- [28] J. P. Belzunegui, J. Sanz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11705.
- [29] S. Bernal, J. J. Calvino, M.A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez-Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today* **50** (1999) 175.
- [30] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. A. Perez-Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today* **28** (1995) 219.
- [31] R. C. Fuson, *Chem. Rev.* **16** (1935) 1.
- [32] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **213** (2003) 86.
- [33] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 1905.

## **CAPÍTULO IV**

### ***“Catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”***

## 4. 1. INTRODUCCION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización y la evaluación catalítica de la familia de catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cuya preparación fue descrita en el Capítulo II.

Las características del sistema oro-niobia, puestas en evidencia durante la caracterización mediante HRTEM, TPR, XRD y XPS, lo vuelven altamente interesante y abren las puertas a futuras investigaciones para la aplicación del mismo en reacciones más próximas a la oxidación de CO, como podrían ser PROx, oxidaciones parciales, water-gas shift, etc.

## 4. 2. EXPERIMENTAL

### 4. 2. 1. Caracterización de los catalizadores.

Las mediciones de área BET, los difractogramas XRD y los ensayos TPR se llevaron a cabo en las mismas condiciones y en los mismos equipos detallados en el Capítulo II para los correspondientes soportes.

El contenido de oro y cloro de las muestras fue determinado por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) en un equipo Perkin-Elmer 2380 y un equipo GBC, modelo B-932.

La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y la oxidación de CO se llevaron a cabo en los mismos equipos y bajo las mismas condiciones que los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> presentados en el Capítulo III.

Las muestras fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) en microscopios TOPCON 002B y JEOL 2100FC, ambos pertenecientes al *Institut de Physique et Chimie de Matériaux* de Strasbourg.

La oxidación de CO se llevó a cabo en las condiciones detalladas en el Capítulo III.

### 4. 2. 2. Evaluación catalítica

Para la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida y gaseosa se utilizaron los mismos equipos y se aplicaron las condiciones detalladas en el Capítulo III.

## 4. 3. RESULTADOS

### 4. 3. 1. Caracterización de los catalizadores

Los contenidos de oro y cloro de las muestras se presentan en la Tabla 4. 1.

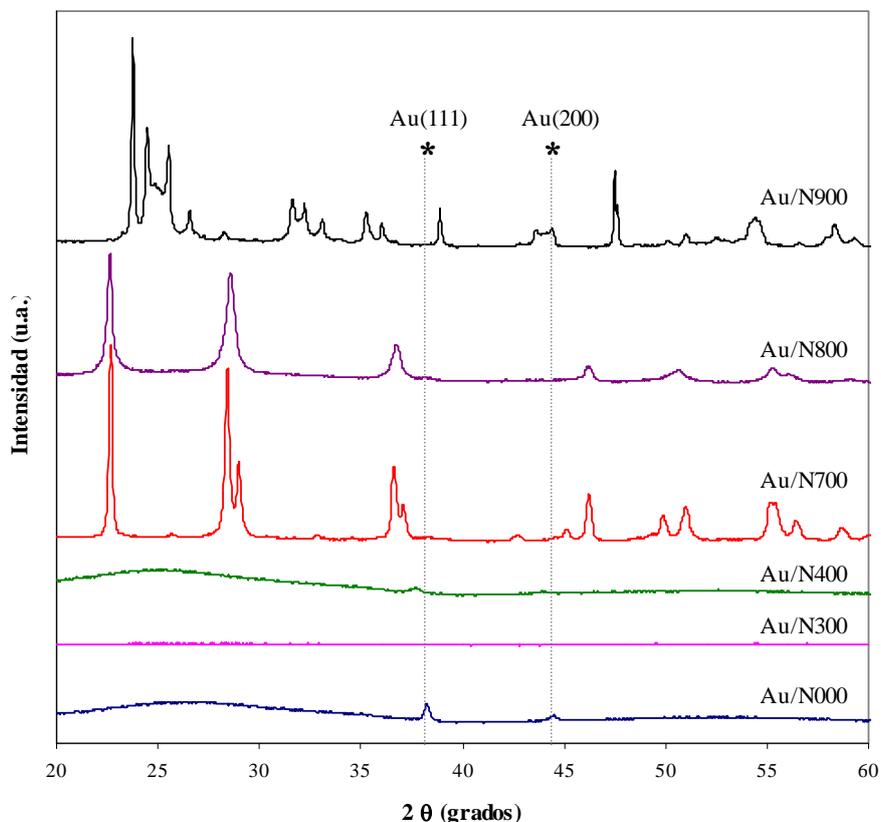
Si bien el mecanismo de anclaje de las partículas de oro sobre este soporte no está completamente esclarecido, el mismo es eficiente ya que se deposita entre un 60 y un 75% del oro contenido en la solución precursora.

**Tabla 4. 1. .** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	%Au (p/p)
Au/N	151	1.51
Au/N300	128	1.46
Au/N400	70	1.29
Au/N700	7	1.41
Au/N800	54	1.53
Au/N900	8	1.37

La estructura cristalina del sólido luego de la síntesis permanece inalterada, no se observan desplazamientos de los picos de difracción de XRD (Figura 4. 1), por lo que se concluye que el oro solo se deposita en forma superficial, sin integrarse a la red cristalina de la niobia. Una excepción a este comportamiento es el catalizador Au/N400 donde se observan picos de difracción del oro desplazados hacia menores ángulos, esto puede deberse a que

átomos de Nb reemplazan al Au en la estructura cristalina. El tamaño de las partículas de oro estimadas a partir del XRD es de 18 nm.



**Figura 4. 1.** Difractogramas de los catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En el caso de Au/N000 se observan picos de difracción correspondientes al oro que permiten calcular un tamaño de partícula de oro de 38 nm. En los restantes difractogramas no aparecen transiciones atribuibles al metal noble. Esto sería consecuencia en algunos casos del bajo contenido de oro y en otros de un tamaño de partícula menor a los 5 nm.

El análisis DTA (Figura 4. 2) indica que la presencia de oro sobre la muestra Au/N000 no modifica en forma significativa la temperatura de transición entre la estructura amorfa y la cristalina, siendo de 572°C para el catalizador y de 567°C para el soporte. Respecto al perfil TGA, la comparación entre catalizador y soporte (Figura 4. 3) demuestra diferencias entre los 200 y los 400°C. En esta parte del perfil se observa una pérdida de peso menos acentuada, lo

que indicaría la ausencia de ciertos OH que podrían haber sido consumidos durante el proceso de síntesis.

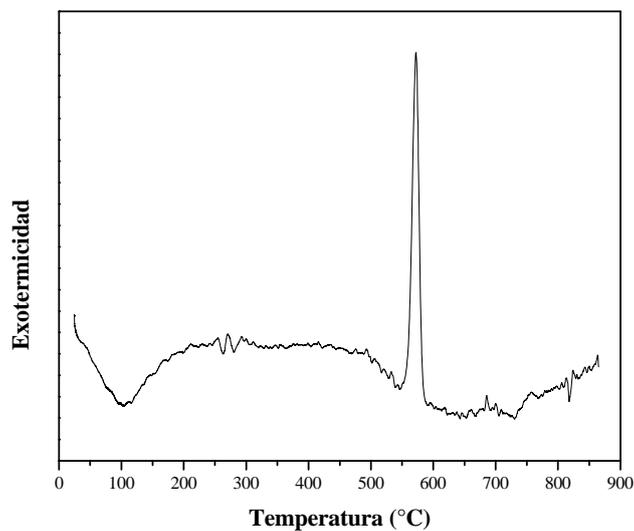


Figura 4. 2. Perfil DTA de Au/N000.

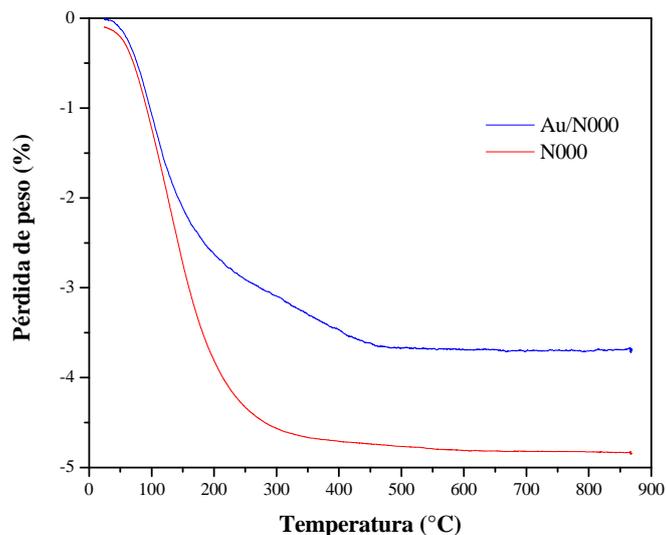
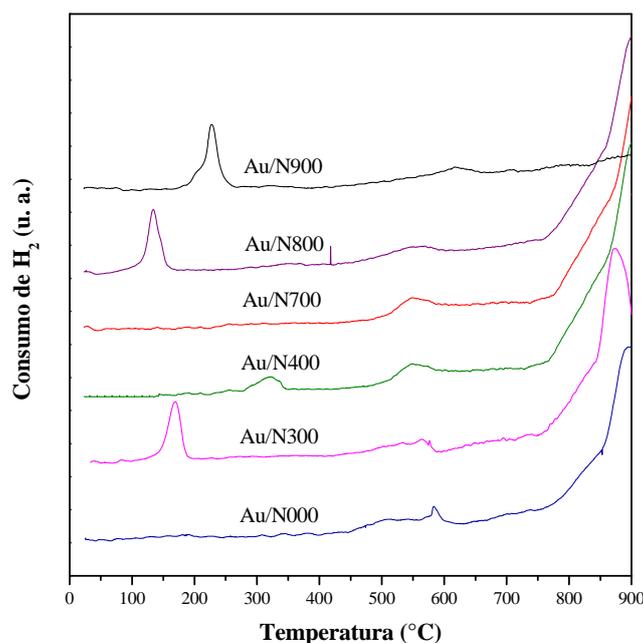


Figura 4. 3. Perfil TGA de N000 y Au/N000.

Los perfiles TPR de los catalizadores muestran en todos los casos, a excepción de Au/N700, un consumo a baja temperatura que sobre los soportes no aparece. Esto indicaría la presencia de cierta interacción entre el las partículas de oro y el soporte. El pico se podría atribuir a la reducción de algunas especies del soporte ubicadas en la periferia de las partículas

de oro. La aparición de este consumo ha sido reportado para catalizadores de Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1,2]. La reducción del seno del sólido parece no ser modificada por la presencia del metal noble, lo que indica una interacción metal-soporte débil. En sistemas donde la interacción es grande el consumo de esta reacción se desplaza a menores temperaturas [2]



**Figura 4. 4.** Perfiles TPR de los catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En forma general los resultados TPR de todas las muestras indican una fuerte influencia de la estructura cristalina del soporte sobre la reducibilidad del mismo.

Las micrografías HRTEM de los catalizadores muestran la estructura amorfa de los soportes de Au/N000 y Au/N300 (Figura 4. 5 a y b respectivamente), con bordes de granos irregulares.

En la micrografía de Au/N000 no se pueden apreciar claramente partículas de oro, dado que se cuenta con un bajo contraste, no pudiéndose estimar un tamaño de partícula. En el espectro XRD de la Figura 4. 1, se observaron transiciones de cristales de oro, que corresponden a tamaños de partículas cercanos a los 40 nm. Estos cristales no se observaron en ninguna micrografía, tal vez debido a su escasa concentración en la superficie del soporte.

La misma dificultad de bajo contraste se presenta sobre Au/N300, aunque algunas partículas de oro son distinguibles (< 5nm). Sin embargo, la cantidad de partículas de oro detectadas no es suficiente como para construir una distribución de tamaños.

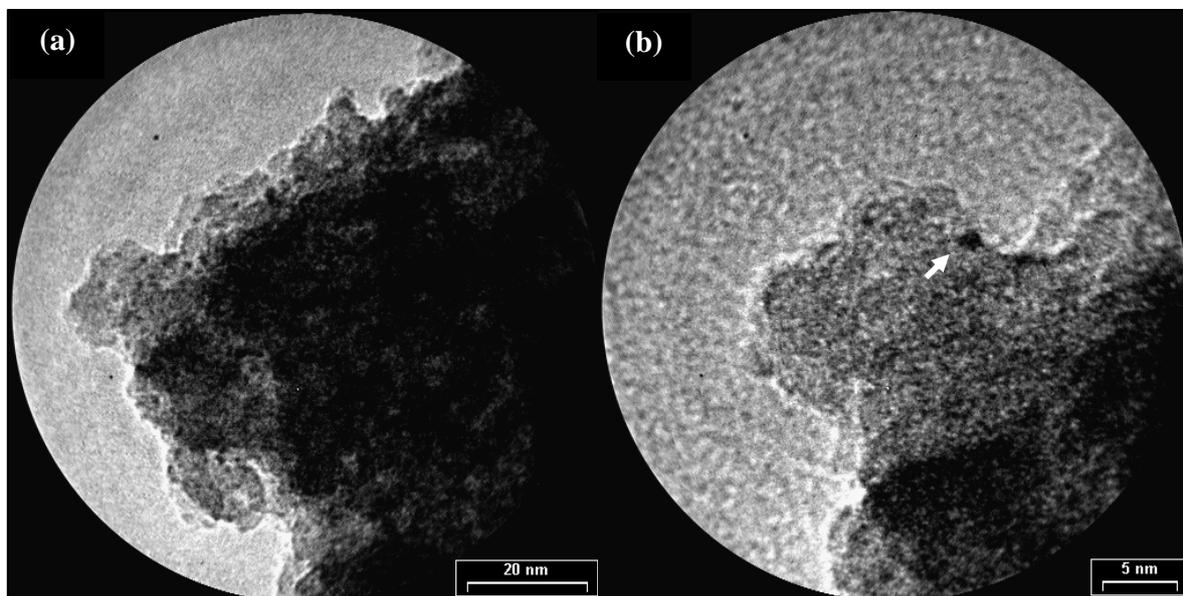


Figura 4. 5. Micrografías HRTEM de Au/N000y Au/N300.

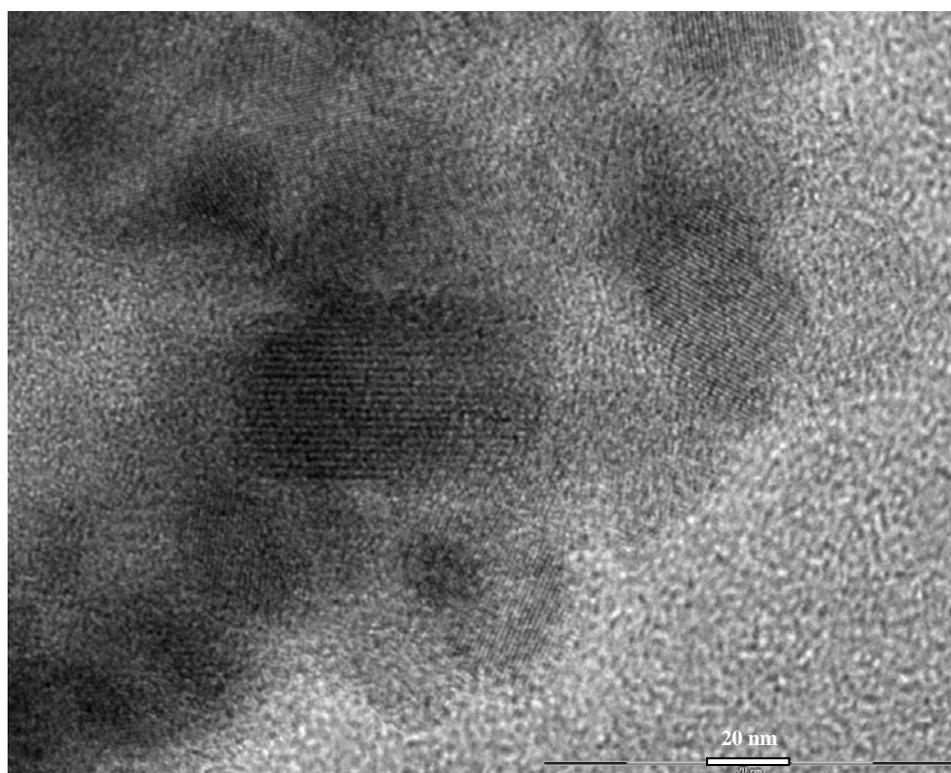
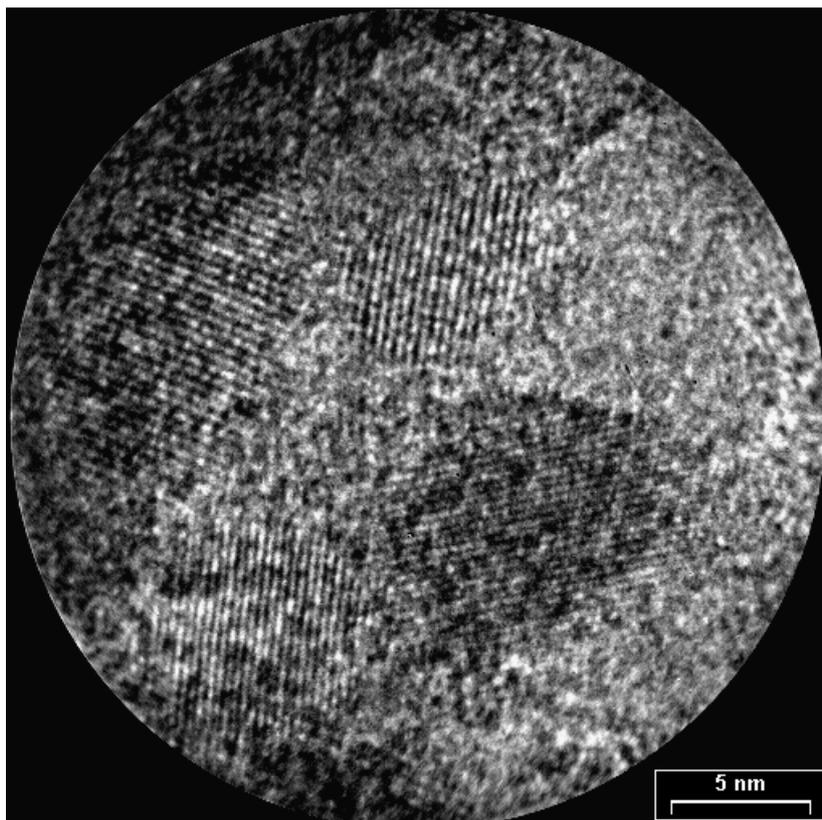
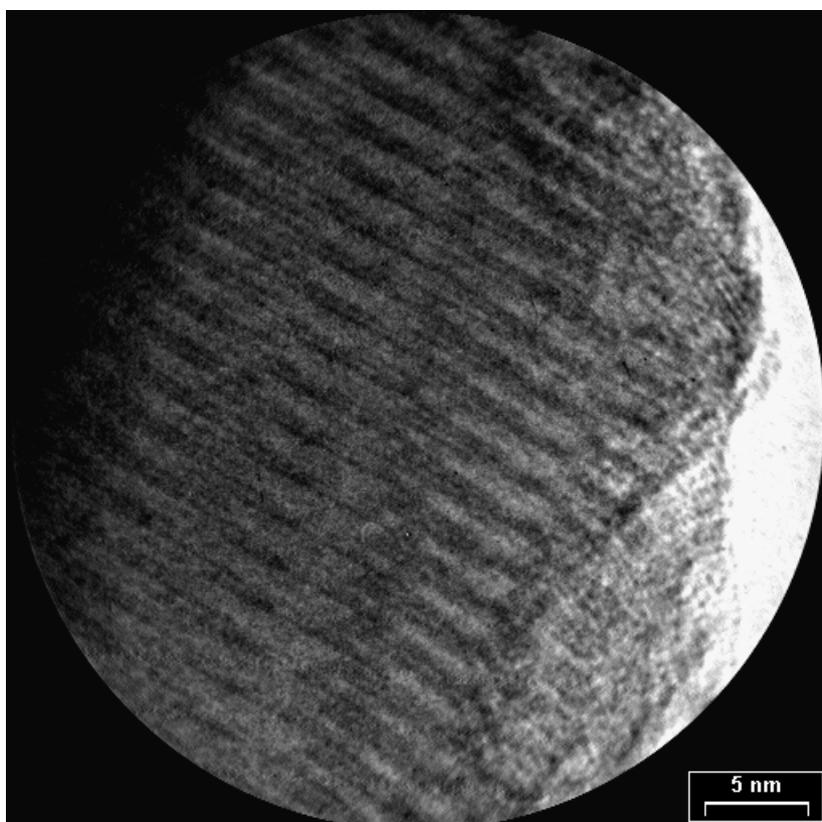


Figura 4. 6. Micrografía HRTEM de Au/N700. Detalle del soporte

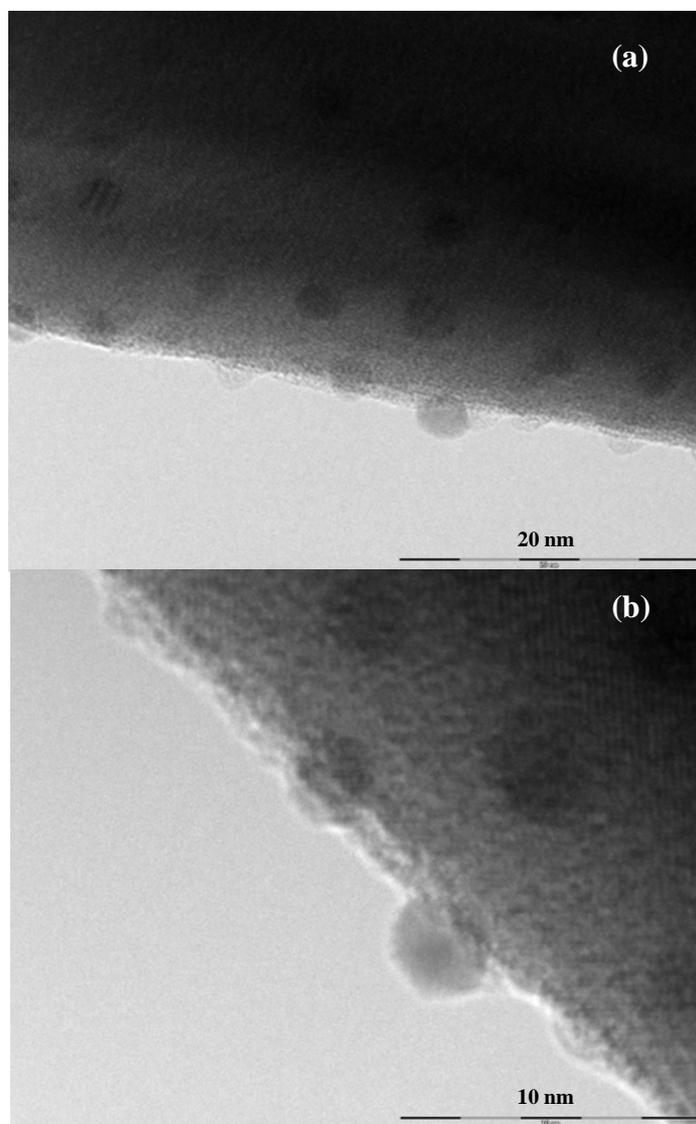


**Figura 4. 7.** Micrografía HRTEM de Au/N800. Detalle del soporte.



**Figura 4. 8.** Micrografía HRTEM de Au/N900. Detalle del soporte.

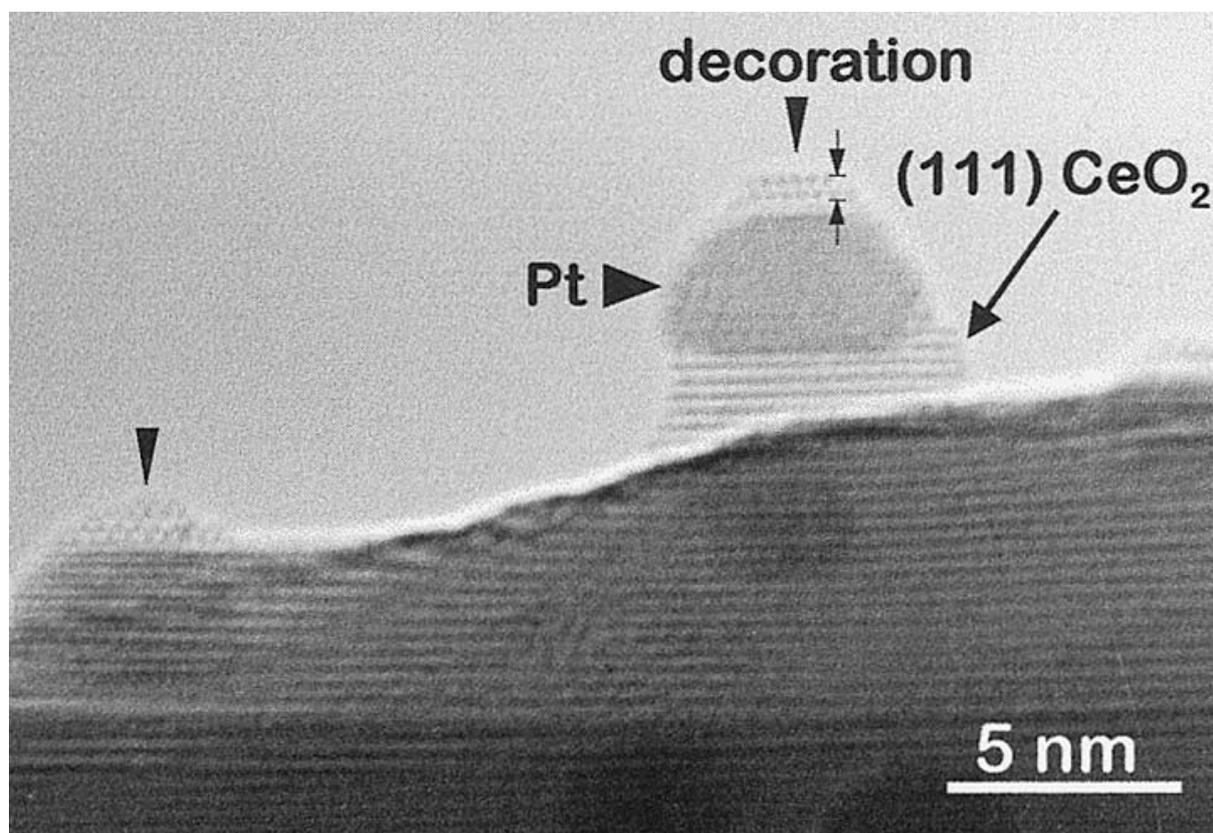
Como fuera establecido mediante XRD, los soportes N700, N800 y N900 son cristalinos. Esto se hace evidente a partir de las micrografías TEM de sus correspondientes catalizadores.



**Figura 4. 9.** Micrografía HRTEM de Au/N700. (a) Partículas y (b) detalle del encapsulamiento.

En Au/N700 (Figura 4. 9), se detectan numerosas partículas con un tamaño entre los 10 y 20 nm. En este caso la baja concentración del metal noble explicaría la ausencia de transiciones de oro en el difractograma correspondiente (Figura 4. 1).

Una micrografía en más detalle del catalizador Au/N700 (Figura 4. 9. b) muestra un encapsulamiento de las partículas de oro por parte del soporte. Este fenómeno fue observado para otros sistemas de metales nobles soportados sobre óxidos reducibles como por ejemplo Pt/CeO<sub>2</sub> y Rh/CeO<sub>2</sub> [3]. El encapsulamiento del oro por parte de la niobia implica una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) y podría implicar una desaparición de sitios activos de metal para las reacciones de interés. La ausencia de picos de reducción en el perfil TPR de Au/N700 (ver Figura 4. 4) avala la suposición de que exista un total cubrimiento del oro, que de esta forma no puede activar el H<sub>2</sub>.



**Figura 4. 10.** Estudio HRTEM del encapsulamiento de partículas de Pt en CeO<sub>2</sub> [3].

Las partículas de oro de Au/N800 son pequeñas (tamaño inferior a los 5 nm), el contraste del soporte alrededor de las mismas cambia, por una amorfización del soporte

alrededor de las mismas. No se observa un encapsulamiento de las partículas en las imágenes.

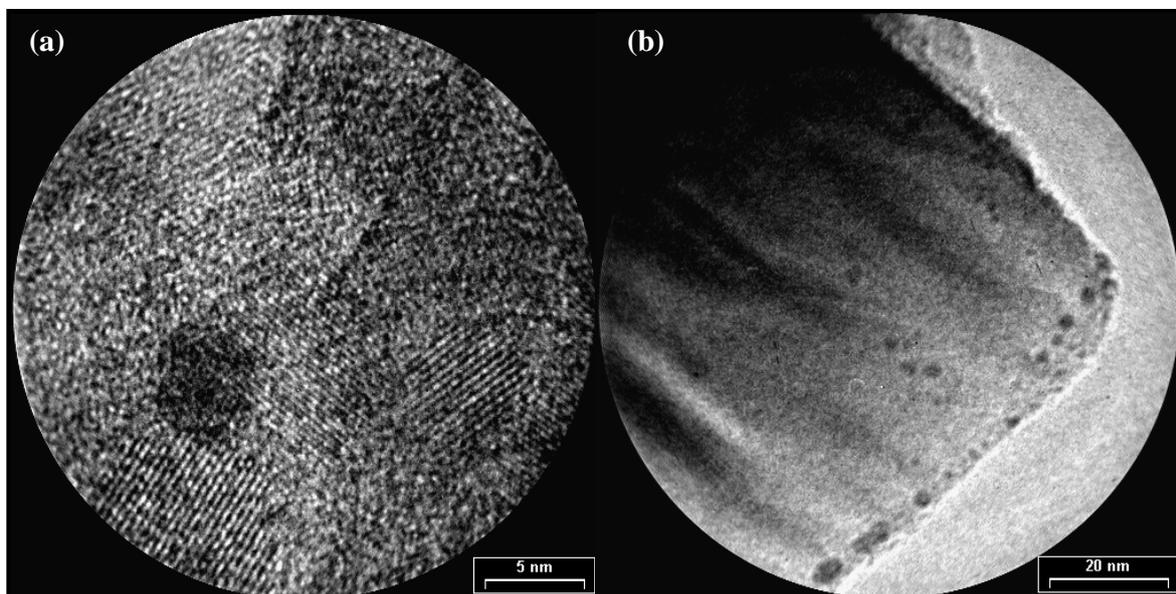


Figura 4. 11. Micrografías HRTEM de Au/n800 y Au/N900.

La distribución de tamaños de partículas para Au/N900 es más ancha, ya que sobre el soporte aparecen partículas de tamaño inferior a los 5 nm, así como también partículas de 30nm, el tamaño medio es de alrededor de 12 nm. Nuevamente el bajo tenor de oro del catalizador explicaría la ausencia de picos atribuibles al metal noble en el perfil XRD.

La Tabla 4. 2 resume los resultados obtenidos mediante XRD y HRTEM respecto al tamaño de las partículas

Tabla 4. 2. Tamaños de partículas estimados a partir de HRTEM y XRD.

Au/N000	Au/N300	Au/N700	Au/N800	Au/N900
<5nm y mayores por XRD	<5nm	10-20 nm SMSI	<5nm	5nm y >30 nm (no detectadas por XRD)

Pasemos ahora a comentar los resultados de estudio XPS realizado sobre las muestras soportadas sobre niobia, en función de lo observado en HRTEM. El espectro XPS de

Au/N000 muestra un doblete con máximos de Energía de Enlace de 83.4 y 87.1 eV que nosotros adjudicamos a oro metálico, aunque existe un leve corrimiento a menores valores de energía con respecto a lo reportado en la literatura. Podría efectuarse una deconvolución, teniendo en cuenta la existencia de dos especies de oro. Dicha deconvolución se muestra en la Figura 4. 12. Sin embargo, dada la baja concentración de oro con respecto al área del soporte (154 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) consideramos la deconvolución muy especulativa.

Sobre Au/N300 indudablemente aparece un doblete. La principal contribución corresponde a Au<sup>0</sup> (67% atómico). La otra especie sería oro con carga negativa (Au<sup>δ-</sup>), con un corrimiento de 4.1 eV con respecto a la especie metálica. Si bien no se encuentran en la literatura valores tan altos de corrimiento, este podría atribuirse a la transferencia de electrones desde el soporte al oro existente en las partículas menores a 2 nm. La existencia de especies ricas en electrones para las estructuras de oro menores a 2 nm fue discutida en la Pág. 100 para el sistema Au/CeO<sub>2</sub>. En la literatura se reportan corrimientos de 0.7 eV para catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> [4], 0.8 eV para Au/SiO<sub>2</sub> [4].

La contribución Au<sup>δ-</sup> aparece nuevamente sobre Au/N800 (además de la especie de oro metálico) que estaría asociada a partículas de tamaño inferior a los 2 nm.

Llamativamente el espectro de Au/N900 presenta tres contribuciones: Au<sup>3+</sup>, Au<sup>0</sup> y Au<sup>δ-</sup>. El estado metálico es el dominante. Esta diversidad de especies estaría vinculada con la heterogeneidad en la morfología de las partículas, como fue detectado en HRTEM.

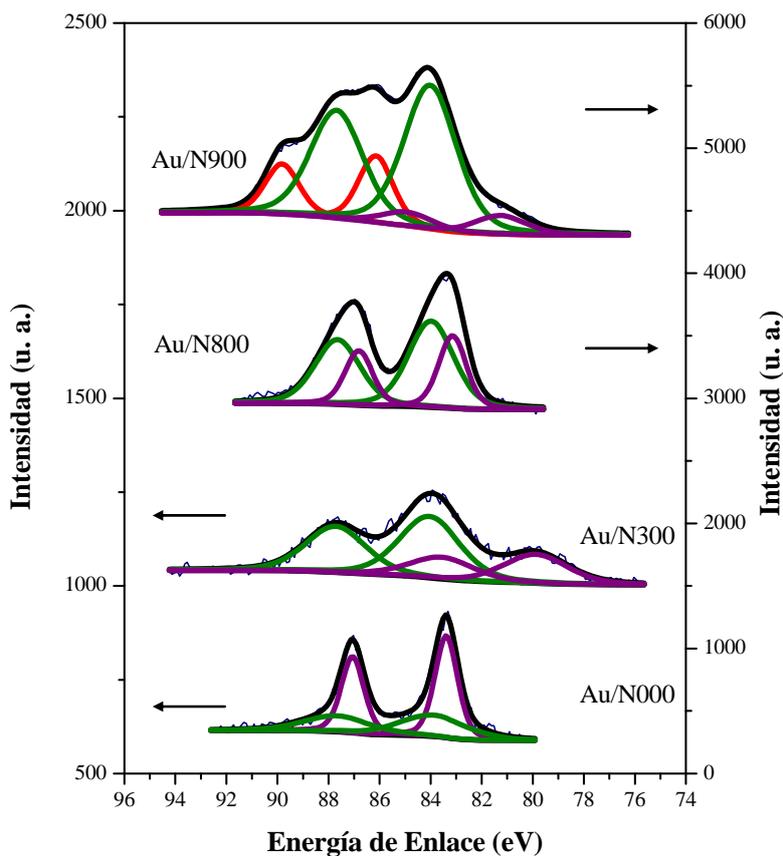


Figura 4. 12. Espectro XPS de la región Au 4f de Au/N000, Au/N300, Au/N800 y Au/N900.

Tabla 4. 3. Parámetros de los XPS de la región Au 4f de Au/N300, Au/N800 y Au/N900.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)		Especie	Porcentaje Atómico (%)
	Au 4f <sub>7/2</sub>	Au 4f <sub>5/2</sub>		
Au/N300	84	87.7	Au <sup>0</sup>	67
	79.9	83.6	Au <sup>δ-</sup>	33
Au/N800	84	87.7	Au <sup>0</sup>	66
	83.1	86.7	Au <sup>δ-</sup>	34
Au/N900	86.1	89.8	Au <sup>3+</sup>	21
	84.0	87.7	Au <sup>0</sup>	70
	81.2	84.9	Au <sup>δ-</sup>	9

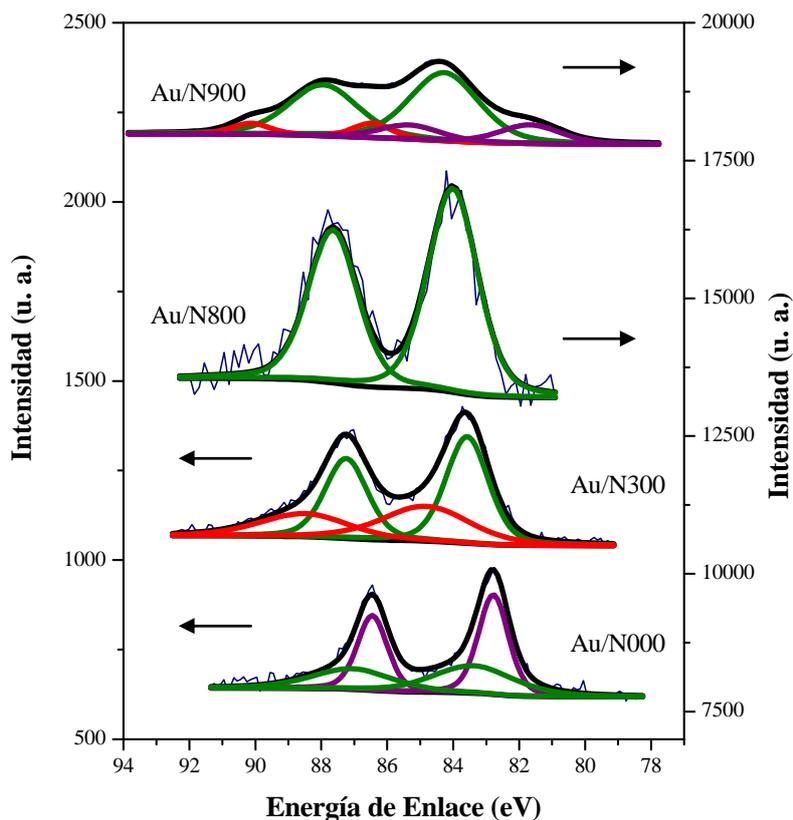


Figura 4. 13. Espectro XPS de la región Au 4f de Au/N000, Au/N300, Au/N800 y Au/N900. 2° barrido.

Tabla 4. 4. Parámetros de los XPS de la región Au 4f de Au/N300, Au/N800 y Au/N900. 2° barrido.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)		Especie	Porcentaje Atómico (%)
	Au 4f <sub>7/2</sub>	Au 4f <sub>5/2</sub>		
Au/N300	84.8	88.5	Au <sup>+</sup>	39
	83.6	87.3	Au <sup>0</sup>	61
Au/N800	84.0	87.7	Au <sup>0</sup>	100
	86.4	90.1	Au <sup>3+</sup>	9
Au/N900	84.3	88.0	Au <sup>0</sup>	73
	81.6	85.3	Au <sup>δ-</sup>	18

En algunos de los sistemas Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> las partículas de oro no son estables frente a los Rayos X. Un segundo barrido de la región muestra modificaciones en los espectros, sólo

Au/N000 permanece sin mayores cambios, concluyéndose que las partículas son en este caso estables ante las condiciones de análisis de XPS.

En Au/N300 desaparece la fracción de carga negativa y aparece una fracción positiva que podría ser consecuencia del crecimiento de la talla de partículas. A partir de los espectros se puede proponer una sinterizado de las partículas, ya que la fracción de carga negativa se oxida completamente al estado metálico.

En el catalizador Au/N800 la fracción de carga negativa desaparece, lo que podría indicar el sinterizado de las partículas de Au de menor tamaño.

Las partículas de Au/N900 pierden componentes positivos que se reducen a oro metálico, a partir del crecimiento de la fracción de carga negativa se puede suponer un reacondamamiento de la partícula.

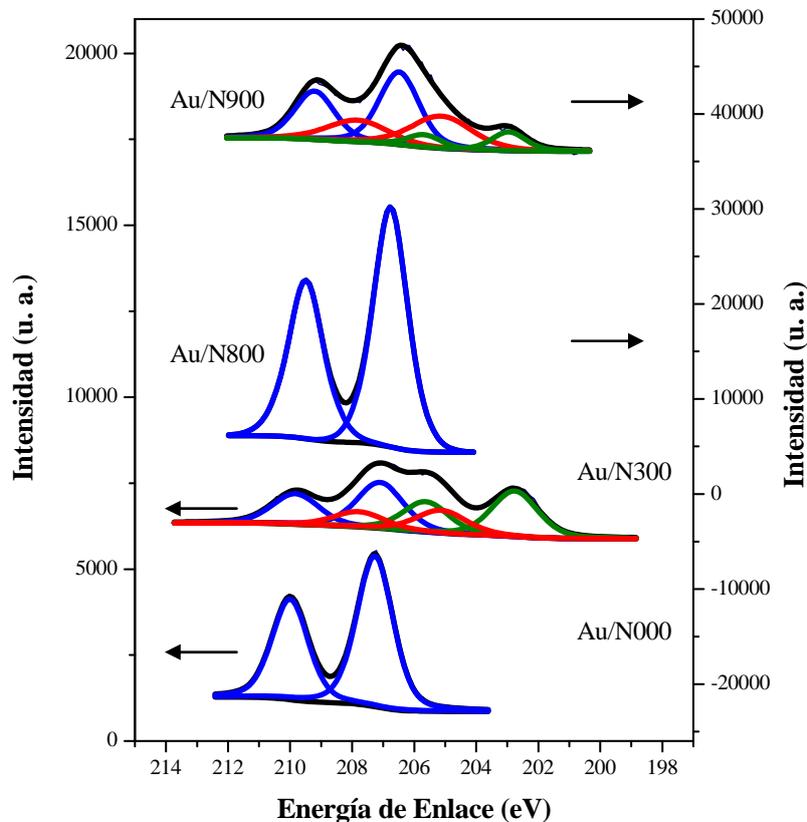


Figura 4. 14. Espectro XPS de la región Nb 3d de Au/N000, Au/N300, Au/N800 y Au/N900.

Para verificar algunas de las hipótesis planteadas se llevó a cabo el análisis de la región de Nb 3d (Figura 4. 14 y Tabla 4. 5). Para Au/N800 la ausencia de otras contribuciones Nb<sup>4+</sup> (solo se detecta Nb<sup>5+</sup>) permite afirmar que no existe transferencia de electrones desde el soporte a las partículas de oro. Por lo tanto los picos a menores energías de enlace que el Au<sup>0</sup> corresponderían a partículas de oro de muy pequeño tamaño. El corrimiento por efecto del tamaño del cristal para partículas metálicas fue observado para nanocristales de Pd soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5].

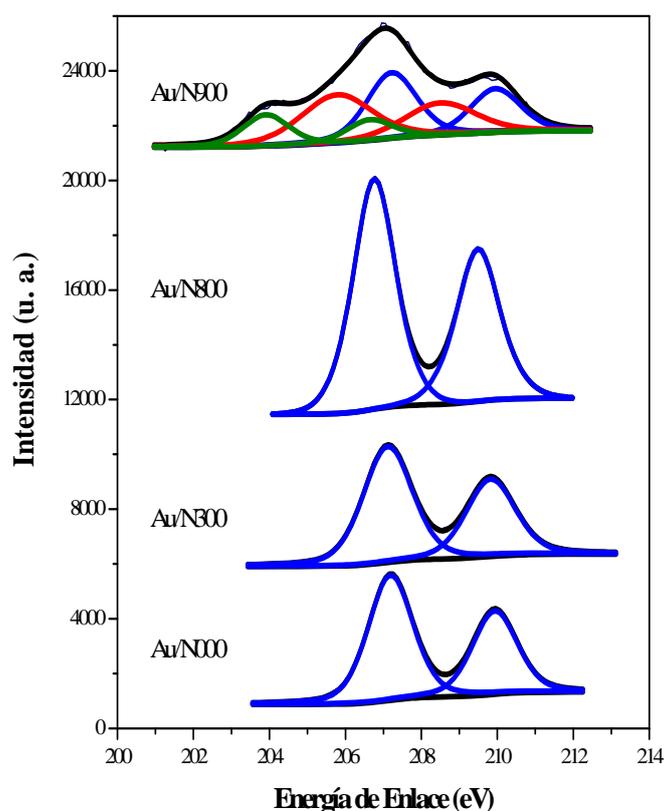
**Tabla 4. 5.** Parámetros de los XPS de la región Nb 3d de Au/N000, Au/N300, Au/N800 y Au/N900.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)		Especie	Porcentaje Atómico (%)
	Nb 3d <sub>5/2</sub>	Nb 3d <sub>3/2</sub>		
Au/N000	207.3	210.0	Nb <sup>5+</sup>	100
Au/N300	207.1	209.8	Nb <sup>5+</sup>	40
	205.1	207.8	Nb <sup>4+</sup>	21
	202.8	205.6	Nb <sup>0</sup>	39
	206.9	209.5	Nb <sup>5+</sup>	100
Au/N800	206.5	209.2	Nb <sup>5+</sup>	53
	205.1	207.8	Nb <sup>4+</sup>	35
Au/N900	202.9	205.7	Nb <sup>0</sup>	12

Para los catalizadores Au/N300 y Au/N900 se detectaron otras especies químicas diferentes a Nb<sup>5+</sup>, que se adjudican a Nb<sup>4+</sup> y Nb<sup>0</sup>. Así, las transiciones de oro de menores energías de enlace se deben a especies Au<sup>δ-</sup> que son consecuencia de una transferencia de electrones desde el soporte a la partícula del metal noble.

Al igual que la región Au 4f, en la región Nb 3d se observan algunas modificaciones en los espectros del segundo barrido (Figura 4. 15).

El análisis XPS correspondiente al segundo barrido de las muestras se reporta en la Figura 4. 15. Los espectros de Au/N000 y Au/N800 mantienen una sola contribución (Nb<sup>5+</sup>). Por su parte, en el espectro de Au/N300 desaparecen dos contribuciones dejando solo el Nb<sup>5+</sup>. Esto indicaría que se anula la transferencia de electrones del soporte a la partícula, ya que la especie Nb<sup>4+</sup> desaparece. En concordancia con esto, las contribuciones Au<sup>δ-</sup> en la región correspondiente a este metal también desaparecen (ver Figura 4. 15 y Tabla 4. 6).



**Figura 4. 15.** Espectro XPS de la región Nb 3d de Au/N000, Au/N300, Au/N800 y Au/N900. 2° barrido.

En el espectro de Au/N900 se observa el crecimiento de los dobletes correspondientes a Nb<sup>4+</sup> y Nb<sup>0</sup> durante el segundo barrido. Esto se corresponde con el aumento de la fracción de Au<sup>δ-</sup> en la región 96-74 eV, claramente desplazada hacia menores valores de energía de enlace. Ambos fenómenos serían consecuencia de un aumento de la interacción metal-soporte.

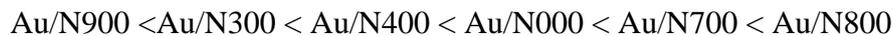
**Tabla 4. 6.** Parámetros de los XPS de la región Nb 3d de Au/N000, Au/N300, Au/N800 y Au/N900. 2° barrido.

Catalizador	Energía de Enlace (eV)		Especie	Porcentaje Atómico (%)
	Nb 3d <sub>5/2</sub>	Nb 3d <sub>3/2</sub>		
Au/N000	207.2	209.9	Nb <sup>5+</sup>	100
Au/N300	207.1	209.8	Nb <sup>5+</sup>	40
Au/N800	207.0	209.7	Nb <sup>5+</sup>	100
Au/N900	207.2	209.9	Nb <sup>5+</sup>	40
	205.8	208.5	Nb <sup>4+</sup>	42
	203.9	206.6	Nb <sup>0</sup>	18

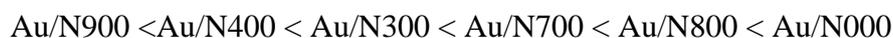
Finalmente se llevó a cabo la oxidación de monóxido de carbono, reacción sensible a la estructura de las partículas de oro [6].

Los perfiles obtenidos en función de la temperatura para los distintos catalizadores presentan diferencias. Para un análisis más sencillo de los resultados, haremos una discusión para temperaturas menores a los 125°C y otra para temperaturas superiores.

La actividad de los catalizadores puede ordenarse de la siguiente forma para temperaturas de reacción menores:



Por encima de los 125°C este orden se modifica y se transforma en:



Este cambio se debería al sinterizado de las partículas de oro bajo las condiciones de reacción para algunos catalizadores, mientras que otros permanecen estables. Esto redundaría en modificaciones en la curvatura de los perfiles de conversión. Por ejemplo, la curva de conversión correspondiente al catalizador Au/N800 sufre un cambio de pendiente entre los 80 y 100°C. Esto implica una desactivación parcial del catalizador en condiciones de reacción, que podría deberse al sinterizado de las partículas. El incremento de temperatura, una baja

área superficial, una determinada estructura cristalina, favorecen la migración de las partículas de oro, aumentando así la probabilidad de sinterizado. Si esto sucede, las partículas resultantes son de mayor tamaño y requieren de una mayor temperatura para ser catalíticamente activas. La meseta que se observa en la conversión correspondería al rango operativo comprendido entre la temperatura a la que se produce el sinterizado de las partículas y la requerida para su posterior reactivación.

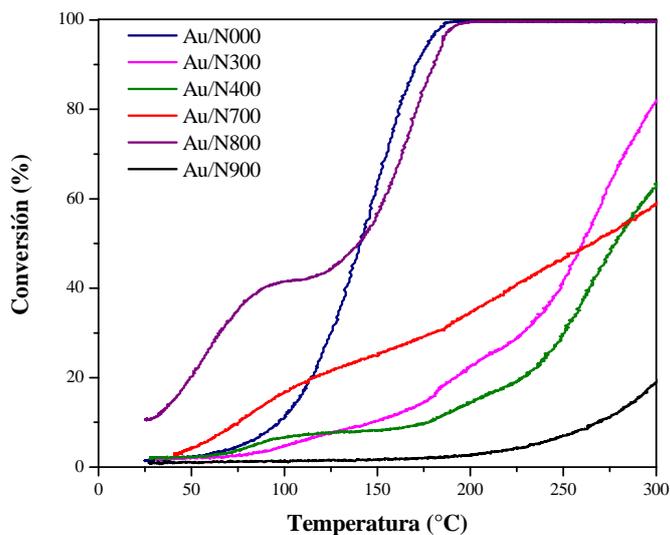


Figura 4. 16. Oxidación de CO sobre catalizadores Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

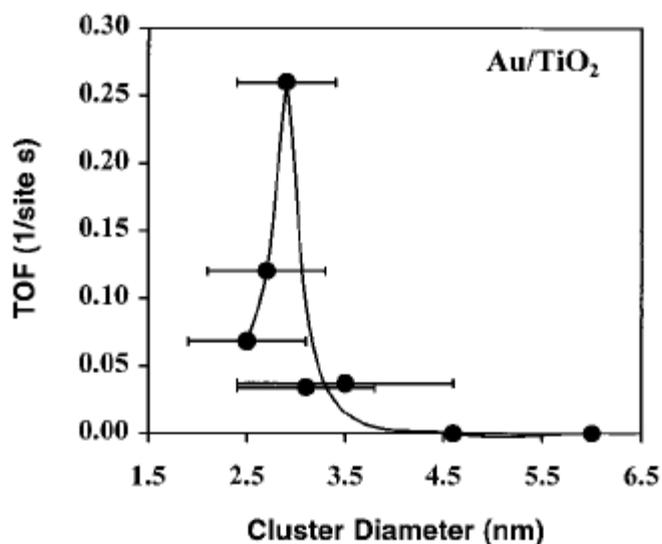


Figura 4. 17. Dependencia de la actividad en la oxidación de CO con el tamaño de las partículas de Au [6].

El catalizador Au/N800 se destaca del resto porque a temperatura ambiente alcanza un nivel de conversión del 10%. Para explicar esta diferencia se puede citar el trabajo de Valden *et al.* [6] que en su estudio de catalizadores modelo de Au/TiO<sub>2</sub> comprobaron la sensibilidad a la estructura de la reacción y determinaron que existe un tamaño de partícula óptimo por debajo o por encima del cual la actividad alcanzada es menor (ver Figura 4. 17). El tamaño de partículas de Au/N800 debe encontrarse cerca de este valor óptimo y el de las restantes muestras por debajo o por encima. De acuerdo al estudio HRTEM este tamaño sería menor a 5 nm. Por el contrario los catalizadores Au/N700 y Au/N900 tendrían partículas mayores (10-20 nm y 30 nm respectivamente). La muestra Au/N300 tendría partículas pequeñas (< 5 nm) pero que no se corresponden con el tamaño óptimo.

El perfil de Au/N000 es el único que exhibe la forma clásica correspondiente al perfil de conversión en oxidación de CO: un aumento gradual de la conversión con la temperatura, sin cambios en la curvatura una vez activado el catalizador. Si bien las condiciones de presión y temperatura para los análisis XPS son totalmente diferentes que para la reacción de oxidación de CO, podría encontrarse un vínculo entre el perfil de la Figura 4. 16 y los estudios XPS. Así, considerando que durante los estudios XPS el catalizador Au/N000 fue el único cuyo espectro no varió entre el primer y segundo barrido, se puede establecer que, para esta muestra, las partículas de oro son más estables, es decir que están fuertemente ligadas al soporte. Esto implicaría que el sistema presenta resistencia al sinterizado. Las partículas más pequeñas requieren una temperatura mayor para activarse, por eso el perfil plano hasta los 60°C. Una vez activadas resisten al sinterizado por lo que al conservarse en pequeña talla resultan ser las que alcanzan el 100% de conversión a menor temperatura.

Para explicar el perfil del catalizador Au/N300, debe considerarse que el mismo presenta una porción de partículas pequeñas (< 5nm de acuerdo a TEM). Las mismas no son tan estables como en el caso de Au/N000, y sinterizarían fácilmente dando lugar a partículas

de tamaño superior a los 10 nm. Esto indica una débil interacción del oro con el soporte N300 y además concuerda con la aparición de una contribución positiva en los XPS. De esta forma el perfil observado presenta cambios de curvatura y una conversión del 80% a 300°C. La situación del catalizador Au/N400 podría ser similar a esta.

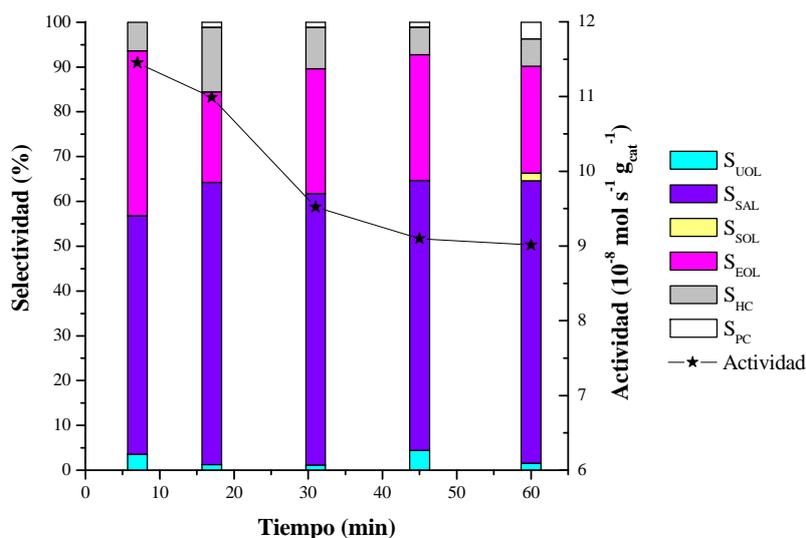
El perfil de Au/N700 presenta una pendiente inicial mayor, esto podría deberse al efecto promotor del encapsulamiento que sufre la partícula.

Finalmente, el catalizador Au/N900 presenta un perfil plano hasta que se activan las partículas que por ser de mayor tamaño requieren mayores temperaturas de reacción.

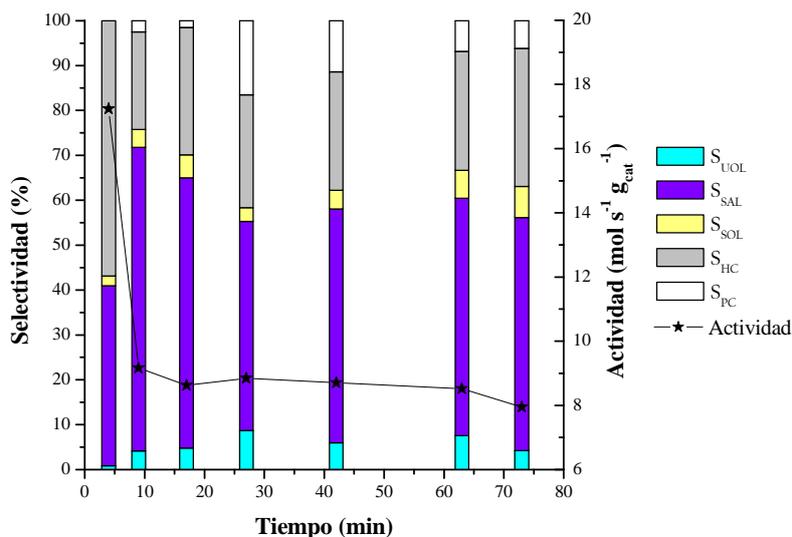
#### **4. 3. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.**

Para la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa se seleccionaron los catalizadores que mejores resultados dieron en la oxidación de CO, Au/N000 y Au/N800, desde el punto de vista de la conversión lograda a baja temperatura.

En la Figura 4. 18 se muestran los resultados catalíticos correspondientes a Au/N000. El nivel de actividad (expresado como moles de crotonaldehído convertidos por gramo de catalizador por segundo) es similar al alcanzado sobre los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>. Por el contrario, la distribución de productos es muy distinta. El catalizador es muy poco selectivo al alcohol crotilico ya que los niveles de selectividad hacia este producto no superan el 5%. Así, esta muestra es aún menos selectiva que Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4. 18.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/N000. Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

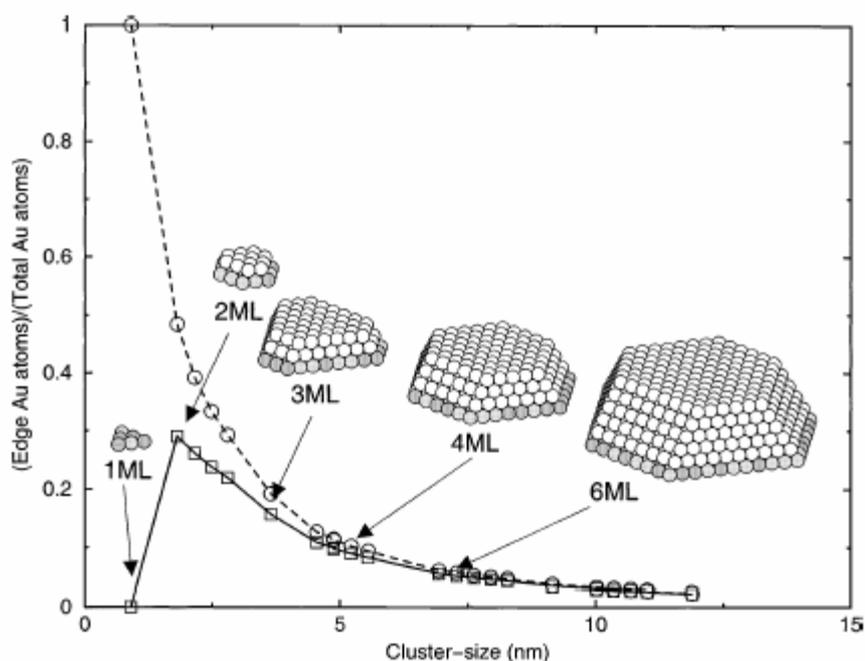


**Figura 4. 19.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/N800. Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

Es llamativa la relativamente alta producción etanol. Obviamente es necesaria una ruptura del crotonaldehído o de alguno de los productos para su formación. Podría suponerse que el etanol se forma a partir del butanol.

Los resultados de actividad y selectividad fueron similares para la muestra Au/N800 (Figura 4. 19), tanto en términos de actividad y selectividad.

Es difícil explicar porqué las pequeñas partículas de oro no son selectivas para hidrogenar el C=O frente al C=C para el caso de Au/N800 y Au/N000. Este resultado parecería contradecirse con el correspondiente a Au/CeO<sub>2</sub>, ya que en este último caso las partículas de oro menores a 4-5 nm eran altamente selectivas para hidrogenar el enlace carbonilo. Para explicar estos resultados, consideraremos que los sitios activos para la hidrogenación del enlace C=O, son los sitios de bajo número de coordinación, es decir bordes y esquinas [7,8]. De acuerdo a el estudio de Nørskov *et al.* [9], existe una marcada dependencia de la concentración de dichos sitios con el tamaño del cristal. Cuando las partículas de oro tienen un tamaño inferior a 2 nm el oro se encuentra como una monocapa, por lo tanto se pierden los sitios selectivo (Figura 4. 20). Esta pérdida de selectividad no afectaría notablemente la actividad de los catalizadores.



**Figura 4. 20.** Densidad de átomos en esquinas y aristas (símbolos cuadrados) y en contacto con el soporte (símbolos circulares) [9].

Del análisis del gráfico de la Figura 4. 20 puede concluirse que el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240 con 4-5 nm de tamaño de partícula presentaría un óptimo de selectividad y

actividad para nuestra reacción de interés. Además resulta evidente que el catalizador Au/N700 con partículas de 10-20 nm debería probarse para la reacción.

#### 4. 3. 3. Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.

Los catalizadores evaluados en fase gaseosa también fueron estudiados en fase líquida. Debido a la baja actividad mostrada luego de 7 hs en reacción (la conversión no superó el 5%) se decidió realizar el análisis a 36 hs de reacción.

Al igual que sobre Au/CeO<sub>2</sub>, se detectó la presencia de isopropanol que al ser producto de la reacción del solvente no fue considerado en los cálculos de selectividad.

La selectividad a UOL es notablemente baja en Au/N800, sin embargo la presencia dominante de SOL demuestra que el catalizador es hábil para hidrogenar el C=O.

Au/N000 presenta una mayor selectividad a UOL, esto se debería a una cinética más lenta de la hidrogenación del UOL y el SAL a SOL. La relación C=O/C=C de ambos catalizadores es similar por lo que ambos catalizadores presentan una capacidad hidrogenante similar.

**Tabla 4. 7.** Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre Au/N000 y Au/N800.

<b>Catalizador</b>	<b>Au/N000</b>	<b>Au/N800</b>
<b>Conversión</b>	24	22
<b>SUOL</b>	19	8
<b>SSAL</b>	23	2
<b>SSOL</b>	58	90
<b>C=O/C=C</b>	0.95	1.07

#### 4. 4. CONCLUSIONES

La síntesis de catalizadores de oro sobre diferentes estructuras cristalinas de niobia, dehidroxiladas en mayor o menor medida, permite la obtención de distintos tipos de partículas de oro, desde el punto de vista morfológico y químico. Los factores que gobiernan la morfología de la partícula depositada aún deben determinarse, esto deja la puerta abierta a próximos trabajos de investigación.

Por la inestabilidad frente a los Rayos X y los perfiles de conversión de CO es posible que durante la síntesis de los catalizadores las partículas se formen por Deposición-Precipitación. Al no producirse un intercambio entre el soporte y las especies precursoras del soporte las partículas no se encuentran enlazadas al soporte por lo que son susceptibles a sufrir un sinterizado cuando las condiciones del medio sean propicias.

En algunos casos las partículas obtenidas son demasiado pequeñas como para ser activas en la oxidación de CO o selectivas en la hidrogenación de crotonaldehído. Para nuestro conocimiento es la primera vez que se reportan valores bajos de selectividad para la reacción de hidrogenación o de actividad para la oxidación, originados en el tamaño de partícula demasiado pequeño. El desafío es promover el sinterizado previamente a su evaluación catalítica.

Aquellos catalizadores que no fueron tan activos en la oxidación de CO no han sido evaluados durante este trabajo de tesis en la hidrogenación de crotonaldehído. Sin embargo, a partir de la caracterización de los mismos, estos presentarían ciertas características que los transformarían en catalizadores selectivos. Estas características son una talla de partícula de entre 5 y 10 nm en algunos casos, o la encapsulación de las partículas de oro que en atmósfera de hidrógeno podría provocar una situación de SMSI que podría favorecer la hidrogenación del enlace carbonilo.

#### 4. 5. REFERENCIAS

- [1] K.V.R. Chary, K.S. Lakshmi, P.V. Ramana Rao, K.S. Rama Rao, M. Papadaki, *J. Mol. Catal. A* **223** (2004) 353.
- [2] R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A* **256** (2006) 225.
- [3] S. Bernal, J. J. Calvino, M.A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez-Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today* **50** (1999) 175.
- [4] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 172.
- [5] J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. E. Gigola, R. Touroude, *J. Catal.* **153** (1995) 86.
- [6] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **281** (1998) 1647.
- [7] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **213** (2003) 86.
- [8] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 1905.
- [9] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. Nørskov, *Catal. Lett.* **64** (2001) 101.

## CAPÍTULO V

### *“Catalizadores Au/FeOOH, Au/MnFeOOH y Au/CoFeOOH”*

## 5. 1. INTRODUCCION

En este capítulo se presenta la caracterización de los catalizadores preparados sobre goetita (FeOOH) y goetita sustituida con Mn (Mn-FeOOH) y Co (Co-FeOOH), denominados Au/G<sub>0</sub>, Au/G<sub>Mn</sub> y Au/G<sub>Co</sub> respectivamente.

Como ya fue comentado, la elección de esta familia de sólidos se basa en la posibilidad de que exista una transferencia electrónica desde el soporte a la partícula de oro. Milone *et al.* [1] postularon esta posibilidad para catalizadores de oro soportados sobre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita). Estos autores sugirieron que existiría una transferencia de electrones desde el soporte reducido al metal, aumentando así la densidad electrónica del oro. Entonces, sobre estas partículas de oro, la retrodonación con el orbital  $\pi^*_{C=O}$  se incrementa y la hidrogenación del grupo carbonilo es mayor que la del C=C.

En este contexto parece interesante el estudio de goetitas sustituidas con Mn y Co, como soporte para el oro, ya que los sustituyentes producen alteraciones en la reducibilidad del sólido, que resultan en una mejora de esta propiedad. Este hecho es importante ya que, como demostrarán Milone *et al.* [1,2], a mayor reducibilidad del soporte mayor es la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O. Por otra parte, la presencia de especies de hierro promotoras, que actúen como sitios ácidos de Lewis y promuevan la hidrogenación del C=O, es altamente pausable en la goetita y las goetitas sustituidas.

## 5. 2. EXPERIMENTAL

La caracterización de los catalizadores (BET, XRD, TEM y TPR) y la evaluación catalítica en fase líquida en un reactor batch se llevaron a cabo bajo las condiciones experimentales descritas en capítulos previos.

### 5.3. RESULTADOS

#### 5.3.1. Caracterización de los catalizadores.

En una primera instancia se llevó a cabo el análisis morfológico de los catalizadores, dado que las fluctuaciones de pH durante la síntesis y la calcinación efectuada en el tratamiento de los precursores de los catalizadores puede alterar las características físicas de las goetitas e inclusive producir un cambio de fase cristalina.

Las mediciones de áreas BET de los catalizadores (Tabla 5. 1) demuestran que esta no se ve seriamente afectada durante la síntesis.

**Tabla 5. 1.** Propiedades de los catalizadores soportados en goetitas.

Catalizador	%Au (p/p)	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Talla de partícula* (nm)
Au/G <sub>0</sub>	0.98	27.5	15
Au/G <sub>Mn</sub>	2.00	51.1	10
Au/G <sub>Co</sub>	1.98	88.0	15

\* Determinada por XRD.

Desde el punto de vista cristalográfico las goetitas tampoco sufren modificaciones en su estructura durante la síntesis de los catalizadores. Los difractogramas de cada muestra, mostrados en la Figura 5. 1, presentan los picos de difracción correspondientes a la estructura descrita en el Capítulo II.

Además, en la región de  $2\theta = 38.4^\circ$  aparece el pico de refracción del plano (111) del oro para los tres catalizadores. En las muestras Au/G<sub>0</sub> y Au/G<sub>Co</sub> dicho pico aparece con relativamente alta intensidad, en tanto que en Au/G<sub>Mn</sub> el mismo es más achatado, indicando la presencia de partículas más pequeñas. Así puede concluirse que en el catalizador Au/G<sub>Mn</sub> las partículas son de menor tamaño que en el caso de las otras dos muestras. Sin embargo, para los tres catalizadores el tamaño de los cristales de oro supera los 4-5 nm, que es el umbral de detección de la técnica de XRD.

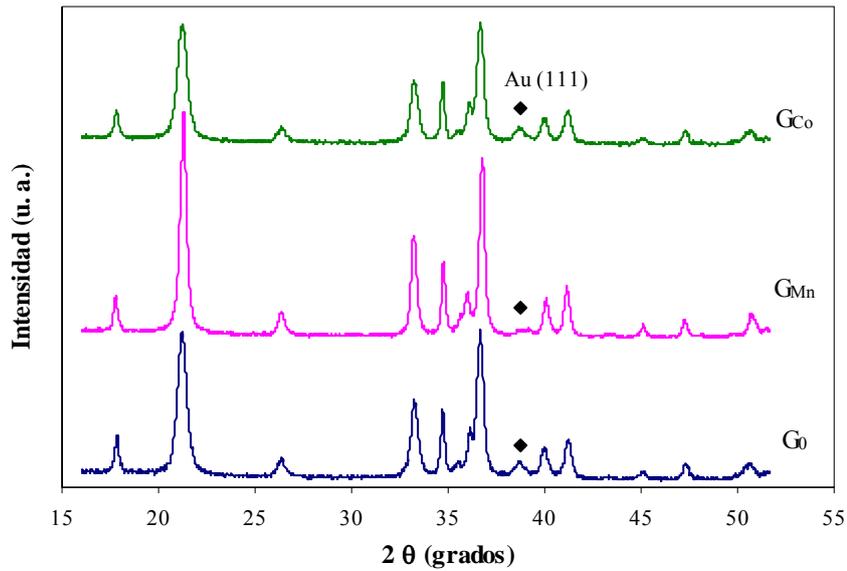


Figura 5. 1. Difractogramas de Au/G<sub>0</sub>, Au/G<sub>Mn</sub> y Au/G<sub>Co</sub>.

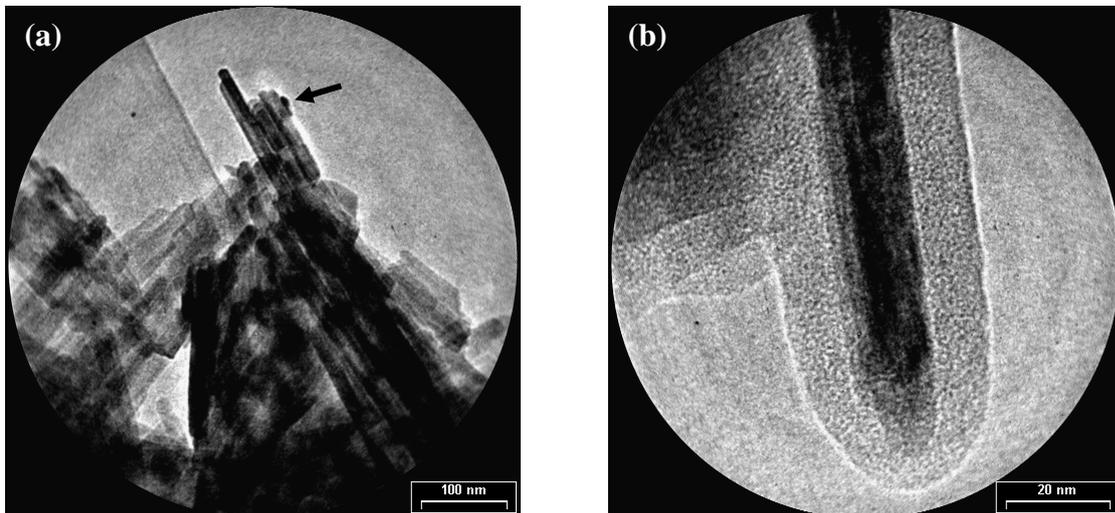
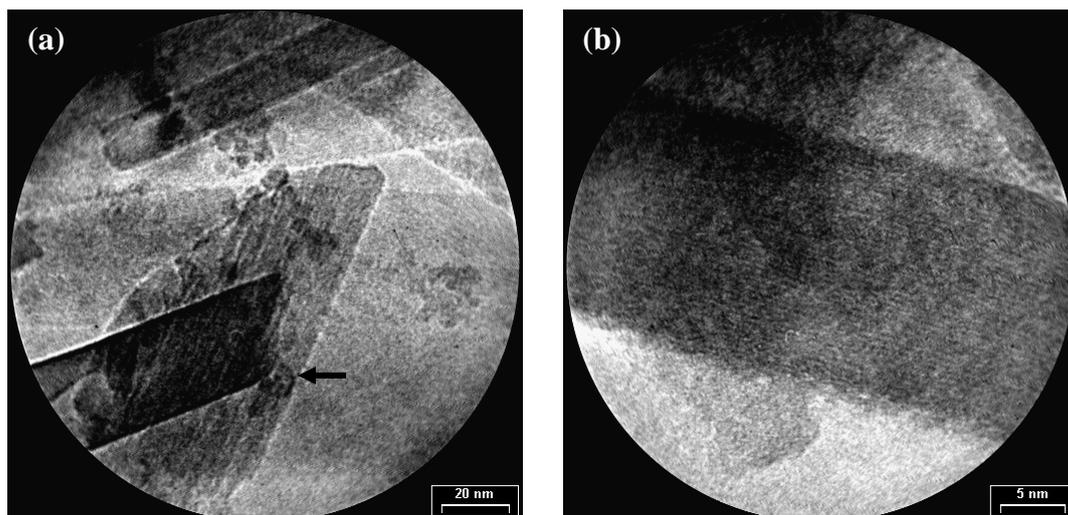


Figura 5. 2. Micrografías TEM de Au/G<sub>0</sub> mostrando (a) una partícula de oro y (b) un detalle del soporte.

Como continuación del análisis morfológico se presentan micrografías TEM de los catalizadores Au/G<sub>0</sub> y Au/G<sub>Co</sub> (Figura 5. 2 y Figura 5. 3). Es importante mencionar que las micrografías de Au/G<sub>Mn</sub> son similares.

Las micrografías TEM muestran en todos los casos partículas redondeadas, de tamaño superior a los 10 nm. La forma redondeada es indicativa de un pobre contacto con el soporte. El detalle del soporte permite observar la estructura laminar de la aguja. En algunos casos son apreciables los planos de la superficie del soporte, demostrando el ordenamiento cristalino del sólido y el hábito acicular de los cristales.



**Figura 5. 3.** Micrografías TEM de Au/G<sub>Co</sub> mostrando (a) una partícula de oro y (b) un detalle del soporte

El gran tamaño de partículas observado confirma la hipótesis planteada en el Capítulo II respecto al anclaje de las especies de oro precursoras en forma monodentada. Esto conduce a la formación de partículas inestables que durante el lavado del catalizador o en tratamientos térmicos no tan rigurosos tienden a sinterizar.

En cuanto a la concentración de oro fijada en cada una de las goetitas, el contenido de oro de Au/G<sub>Mn</sub> y Au/G<sub>Co</sub>, determinados por AAS, indican que ambas muestras retienen casi la totalidad del oro de la solución precursora. Por otra parte, sobre la muestra Au/G<sub>0</sub> solo se deposita el 50% de las especies precursoras del metal noble. Esto puede deberse a la baja superficie del soporte, que no ofrece un alto número de sitios de anclaje.

Los espectros IR de los catalizadores (Figura 5. 4) permiten observar un incremento en la intensidad de la banda ubicada a  $3140\text{ cm}^{-1}$  respecto a los correspondientes soportes. Esta banda corresponde a la vibración de tensión de los OH estructurales del soporte. El mismo fenómeno se observa sobre la banda de flexión de estos OH a los  $1655\text{ cm}^{-1}$ , por lo tanto podría concluirse que la presencia del oro promueve la hidroxilación del soporte. Ilieva *et al.* [3], en su estudio de catalizadores de oro soportados sobre hematita, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observaron también un aumento de estas bandas debido a la introducción de oro. La cuantificación

efectuada por estos investigadores indicó que existía una relación de 1.7 entre la intensidad sobre el soporte y el catalizador para la primera banda y de 2.1 para la segunda.

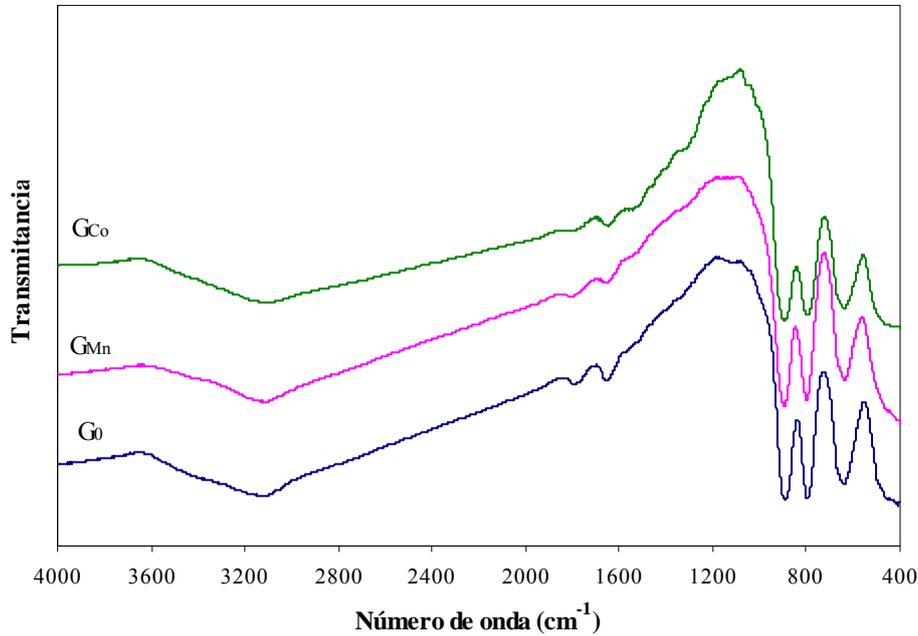
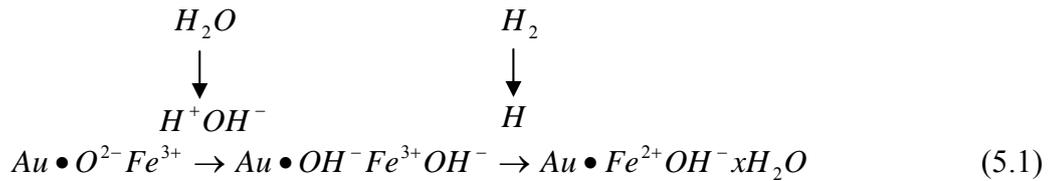


Figura 5. 4. Espectros FTIR de Au/G<sub>0</sub>, Au/G<sub>Mn</sub> y Au/G<sub>Co</sub>.

Ilieva *et al.* [3] postularon el efecto promotor que ejerce el oro sobre la hidroxilación de la superficie a partir de la siguiente ecuación:



Esto implica que las partículas de oro depositadas sobre el soporte tiene la habilidad de disociar agua, hidroxilando así la superficie.

La caracterización efectuada por TPR arrojó los resultados mostrados en la Figura 5. 5. Los primeros consumos de los perfiles se atribuyen a la reducción de la goetita a magnetita. Dichos consumos son desplazados hacia temperaturas menores con respecto al soporte puro.

El aumento de la reducibilidad del soporte a través de la incorporación del oro ha sido previamente reportado en la literatura [4,5,6].

La modificación del patrón de reducibilidad de las goetitas, hace posible observar para los tres casos la reducción de goetita a magnetita y de magnetita a Fe metálico como fenómenos separados. En los perfiles TPR de los soportes estos consumos se superponen (ver Figura 2.31).

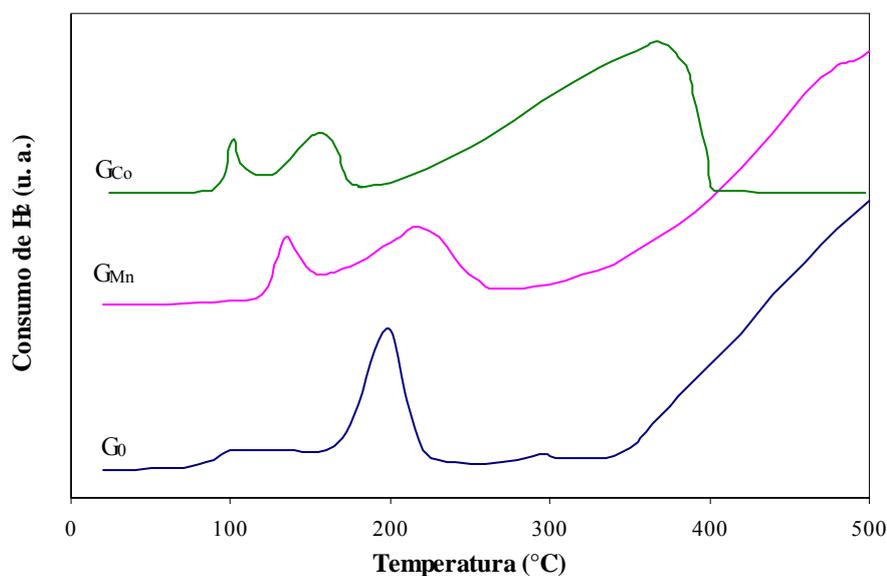


Figura 5. 5. Perfiles TPR de Au/G<sub>0</sub>, Au/G<sub>Mn</sub> y Au/G<sub>Co</sub>.

El perfil de Au/G<sub>Co</sub> demuestra que la reducción total del soporte a Fe metálico se desplaza 400°C hacia bajas temperaturas, este gran desplazamiento puede deberse a la mayor superficie del soporte con respecto a las otras goetitas.

Los consumos de H<sub>2</sub> correspondiente a ambas etapas de reducción se presentan en la Tabla 5. 2. Para la primera etapa el consumo es ligeramente superior al teórico, la relación consumo real/ teórico está, en todos los casos, alrededor de 1.3.

Para la reducción de goetita hasta Fe<sup>0</sup> el consumo real excede ampliamente al teórico (ver última columna de la Tabla 5.2). Para el caso de Au/G<sub>Co</sub> el consumo duplica el teórico.

La explicación referente al relativamente alto consumo de hidrógeno detectado en los TPR sería que el oro introduce especies reducibles en el sólido. La ecuación 5.1 explicaría este fenómeno.

**Tabla 5. 2.** Consumos de H<sub>2</sub> de los perfiles TPR

Catalizador	H <sub>r</sub> / H <sub>t</sub> <sup>a</sup>	H <sub>r</sub> / H <sub>t</sub> <sup>b</sup>
Au/G <sub>0</sub>	1.34	1.51
Au/G <sub>Mn</sub>	1.32	1.72
Au/G <sub>Co</sub>	1.30	2.31

<sup>a</sup> Relación entre los consumos de H<sub>2</sub> real y teórico considerando la reducción estequiométrica de goetita a magnetita.

<sup>b</sup> Relación entre los consumos de H<sub>2</sub> real y teórico hasta 500°C considerando la reducción estequiométrica de goetita a Fe<sup>0</sup>.

### 5. 3. 2. Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida.

En la Figura 5. 6 se presentan en forma comparativa los resultados de la evaluación catalítica de Au/G<sub>0</sub>, Au/G<sub>Mn</sub>, Au/G<sub>Co</sub> luego de tres horas de reacción. Los rendimientos totales y hacia cada producto (expresados en como moles convertidos por gramo de oro) demuestran que existen ligeras diferencias estructurales entre los catalizadores evaluados. Por otra parte, en forma general, esta familia de catalizadores presenta una muy pobre actividad. Por ejemplo, si comparamos los resultados de la Figura 5. 6 con los correspondientes a los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> (Capítulo III, Figura 3. 20) observamos que la actividad específica del oro soportado sobre la goetita es mucho menos que la que corresponde al metal noble soportado sobre ceria. La baja actividad del sistema Au/goetitas se debería al tamaño de las partículas del metal noble y a la ausencia de un efecto promotor del soporte. Como ya se ha mencionado, solo los defectos superficiales de la partícula de oro son capaces de escindir el H<sub>2</sub>, convirtiéndolo en especie activa para la hidrogenación. La concentración de especies

hidrogenantes sobre las partículas de oro de 15 nm soportadas sobre goetita es extremadamente baja.

A pesar de la baja actividad de las muestras, analizaremos la selectividad a los distintos productos, UOL, SAL y SOL (ver Figura 5. 6). Las diferencias entre los tres catalizadores son menores, sin embargo la muestra más selectiva al producto deseado es Au/G<sub>Co</sub>. Si bien comparativamente presenta una talla de partícula similar a la Au/G<sub>0</sub> la diferencia en selectividad podría atribuirse a la presencia de Co en el soporte. Es interesante señalar que los catalizadores preparados en base a Co presentan altas selectividades a UOL tanto en fase líquida [7] como gaseosa [8].

En forma general la selectividad a UOL obtenida luego de tres horas de reacción es similar a la observada sobre los catalizadores soportados en ceria.

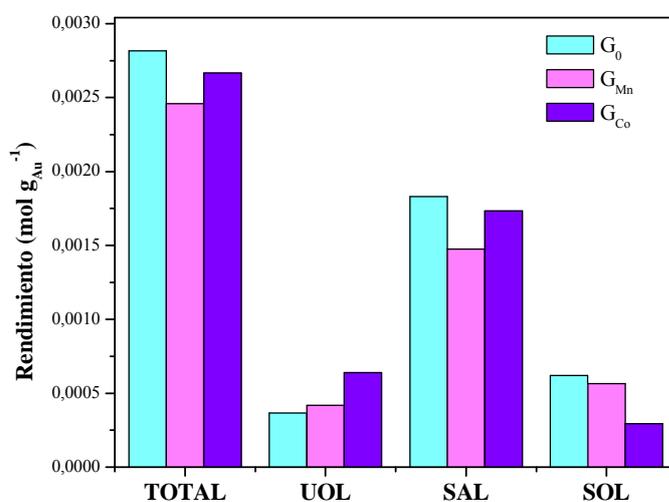
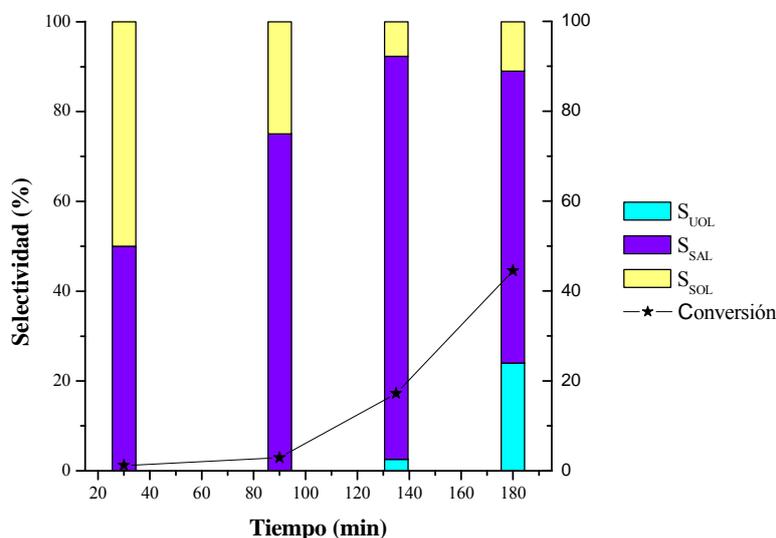


Figura 5. 6. Hidrogenación de crotonaldehído. Rendimientos totales y a los productos (3 h de reacción)

El estudio de la evolución de la conversión y las selectividades en el tiempo solo se llevó a cabo para el catalizador Au/G<sub>Co</sub> (Figura 5. 7). Al igual que sobre los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> (Capítulo III), en su etapa inicial la reacción atraviesa un período de inducción que podría atribuirse a la demora en la llegada del hidrógeno a la superficie catalítica. Es

importante mencionar que en ningún caso se observó la presencia de propanol como producto de reacción, ni de ningún otro producto secundario.



**Figura 5. 7.** Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre Au/G<sub>Co</sub>. Evolución de la conversión y las selectividades en el tiempo.

## 5. 4. CONCLUSIONES

La síntesis de catalizadores de oro soportados en goetita a través del método IAD conduce a la formación de partículas grandes, que por su baja actividad no resultan de interés para la reacción de hidrogenación de crotonaldehído.

Si bien se produce una alta interacción oro-goetita (evidenciada por los resultados FTIR y TPR) que introduce alteraciones en la reducibilidad y en la concentración de OH superficiales de las muestras, la influencia de la misma en los patrones catalíticos es difícil de observar. Más aún, a pesar de las grandes modificaciones introducidas por el Co y el Mn, las mismas no redundan en un comportamiento catalítico diferente para Au/G<sub>Mn</sub> y Au/G<sub>Co</sub> con respecto a Au/G<sub>0</sub>. Esto se debe principalmente a la baja actividad para la reacción de interés que dificulta la apreciación de diferencias en la selectividad de las distintas muestras.

La dimensión de las partículas de oro podría ser consecuencia de la baja área de los soportes utilizados. Para evitar esto y aprovechar las propiedades de los óxidos de hierro que permiten una mejora de la selectividad a UOL se planteó como alternativa la síntesis de catalizadores de oro depositados sobre una monocapa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispuesta sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de mayor área (sistema denominado genéricamente Au/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los resultados preliminares de la evaluación catalítica de los catalizadores Au/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están aún en discusión y se encuentran fuera del alcance de la presente tesis. Sin embargo es importante mencionar que se obtienen relativamente altas actividades y excelentes selectividades.

## 5. 5. REFERENCIAS

- [1] C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* **236** (2005) 80.
- [2] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno, *J. Catal.* **222** (2004) 348–356
- [3] L.I. Ilieva, D.H. Andreeva, A.A. Andreev, *Thermochim. Acta* **292** (1997) 169.
- [4] A. Venugopal, M. S. Scurrel, *Appl. Catal. A* **258** (2004) 241.
- [5] J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal. A* **259** (2004) 121.
- [6] M. Khoudiakov, M. C. Gupta, S. Deevi, *Appl. Catal. A* **291** (2005) 151.
- [7] C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal. A* **185** (1999) L181.
- [8] F. Djerboua, D. Benachour, R. Touroude, *Appl. Catal. A* **282** (2005) 123.

## CAPÍTULO VI

*“Otros catalizadores aplicados a la hidrogenación  
de crotonaldehído.”*

## 6. 1. INTRODUCCION

A fin de comparar los resultados obtenidos con los catalizadores de Au soportados en óxidos reducibles en la hidrogenación de crotonaldehído se estudiaron catalizadores Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una serie de Pt soportados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La elección de Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se basó en la inquietud de conocer la eficiencia intrínseca del oro, sin la influencia de un soporte reducible. Sólo se efectuó la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa. De esta forma se evitaron las complicaciones asociadas al uso de un solvente en fase líquida.

Los catalizadores de Pt se prepararon a fin de comparar patrones de actividad y selectividad entre ambos nobles, Au y Pt.

## 6.2. EXPERIMENTAL

### 6. 2. 1. Preparación de los catalizadores

El catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue preparado por la Dra. Svetlana Ivanova mediante el método de Intercambio Aniónico Directo con lavado al NH<sub>3</sub> descrito en el Capítulo II. Para ello se utilizó una  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 190 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, se preparó una solución de HAuCl<sub>4</sub> 10<sup>-4</sup>M y se utilizó el volumen requerido para alcanzar una carga metálica de 5% en el catalizador. Más detalles acerca de la preparación y la caracterización del mismo se pueden encontrar en la Ref. [1].

Para la síntesis de los catalizadores de Pt se utilizaron ZnO (42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (146 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) como soportes.

A fin de obtener distintos tamaños de partículas que resulten en posibles diferencias en la distribución de productos de reacción, se seleccionaron dos métodos de preparación: impregnación húmeda (IH) y deposición-precipitación (DP). En ambas preparaciones el

precursor utilizado fue  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . El contenido de Pt de las soluciones precursoras fue calculado para alcanzar un 2% p/p de metal en los catalizadores.

Para preparación por DP se calentó la solución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  a  $80^\circ\text{C}$  y el pH de la misma se ajustó a 8 mediante el agregado de NaOH 1M. Posteriormente se agregó el soporte y se reajustó el pH al valor establecido anteriormente. La solución fue mantenida bajo agitación vigorosa a  $80^\circ\text{C}$  durante 2h.

Los precursores de los catalizadores fueron filtrados, lavados con agua destilada y secados durante 24 hs en estufa a  $100^\circ\text{C}$ . Posteriormente fueron calcinados de acuerdo a lo detallado en la Tabla 6.1.

**Tabla 6. 1.** Preparación de los catalizadores.

Catalizador	Soporte	Método de preparación	Contenido Metálico (%)	Calcinación	Reducción
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	IAD	3.2	$300^\circ\text{C}/4\text{ h}$	$120^\circ\text{C}/1\text{ h}$
Pt/NDP	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	DP	1.2	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$
Pt/NIH	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	IH	0.9	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$
Pt/ADP	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	DP	2.1	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$
Pt/AIH	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	IH	1.1	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$	$300^\circ\text{C}/2\text{ h}$
Pt/ZnO	ZnO	IH	1.0	$400^\circ\text{C}/4\text{ h}$	$300^\circ\text{C}/4\text{ h}$

### 6. 2. 2. Hidrogenación de crotonaldehído.

La evaluación catalítica en fase gaseosa se llevó a cabo en el sistema descrito en el anexo, el mismo que se utilizara para evaluar los catalizadores de Au presentados en el Capítulo III, IV y V. La reducción de los catalizadores se llevó a cabo *in situ*. En el caso de la evaluación de los catalizadores de Pt la hidrogenación de crotonaldehído se llevó a cabo a  $80^\circ\text{C}$ .

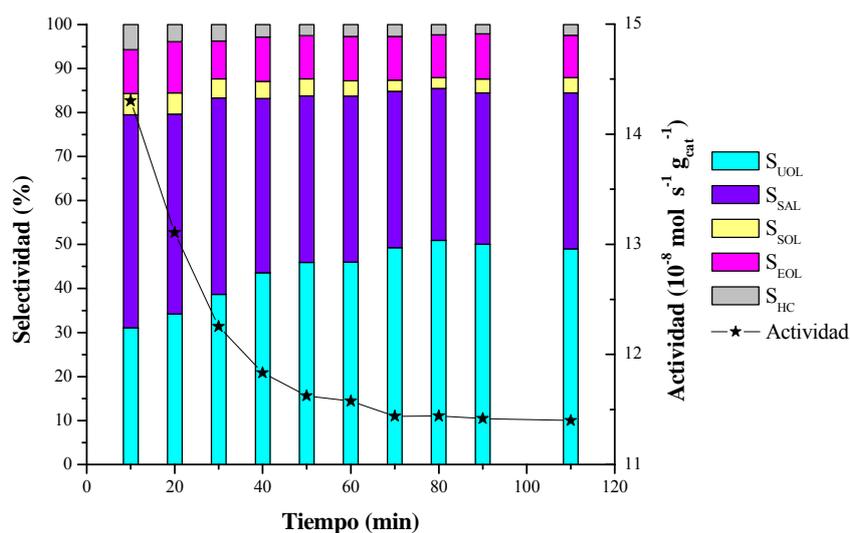
La hidrogenación en fase líquida se llevó a cabo en un reactor Parr a  $60^\circ\text{C}$  y 4 atm de presión de  $\text{H}_2$ , utilizando 100 mg de catalizador reducido *ex situ* e isopropanol como solvente.

### 6. 3. RESULTADOS

#### 6. 3. 1. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Fig. 6. 1 se presentan los resultados de selectividad y actividad para el catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados muestran que, a diferencia de lo observado sobre los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>, durante la evaluación del sistema Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se detectó un periodo de adsorción de larga duración, mostrándose que no hay adsorción de sustrato o productos sobre la alúmina.

Los productos detectados fueron UOL, SAL, SOL, EOL y HC. No se observaron productos de condensación (ver Figura 6. 1).



**Figura 6. 1.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Evolución de la Actividad y las Selectividades en el tiempo.

La selectividad hacia el producto deseado es cercana al 50%. Teniendo en cuenta que el soporte es inerte, no existiría una transferencia de electrones hacia las partículas del oro. Entonces, es comprensible que el valor de selectividad sea ligeramente inferior a los valores hallados en este trabajo para el oro soportado sobre ceria y a los datos reportados en la literatura para catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> [2, 3] y Au/ZnO [4, 5].

La actividad de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado estacionario ( $3.7 \cdot 10^{-6}$  moles s<sup>-1</sup> g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>) es similar a la observada sobre Au/CeO<sub>2</sub>240 sometido al pretratamiento **a** ( $3.3 \cdot 10^{-6}$  moles s<sup>-1</sup> g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>) y pretratamiento **b** ( $3.8 \cdot 10^{-6}$  moles s<sup>-1</sup> g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>). Esta similitud de actividades permitiría suponer que el tamaño de los cristales de oro de Au/CeO<sub>2</sub>240 es similar a los 1.9 nm de las partículas de oro depositadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dicha estimación del tamaño de partícula para el oro soportado sobre ceria de alta área es concordante con la estimación a partir de XRD (tamaño menor a 4nm)

La selectividad a UOL observada sobre Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es inferior al 70% observado sobre Au/CeO<sub>2</sub>240. Si se asumen tamaños de partículas similares, la diferencia sería consecuencia de la transferencia de electrones que se da entre las partículas de oro y un soporte reducible como la ceria. Según lo observado por Milone *et al.* [6], esta transferencia resulta en una mejora en la selectividad a UOL ya que se aumenta la retrodonación con el orbital  $\pi^*_{C=O}$ .

### 6. 3. 2. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Figura 6.2 se presentan los resultados correspondientes a la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida para los catalizadores de Pt soportados sobre alúmina.

Para Pt/AIH y Pt/ADP, durante los primeros minutos de reacción se observa un período de inducción que se correspondería con el tiempo que tarda el H<sub>2</sub> en difundir en el medio hasta alcanzar la superficie catalítica y/o a la fuerte adsorción de alguna especie, probablemente crotonaldehído. De ambos catalizadores el Pt/ADP resultó levemente más activo.

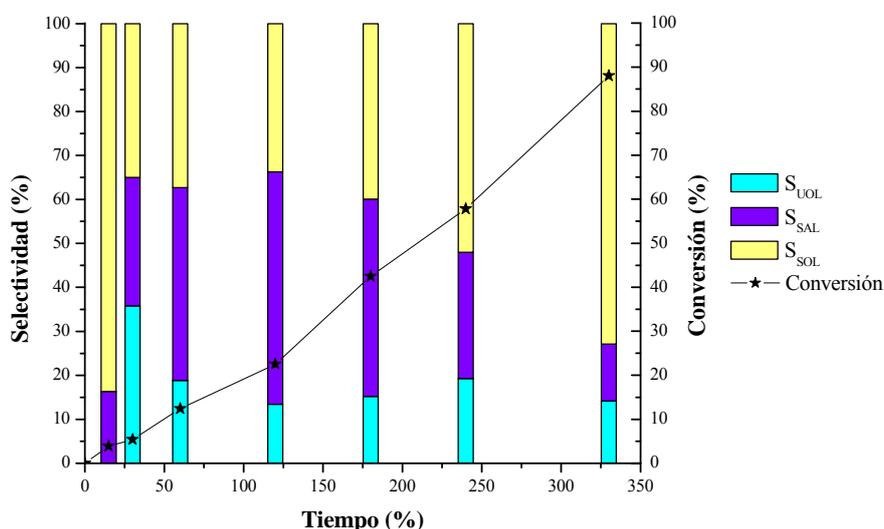
Analicemos ahora las selectividades a los distintos productos. Las tendencias observadas en función del tiempo son distintas para ambos catalizadores. En el caso de Pt/ADP los primeros minutos se caracterizan por una baja selectividad a UOL, siendo la

---

<sup>a</sup> Ver Capítulo III.

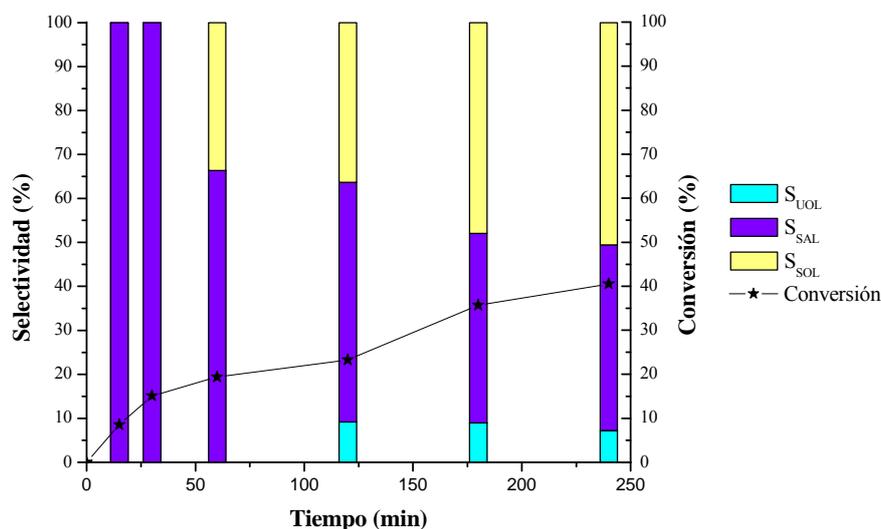
correspondiente a SOL la dominante. Esto estaría relacionado con la existencia de terraza de Pt donde es posible la adsorción de crotonaldehído en las estructuras  $\eta^2-(C,C)+\eta^2-(C,O)$ ;  $\eta^2-(C,C)+\eta^1-(O)$  y  $\eta^4-(C,C,C,O)$ . Estas tres conformaciones conducen a la formación de butanol [7]. El valor inicial relativamente alto, seguido de una caída en la selectividad a SOL, tendría su explicación en un proceso paulatino de envenenamiento de las partículas metálicas, disminuyendo así el tamaño de los ensambles. Esto redundaría en una caída en la selectividad a SOL y un aumento de la selectividad a UOL que llega a un valor de aproximadamente 15%. Este fenómeno fue reportado previamente por Bartók *et al.* [8] para la hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt soportado en bentonita.

Para tiempos mayores a 180 min la selectividad a SOL crece nuevamente a expensas del SAL. Es importante remarcar que este valor de  $S_{UOL}$  (15%) es relativamente alto, considerando que el Pt soportado sobre alúmina ha sido reportado como totalmente selectivo para la reacción de hidrogenación de crotonaldehído.



**Figura 6. 2.** Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre Pt/ADP. Evolución de la Conversión y las Selectividades en el tiempo.

En los perfiles de selectividad de Pt/AIH (Figura 6. 3) inicialmente se observa que la selectividad mayor es la correspondiente a SAL. Por otra parte, la selectividad a SOL es nula y luego aumenta paulatinamente a expensas de la selectividad a SAL. También aquí, al igual que para PtDPA, se observa un aumento de la  $S_{UOL}$  con el tiempo, que podría adjudicarse a un envenenamiento selectivo de la superficie metálica producto de la decarbonilación del crotonaldehído. A las 4 horas de reacción los valores de selectividad a UOL son menores que para PtDPA, lo que sugiere que a partir del método deposición-precipitación se obtiene una morfología de partículas de Pt que en el transcurso de la reacción resultan modificadas en una forma más selectiva a UOL que las correspondientes al método de impregnación húmeda.



**Figura 6. 3.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/AIH. Evolución de la Conversión y las Selectividades en el tiempo.

De la comparación de los resultados surge que existen importantes diferencias en las características catalíticas de ambas muestras, PtDPA y PtIHA. Teniendo en cuenta que el soporte es un óxido no reducible, no existirían especies activas sobre el mismo, ni en la interfase Pt- $Al_2O_3$ . La única diferencia en las muestras se debería a una distinta morfología de los cristales de Pt en un caso o en el otro (diferentes planos expuestos o diferente tamaño de partícula). Los estudios TEM realizados indican una importante diferencia en el tamaño de las

partículas de Pt en Pt/ADP con respecto a Pt/AIH: en el primer caso se observa una distribución bimodal con tamaños de partículas medios de 3 y 6 nm (Figura 6. 4. a); mientras que para el segundo catalizador existe una distribución monomodal de partículas de Pt, con un tamaño medio de 4 nm (Figura 6. 4. b). Podría sugerirse que el método deposición-precipitación es más apto para conseguir catalizadores de Pt selectivos y activos que el IH, cuando el soporte es alúmina.

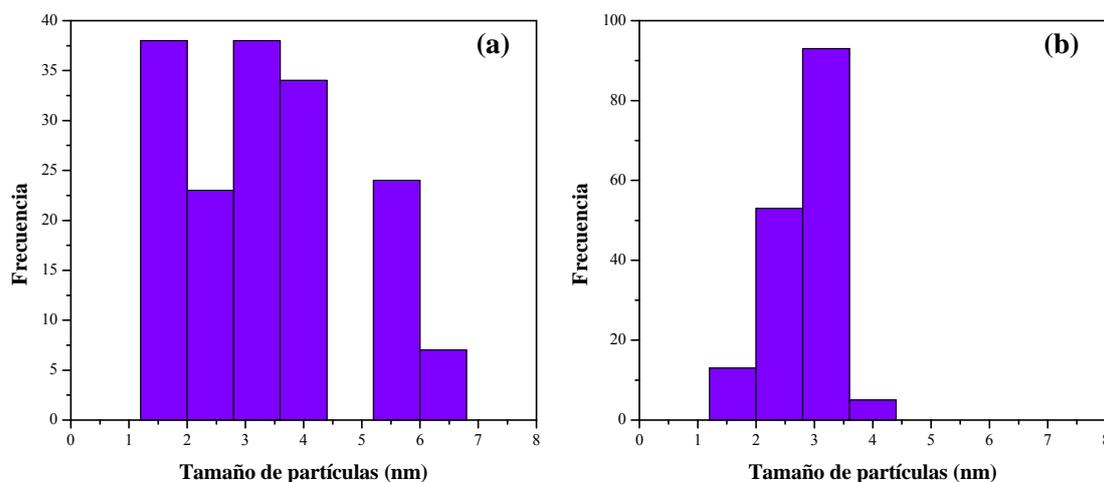
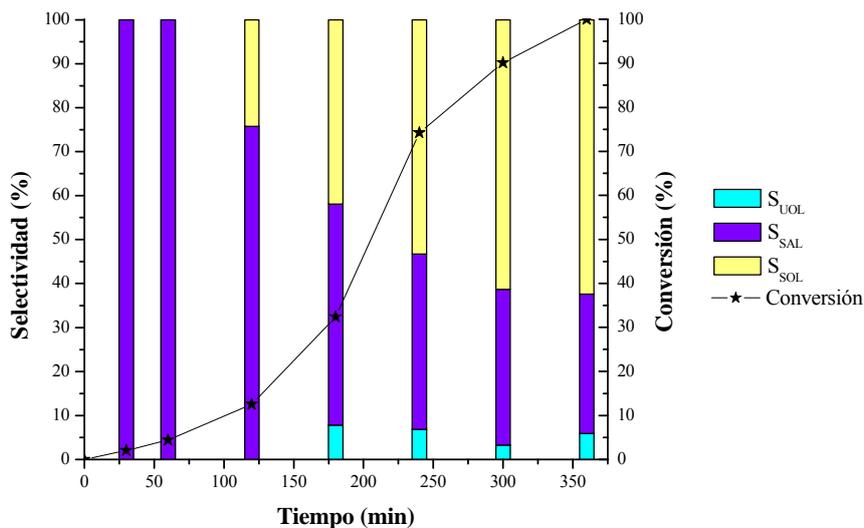


Figura 6. 4. Distribución de tamaño de partículas de (a) Pt/ADP y Pt/AIH.

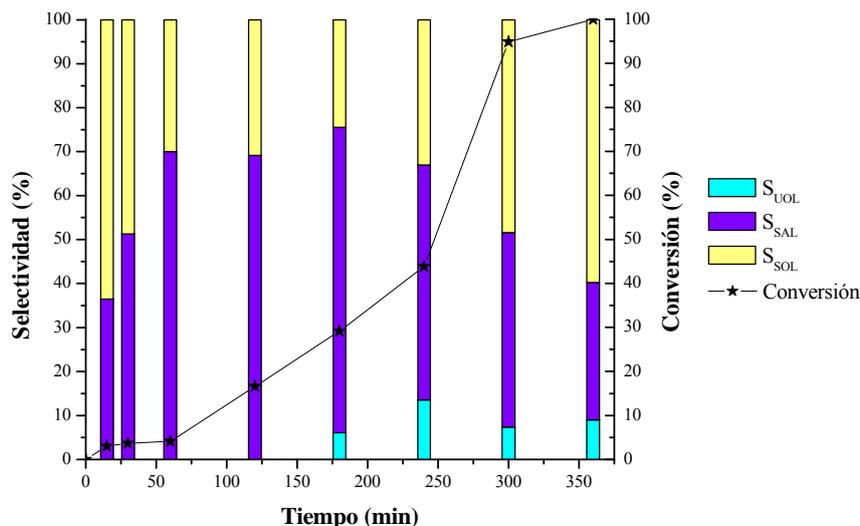
### 6. 3. 3. Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Los perfiles de conversión en función del tiempo de los catalizadores Pt/NDP y Pt/NIH (ver Fig. 6.5 y 6.6) muestran, en ambos casos, un período de inducción de al menos una hora, atribuido nuevamente a la difusión del H<sub>2</sub> hacia la superficie catalítica. Al igual que para los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el método DP permite la obtención de sistemas más activos.



**Figura 6. 5.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/NDP. Evolución de la Conversión y las Selectividades en el tiempo.

En cuanto a la selectividad, los perfiles que muestran las Figuras 6. 5 y 6. 6 tienen como característica común la evolución de  $S_{UOL}$  en el tiempo: una producción inicial nula, que aumenta levemente hasta alcanzar valores de 5 – 8%. La diferencia entre ambas muestras se da en la dependencia de la selectividad a SAL y a SOL con el tiempo. Mientras que para Pt/NIH se observa una selectividad inicial a SOL relativamente alta, que disminuye en las primeras horas, la correspondiente a Pt/NDP es nula y se incrementa con el tiempo. Nuevamente se sugiere que la morfología de las partículas es diferente en un caso y en otro, redundando en patrones de selectividad distintos.



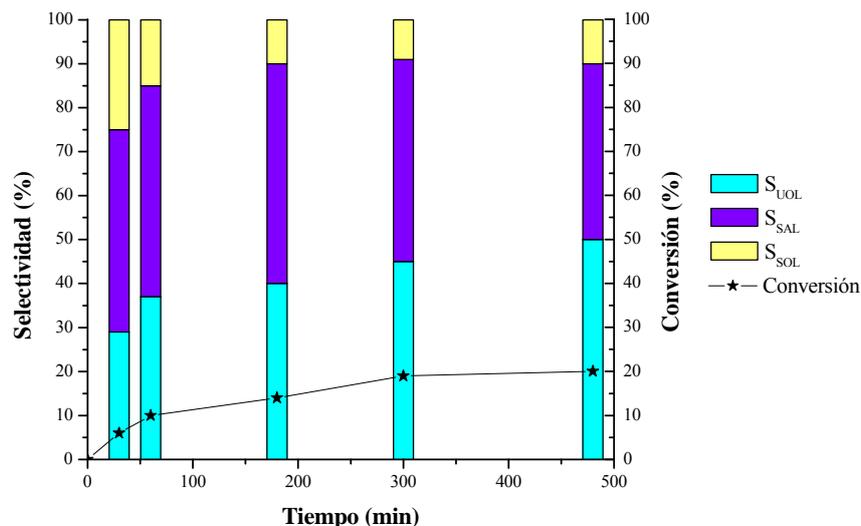
**Figura 6. 6.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/NIH. Evolución de la Conversión y las Selectividades en el tiempo.

#### 6. 3. 4. Pt/ZnO

Durante la etapa de síntesis de los catalizadores se ensayó la preparación de un catalizador Pt/ZnO por el método DP. Como consecuencia del punto isoeléctrico del soporte relativamente alto (PIE = 9.5), la cantidad de Pt depositada es baja. En consecuencia, para las masas utilizadas en el reactor, no se alcanza un nivel de conversión mayor al 2%. Esto dificulta el análisis cromatográfico de productos y reactivos.

En cuanto a Pt/ZIH, la muestra se redujo a 300 y 500°C, a fin de lograr una mayor interacción Pt-ZnOx [5].

Respecto a la conversión, la misma es relativamente baja para ambos catalizadores, y estos se desactivan fuertemente con el tiempo de reacción. Más aun, para el catalizador reducido a 500°C, la desactivación fue total a las 2 horas de reacción. Dado que durante los tests realizados con estas muestras se detectó la formación de una especie polimérica, la desactivación se vincularía con la adsorción irreversible de dicho polímero en la superficie del catalizador. Teniendo en cuenta la baja superficie específica del soporte ZnO (40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) este fenómeno conlleva a la pronta desactivación del catalizador.



**Figura 6. 7.** Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/ZnO. Evolución de la Conversión y las Selectividades en el tiempo.

Los perfiles de selectividad versus tiempo del catalizador Pt/ZnO reducido a 300°C se muestran en la Figura 6. 7. El resultado más importante fue que la selectividad a UOL es relativamente alta en todo el tiempo de reacción (67% - 70% luego de 24 hs de reacción). Este valor es similar al obtenido por Ferretti *et al.* [9] al estudiar la misma reacción sobre catalizadores de Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>. Como en el caso de los otros catalizadores de Pt estudiados, se observó un aumento de S<sub>UOL</sub> con el tiempo que sería causado por el envenenamiento de sitios selectivos a la hidrogenación del enlace C=C.

El valor obtenido para la selectividad al alcohol no saturado es un resultado muy importante, ya que se encuentra entre los más altos reportados en la literatura. Así el catalizador Pt/ZnO preparado a partir del precursor clorado es un sistema altamente selectivo. Más aún, si se comparan los resultados con el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>240, el catalizador en base a Pt es más selectivo que el de oro soportado. Sin embargo, el sistema Pt/ZnO presenta la importante desventaja de su rápida desactivación. La baja actividad lograda provoca que el rendimiento a UOL sea muy pobre. Se llevaron a cabo ensayos catalíticos para estudiar la

posible reutilización de las muestras, los resultados indicaron que esta desactivación no es reversible.

Al igual que para los otros catalizadores estudiados, se observó una alta selectividad inicial a SOL, que luego disminuyó con el tiempo de reacción.

#### 6. 4. CONCLUSIONES

La evaluación del catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demostró la importancia de la elección del soporte para la obtención de un catalizador selectivo a la hidrogenación del enlace C=O. La transferencia de electrones entre soporte y partícula mejora notablemente la selectividad del metal noble. Por tal motivo, para la hidrogenación de crotonaldehído se requiere un catalizador de oro soportado en un óxido reducible.

Una situación similar es la observada en los catalizadores de Pt donde la mejor selectividad se observó sobre el catalizador Pt/ZnO, hecho relacionado con la reducibilidad del soporte. Al igual que lo observado en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre Au/CeO<sub>2</sub> la selectividad a UOL y a SOL crece en el tiempo, en tanto que la correspondiente a SAL disminuye. Esto indicaría el envenenamiento selectivo de los sitios que hidrogenan el C=C, lo que redundaría en una mejora de la selectividad a UOL.

Teniendo en cuenta que la escasa producción de UOL sobre Pt/ZnO se vincula con una fuerte desactivación y que el bajo área del sistema acelera este fenómeno, puede postularse un modelo de catalizador activo y selectivo: Pt soportados sobre una monocapa de ZnO<sub>x</sub> depositada sobre un sólido de alta área específica (alúmina, zeolitas, etc.).

## 6. 1. REFERENCIAS

- [1] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Appl. Catal. A: Gen.* **298** (2006) 57.
- [2] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* **74** (2002) 65.
- [3] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* **223** (2004) 328.
- [4] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chem. Comm.* **21** (1999) 2151.
- [5] J. E. Bailie, H. A. Abdullah, J. A. Anderson, C. H. Rochester, N. V. Richardson, N. Hodge, J. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4113.
- [6] C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* **236** (2005) 80.
- [7] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **152** (1995) 217.
- [8] I. Kun, G. Szöllösi, M. Bartók, *J. Mol. Catal.* **169** (2001) 235.
- [9] G. Santori, M. Casella, O. Ferretti, *J. Mol. Catal.* **186** (2002) 223.

## **CAPÍTULO VII**

### ***“Conclusiones generales”***

El trabajo desarrollado en la presente tesis permite concluir que:

1) El estudio en fase gaseosa de los catalizadores de oro soportados permite analizar los patrones de selectividad en la hidrogenación de crotonaldehído en ausencia de reacciones derivadas de otros compuestos, como sería el caso del solvente en fase líquida. De esta forma los resultados obtenidos reflejan las propiedades intrínsecas del oro en reacciones de hidrogenación selectiva, despojados de efectos secundarios que podrían enmascararlas. Por lo tanto los catalizadores deberían evaluarse en fase gaseosa y luego en fase líquida.

2) En fase líquida el solvente tiene asociado un efecto secundario indeseable: la disminución, para todos los casos, de la actividad y selectividad a alcohol crotilico (el producto deseado) de las muestras. Esto es consecuencia de la competencia por sitios activos y selectivos entre el solvente y el crotonaldehído (catalizadores de Au).

3) A pesar del efecto del solvente la selectividad a alcohol crotilico alcanzada sobre oro soportado sobre CeO<sub>2</sub> de alta área superficial (240 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) es una de las mayores reportadas en la literatura para la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre catalizadores no promovidos.

4) El Au es intrínsecamente más selectivo que el Pt en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído.

5) Expresando la actividad de los catalizadores como mol de crotonaldehído convertido por gramo de metal, el Au es un orden de magnitud menos activo que el Pt en condiciones de fase gaseosa. Sin embargo esta diferencia desaparece en fase líquida.

6) Es necesario un tamaño de partículas de oro menor a 9-10 nm para lograr selectividad al producto deseado. De lo contrario se pierden totalmente la alta selectividad intrínseca del oro.

7) Las partículas menores a 2 nm tampoco serían selectivas, al menos en lo que respecta a la niobia como soporte.

8) Las mismas consideraciones son validas para la actividad específica del oro cuando el tamaño del cristal es menor a 2 nm o mayores a 9-10 nm. Fuera de este rango la actividad decae bruscamente.

9) Es de fundamental importancia la selección del soporte para aumentar la selectividad del oro hacia el producto deseado. Por un lado la posibilidad de una transferencia de electrones desde el soporte al oro aumenta la velocidad específica para hidrogenar el grupo C=O. Además la estructura cristalina, la presencia de defectos, las especies responsables de la fijación del precursor, son parámetros que determinan la morfología de la partícula que a su vez juega un rol importante en la selectividad. Tenemos que nombrar también la influencia de dichos parámetros del soporte en la estabilidad del las nanopartículas.

# **ANEXO**

---

### **A. 1. TPR**

El equipo TPR utilizado para las determinaciones presentadas en esta tesis está compuesto de dos corrientes de gas (Ar y H<sub>2</sub>) conectadas a un controlador de flujo de tipo BROOKS que regula el caudal del gas entrante al reactor que contiene la muestra. El reactor está colocado en el interior de un horno programable. El consumo de H<sub>2</sub> es registrado por un detector TCD.

El reactor es un tubo de cuarzo en forma de U de 6.6 mm de diámetro interno, en el que la muestra es ubicada entre dos trozos de lana de cuarzo.

A fin de retener las trazas de agua presentes en los gases alimentados al sistema y el agua formada durante la reducción del sólido el sistema cuenta con tamices moleculares ubicados aguas abajo y arriba del reactor.

Para los ensayos se utilizaron 50 mg de muestra y una mezcla de H<sub>2</sub> (2 ml min<sup>-1</sup>) diluida en Ar (50 ml min<sup>-1</sup>). La temperatura fue llevada desde temperatura ambiente a 900°C a 15°C min<sup>-1</sup>.

### **A. 2. HRTEM.**

Los ensayos de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución se utilizaron microscopios TOPCON 002B y JEOL 2100C.

Las muestras que son analizadas deben ser transparentes a los electrones y presentar una buena resistencia al bombardeo electrónico en vacío. Para la preparación de la muestra el catalizador es molido en mortero de ágata, el polvo resultante es puesto en suspensión en una solución etanólica y dispersado por ultrasonido. Una gota de esta suspensión es depositada sobre el soporte y luego es secada. El soporte es una grilla de cobre de 2 a 3 mm formando un tamiz metálico recubierto por un film de carbón perforado. La grilla es ubicada sobre un portaobjeto e introducida en la cámara de inserción del microscopio (vacío primario) antes de

---

ser trasladada a la cámara de análisis (vacío secundario) donde la presión es de  $10^{-5}$  Pa, la misma es asegurada por una bomba iónica.

### **A. 3. XPS.**

La Espectroscopía de fotoelectrones X (XPS) fue realizada con un equipo Multilab 2000 Thermo Electron con un ánodo de Mg ( $K\alpha = 1253.6$  eV).

El equipo consta de una cámara de preparación y una cámara de análisis donde la presión de  $10^{-9}$  Pa. La muestra, en forma de pastilla es colocada en el portamuestra, desgaseada a temperatura ambiente en la cámara de preparación y luego introducida transportada a la cámara de análisis. En aquellos casos donde se analizaron muestras reducidas los pre-tratamientos se llevaron a cabo *ex-situ*.

El analizador del equipo está acoplado a un sistema de adquisición de datos.

Para el tratamiento de los datos se corrigieron los efectos de carga tomando como referencia, en la mayoría de los casos, el pico de C 1s a 284.6 eV. Los picos fueron deconvolucionados e integrados, previa sustracción de un background de tipo Shirley. Para la deconvolución se propusieron curvas con un 30° Lorentzianas y un 70 % Gaussianas.

Para el cálculo de las relaciones Au/Ce reportadas en el Capítulo III las intensidades de los picos fueron afectadas por los factores de Scofield [1] provistos por los fabricantes del ESCA utilizado

### **A. 4. XRD.**

Para la obtención de los difractogramas se utilizaron equipos D8 ADAVANCE Bruker (equipado con un detector Vantec) Siemens D5000, ambos equipados con un anti-cátodo de Cu ( $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ ).

---

En ambos equipos la fuente se encuentra fija sobre el denominado círculo del difractómetro. Cuando el portaobjeto gira un ángulo  $\theta$  alrededor del eje del difractómetro el detector recibe las ondas difractadas en un ángulo  $2\theta$ .

Para la adquisición de la mayoría de los difractogramas se utilizó el siguiente programa:

- ángulo de barrido:  $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
- paso en  $2\theta$ :  $0.02^\circ$
- tiempo de lectura: 2s

Los difractogramas fueron comparados con las fichas de referencia JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

#### ***A. 4. 1. Preparación de la muestra***

Todas las muestras fueron molidas en mortero de ágata. Para la utilización del primer difractómetro una gota de una dispersión de la muestra en etanol es colocada sobre el portaobjeto de vidrio, el solvente es evaporado y el portaobjeto colocado en el interior del equipo. Cuando se utilizó el equipo Siemens el sólido molido fue colocado en forma de una capa fina y uniforme sobre el portamuestra.

#### ***A. 4. 2. Determinación del tamaño de partícula***

Cuando el tamaño de una partícula es muy inferior al  $\mu\text{m}$ , el número de planos (hkl) coherentes participantes de una reflexión hkl es tan pequeño como para que se observe una relajación en las condiciones de difracción que provocan un ensanchamiento de los picos del difractograma. Por esto, para el cálculo del tamaño de partícula, es aplicable la ecuación de Scherrer [2].

---

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

donde:

$\beta_{hkl}$  = FWHM del pico de difracción  $hkl$

$K=0.9$  (constante de Scherrer, en este caso 0.9 porque se utiliza el FWHM del pico)

$\lambda = 0.154$  nm (longitud de onda de los rayos incidentes)

$L_{hkl}$  = Longitud del cristal en nm (en este caso Diámetro de la partícula)

$\theta_{hkl}$  = ángulo de Bragg del pico de difracción  $hkl$

En el caso del estudio de partículas de oro el valor que arroja esta ecuación es considerado como el tamaño de la partícula del metal noble y no como su dominio cristalino.

## A. 5. AAS

La Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer 2380 equipado con una lámpara catódica de oro a 43 nm y una corriente de 5-10 mA. Las soluciones standards fueron preparadas antes de cada medición, en concentraciones entre 5 y 50 ppm. El límite de detección del oro en esta técnica es de 0.03 ppm, medida a una longitud de onda de 242.8 nm.

## A. 6. Dispositivo experimental de la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa

En la Figura A. 1 se presenta un esquema del dispositivo armado para la hidrogenación selectiva de crotonaldehído en fase gaseosa

Para llevar a cabo la reacción la presión del sistema se fijó a un valor próximo a la atmosférica, haciendo necesaria la colocación de una bomba al final de la línea para asegurar la circulación del gas a través del sistema.

---

Para la purificación del H<sub>2</sub> se colocaron filtros de zeolitas y de MnO<sub>2</sub> que extraen las trazas de agua y oxígeno. Los mismos están colocados aguas arriba del saturador de crotonaldehído.

El flujo de gas fue monitoreado mediante un *flowmeter* colocado antes del saturador.

El crotonaldehído fue inyectado con una microjeringa en un lecho de lana de cuarzo colocado en el saturador. Este se sumergió en un baño de hielo y agua para mantener una temperatura constante de 0°C asegurando así un flujo constante de crotonaldehído.

Para llevar a cabo la reacción se utilizó un micro-reactor de cuarzo con una frita sobre la cual se depositó el lecho catalítico. El reactor se colocó dentro de un horno cerámico conectado a un controlador de temperatura.

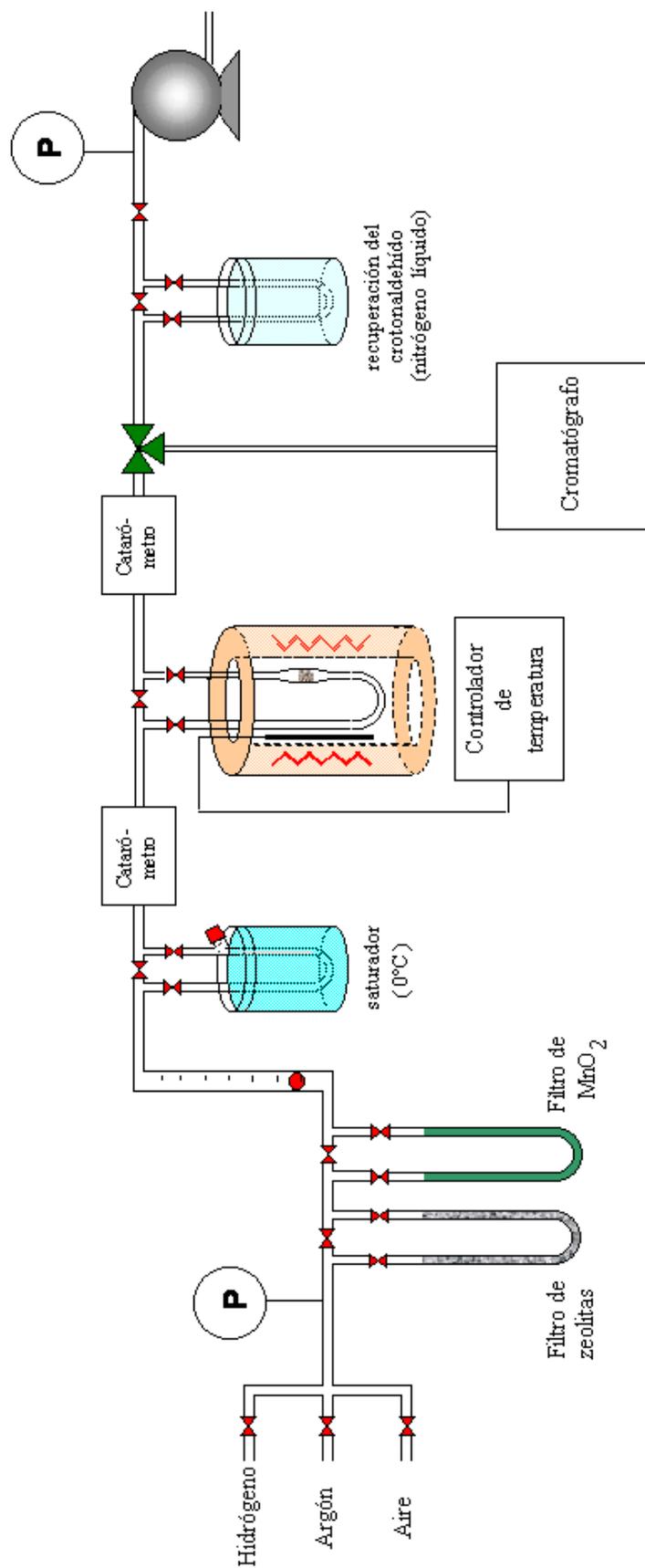
Aguas arriba y abajo del reactor se instalaron dos catarómetros para monitorear la presencia de crotonaldehído.

Las muestras gaseosas fueron tomadas mediante una válvula de tres vías accionada automáticamente y analizadas en el cromatógrafo conectado al sistema. Los productos de reacción fueron analizados en un equipo provisto de una columna DB-Wax (J&W Scientific) de 30 m de longitud y 0.5461 mm de diámetro. Los productos de condensación fueron analizados en una columna Chromapack CP-Wax-58CB conectada a un espectrómetro de masa FISIONS, y los hidrocarburos usando un cromatógrafo equipado con un detector FID y una columna CP-SIL5CB.

A fin de recuperar el crotonaldehído no reaccionado y los productos de reacción se colocó una trampa de nitrógeno líquido.

Como los pre-tratamientos del catalizador se llevaron a cabo *in situ* el sistema se preparó para permitir el uso de aire, hidrógeno y argón. Este último se utilizó para evacuar el sistema entre pre-tratamientos consecutivos.

El caudal másico de crotonaldehído fue mantenido alrededor de  $1.2 \times 10^{-7}$  mol s<sup>-1</sup>.



**Figura A. 1.** Esquema del dispositivo experimental utilizado en la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa.

### A.7. Cálculo de Conversión y Selectividades

El cálculo de la conversión y las selectividades se llevó a cabo a partir de las cromatografías obtenidas. Para ello las áreas de los diferentes picos fueron afectadas por factores de sensibilidad obtenidos de las tablas de Dietz [3], siendo los valores de los mismos de 1 para el crotonaldehído, alcohol crofílico, butanol y butanol, 1.4 para hidrocarburos, 0.5 para etanol y 2.13 para los productos de condensación.

Las expresiones utilizadas para calcular la conversión (X%) y las selectividades (S<sub>x</sub>%) fueron las siguientes<sup>a</sup>

$$X\% = \frac{\sum A_{\text{productos}}}{A_{\text{Crotonaldehído}} + \sum A_{\text{productos}}} \times 100\%$$

$$S_x\% = \frac{A_x}{\sum A_{\text{productos}}}$$

donde x corresponde a UOL, SAL, SOL, EOH, HC o PC.

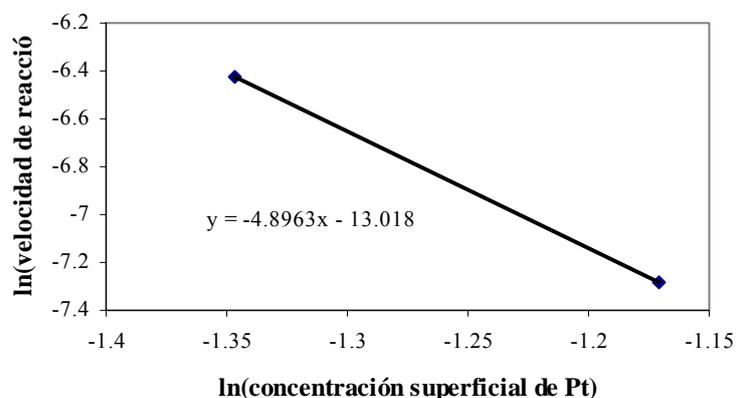
### A. 8. Evaluación de problemas difusionales en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida

La hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida implica la presencia de un sistema heterogéneo. Por lo tanto pueden existir problemas difusionales externos e internos. Los externos corresponden a la difusión del H<sub>2</sub> en el líquido y del crotonaldehído en el solvente y los internos a la difusión intrapartícula de los reactivos.

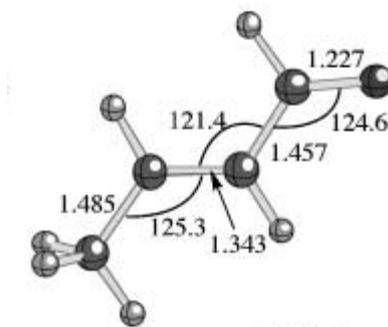
A fin de determinar las condiciones operativas óptimas se realizó un estudio aumentando la velocidad de agitación del reactor. De esta forma se comprobó que a partir de las 400 rpm el sistema se encuentra libre de control difusional externo ya que a partir de este valor se obtiene una actividad constante

<sup>a</sup> Los valores de áreas utilizados corresponden a las obtenidas a partir de la cromatografía, afectadas por el factor de sensibilidad y el coeficiente estequiométrico correspondiente.

Para evaluar los posibles problemas difusionales internos en los casos se llevó a cabo el test de Madon Boudart [4]. El test realizado para los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando las dispersiones calculadas a partir de las micrografías TEM, se presenta en la Figura A. 2. El comportamiento observado se debe a que la distribución bimodal de tamaños de partículas obtenida para el catalizador Pt/ADP impide el cálculo de un valor de dispersión válido para la aplicación del criterio de Madon- Boudart. Considerando que el diámetro de poro de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada es de 80 Å y la molécula de crotonaldehído tiene las dimensiones que se muestran en la Figura A. 3 se puede asumir que no existen problemas difusionales internos.



**Figura A. 2.** Catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Test de Madon-Boudart



**Figura A. 3.** Molécula de crotonaldehído [5].

Para el ensayo de los catalizadores de Au se llevó a cabo la hidrogenación de crotonaldehído con diferentes masas de catalizadores observándose una misma velocidad de

---

reacción expresada como moles de crotonaldehído convertido por gramo de Au por unidad de tiempo, indicando así el control cinético del sistema.

## A. 9. REFERENCIAS

- [1] J.H. Scofield, *J. Electron Spectro. Relat. Phen.* **8** (1976) 129.
- [2] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **56** (1939) 978.
- [3] W. Dietz, *J. Gas Chromatogr.* **5** (1967) 68.
- [4] R.J. Madon, M. Boudart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **21** (1982) 438.
- [5] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **211** (2002) 398.