

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS**



***HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CITRAL SOBRE
CATALIZADORES DE Ir, Ir-Fe e Ir-Ge SOPORTADOS***

**Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencias con mención en Química**

HUGO ALFONSO ROJAS SARMIENTO

2003

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA DE GRADUADOS EN QUÍMICA**

EXAMEN DE GRADO

El díade Noviembre del 2003, el Sr. Hugo Alfonso Rojas Sarmiento, rindió su examen de grado, presentando su tesis TITULADA “**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CITRAL SOBRE CATALIZADORES DE Ir, Ir-Fe e Ir-Ge SOPORTADOS**”.

La comisión de Examen de grado constituida de acuerdo al artículo 42 del Reglamento Normativo de la Escuela de Graduados, acordó.este Examen con calificación.....

Dr. Renán Arriagada A.
Presidente de la Comisión

Dr. Patricio Reyes N.
Profesor Guía

Dr. Julio Belmar M.
Miembro de la comisión

Dr. Roger Frety.
Examinador externo

Dra. Gina Pecchi S.
Directora Programa de Graduados
Fac. Cs. Químicas

CONCEPCIÓN, NOVIEMBRE DEL 2003



A GLORIA

Por confluir conmigo inmensamente en la búsqueda constante de la ciencia y la persistencia del amor.

A MIS HIJOS HUGO ALFONSO Y ANDRES FELIPE

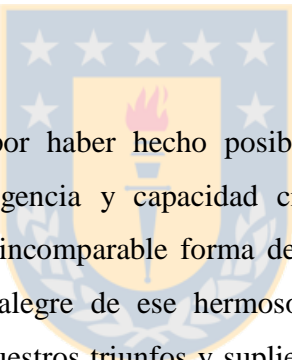
Que sin vacilaciones traspasaron las fronteras de su patria para acompañarme en mis logros y sacrificios.

A MI PADRE MARCELINO

Por quien desde el sur continental no alcance a llegar a nuestra despedida definitiva. A él, irrepetible viajero de la eternidad, forjador de mis sueños y realidades.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Hortensia Sarmiento de Rojas, Representación pura de la incuantificable magnitud del amor, y la generosidad. A sus manos predispuestas a la constancia de las bendiciones que me protegieron siempre. A su indescriptible dolor esperanzado en la posibilidad de nuestro reencuentro.



Al Dr. Patricio Reyes, por haber hecho posible la credibilidad en la amistad incondicional. A su clara inteligencia y capacidad científica convertidas en guías y enseñanzas perdurables. A Inés, incomparable forma de solidaridad y bondad. A Pilar y Beatriz, complemento tierno y alegre de ese hermoso hogar. A todos ellos que con sinceridad se emocionaron con nuestros triunfos y suplieron mi ausencia, mi silencio, mis necesidades y fueron consuelo de mis angustias y las de mi familia

Al Dr. Renán Arriagada A., Dr. Julio Belmar M y al Dr. Roger Frety., integrantes de la comisión evaluadora, por la revisión de la tesis y sus valiosos aportes para la presentación de ésta.

A la Dra. Ruby Cid A., por sus enseñanzas pedagógicamente recibidas, su carácter humano y su calidad científica, que hacen de ella una persona integral.

A Marcelo, Irene, Lorenza, Teresita, Gabriela, Mauricio, Juan y Claudia, por su colaboración oportuna, por brindarme su amistad y compartir conmigo momentos de angustia y de felicidad.

A Ricardo, por su nobleza de carácter y su permanente muestra de familiaridad.

A Andrea, Diego, Mayreth, Bibiana y la familia Astroza, mis paisanos y amigos con quienes compartí momentos gratos que me permitieron evocar mis tradiciones y costumbres.



RESUMEN

Se estudió la hidrogenación selectiva de citral, un aldehído α , β insaturado sobre sistemas de Ir, Ir-Fe(Ge), y Pt y Pt-Fe soportados. Se sabe que los metales nobles utilizados en sistemas catalíticos como catalizadores monometálicos son buenos hidrogenantes, lo que ocasiona la formación de productos saturados. La adición de metales no nobles como promotores o el uso de soportes especiales, como soportes parcialmente reducibles, producen un importante aumento en la actividad y selectividad hacia el alcohol insaturado debido a una disminución en la capacidad hidrogenante del metal noble y por efecto de polarización del grupo carbonilo del aldehído.

Una primera parte del trabajo consistió en estudiar el efecto de la naturaleza del soporte (SiO_2 y TiO_2), de la temperatura de reducción (200 y 500°C), y de la adición de un segundo metal como promotor en catalizadores de Ir-(Fe o Ge), sobre las propiedades superficiales y catalíticas. Los mejores resultados se lograron con TiO_2 como soporte, con altas temperaturas de reducción y con Fe como promotor.

Posteriormente, se analizó el efecto de la razón atómica Fe/Ir en catalizadores Ir/ TiO_2 reducido a alta o baja temperatura, sobre el comportamiento catalítico. Se encontró que la actividad de los catalizadores bimetalicos reducidos a baja temperatura, LT, mostraban un máximo de actividad para el catalizador de razón Fe/Ir = 1. Por otro lado, en la serie reducida a alta temperatura (HT), la tendencia es distinta; la actividad cae continuamente al adicionar Fe. Debe resaltarse que ambas series de catalizadores fueron completamente selectivos a los alcoholes insaturados (geraniol + nerol) durante la hidrogenación de citral. Una completa caracterización efectuada con todos los catalizadores estudiados permite explicar los comportamientos exhibidos.

Se efectuó también un estudio cinético de la hidrogenación de citral en catalizadores monometálicos de Ir (reducidos a alta o baja temperatura). Se encontró que la reacción para ambos sólidos mostraba una cinética de orden 1 respecto a la presión de H_2 y -2 respecto a la concentración de citral. Se propuso un mecanismo compatible con la cinética encontrada.

Se analizó además el efecto del solvente en la actividad y selectividad de la reacción, utilizando catalizadores monometálicos de Ir y un catalizador Fe-Ir/ TiO_2 . Un solvente polar mejoraba los niveles de conversión en ambos catalizadores, aunque en aquellos reducidos a alta temperatura, la selectividad hacia los productos de interés se veía perjudicada. La diferencia fundamental en el comportamiento observado en los catalizadores estudiados se interpreta en función de sus características superficiales.

El sistema Pt y Pt-Fe/ SiO_2 fue empleado en forma comparativa en la reacción de hidrogenación de citral. Aunque la velocidad de reacción observada para los distintos catalizadores fue razonablemente buena, la selectividad hacia el alcohol insaturado fue menor que la mostrada en la serie de Ir soportado.

ABSTRACT

Catalytic hydrogenation of citral, an α , β unsaturated aldehyde, over Ir, Ir-(Fe(Ge)), Pt and Pt-Fe systems was studied. It is well known that noble metals used as monometallic components in catalysts display high hydrogenating behavior, leading to saturated products. The addition of non-noble metal promoters or the use of special supports, i. e. partially reducible supports, produces an important enhancement in both, the activity and the selectivity towards the unsaturated alcohol, due to a decrease in the hydrogenation ability and due to the polarization of the carbonyl bond.

In the first step, the study of the effect of the nature of the support (SiO_2 or TiO_2), the reduction temperatures (200 or 500°C) and the addition of a second metal as promoter (Fe or Ge) in Ir, on the surface and catalytic properties were studied. The best catalytic performance was observed using TiO_2 as support, high temperature reduction and Fe as promoter.

Later on, the effect of the Fe/Ir atomic ratio in Ir-Fe/ TiO_2 reduced either at low or high temperature (LT or HT) on the catalytic behavior was analysed. It was found that the activity in the LT reduced bimetallic catalysts exhibits a maximum for Fe/Ir atomic ratio equal 1. On the other hand, in the HT serie the trends is different, the activity continuously decreases as Fe loading increases. It should be noticed that both serie of catalysts were completely selective to the unsaturated alcohols (geraniol + nerol) during citral hydrogenation in heptane. A complete characterization of the catalysts allowed to explain the observed catalytic behavior.

Monometallic Ir/ TiO_2 LT and HT were selected to carry out a kinetic study of citral hydrogenation. One order dependence with respect to H_2 and negative second order respect to citral concentration was found. A possible reaction mechanism, compatible with the observed results has been proposed.

The effect of the nature of the solvent on the catalytic performance was also studied. For this analysis, monometallic Ir/ TiO_2 and a representative Ir-Fe/ TiO_2 reduced at low and high temperature were chosen. The results revealed that a polar solvent improve the conversion level in both type of catalysts, however, in the LT reduced catalysts the selectivity to the desired product decreases. The differences in the behavior is explained as a function of the surface properties of the solids.

As comparison, Pt and Pt-Fe/ SiO_2 system was also studied in the hydrogenation of citral using heptane as solvent. Eventhough the reaction rate was reasonable appropriate, the selectivity to the unsaturated alcohols of these systems were lower that the previous serie.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCION.	1
1.1.	Naturaleza del metal activo.	10
1.2.	Efecto estérico y tamaño de partícula.	11
1.3.	Factor morfológico de las partículas de metal.	12
1.4.	Interacción metal - soporte en catalizadores con soporte parcialmente reducible.	13
1.5.	Adición de un segundo metal.	17
1.6.	Efecto del solvente.	20
1.7.	Efecto de la Presión de Hidrógeno.	21
2.	PARTE EXPERIMENTAL.	26
2.1.	PREPARACION DE CATALIZADORES.	26
2.1.1.	Soportes	26
2.1.2.	Catalizadores.	26
2.1.2.1.1.	Ir 1% / Soporte, Ir - Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1) / Soporte. (Serie A). Efectos del soporte, adición de un segundo metal y temperaturas de reducción.	26
2.1.2.2.	Catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ (serie B). Efecto de la razón Fe-Ir.	29
2.1.2.3.	Catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (SERIE C).	30
2.1.2.4.	Catalizadores de Ir - Fe /TiO ₂ . (SERIE D).	30
2.1.2.5.	Efecto de la reutilización de catalizadores. (SERIE E).	30
2.1.2.6.	Catalizadores de Pt/SiO ₂ . Efecto de la razón Fe-Ir/ SiO ₂ . (SERIE F).	30
2.2.	CARACTERIZACION.	32
2.2.1.	Difracción de rayos X (DRX).	32
2.2.2.	Estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM).	33
2.2.3.	Superficie específica y distribución de poros.	34
2.2.4.	Superficie metálica, dispersión y tamaño de partícula.	39
2.2.5.	Estudios de reducción térmica programada (TPR).	42
2.2.6.	Estudios de Oxidación térmica programada (TPO).	43
2.2.7.	Estudios de Adsorción de Amoníaco.	44
2.2.8.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	45
2.2.9.	Estudio por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).	47
2.3.	ACTIVIDAD CATALÍTICA.	49
2.3.1.	Hidrogenación de citral.	49
3.	RESULTADOS Y DISCUSION.	52
3.1.	SISTEMA DE CATALIZADORES Ir 1%/TiO₂ HT, Ir - Fe (1/1) e Ir - Ge(1/1)/SiO₂. (Serie A).	52
3.1.1.	Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.	53
3.1.2..	Superficies específicas y porosidad, superficies metálicas, dispersiones y tamaño de partícula.	60
3.1.2.1.	Superficies específicas y estructura porosa	60

3.1.2.1.1.	Soportes	60
3.1.2.1.2.	Catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A)	62
3.1.3.	Superficie metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula para catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A)	63
3.1.4.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A).	66
3.1.5.	Confirmación de reactivos y productos presentes en la reacción.	70
3.1.6.	Actividad catalítica de los catalizadores Ir 1 % / Soporte, Ir - Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A).	70
3.1.7.	CONCLUSIONES	74
3.2.	CATALIZADORES Fe-Ir/TiO₂. EFECTO DE LA RAZÓN Fe-Ir (Serie B).	76
3.2.1.	Superficie específica , superficie metálica, razón H/Ir y tamaño de cristal metálico para catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ . (Serie B).	76
3.2.2.	Reducción a temperatura programada (TPR) para catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ . (Serie B).	79
3.2.3.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ . (Serie B).	82
3.2.4.	Actividad catalítica de catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ . (Serie B).	85
3.2.5.	CONCLUSIONES	89
3.3.	CATALIZADORES Ir 1%/TiO₂. (SERIE C). ESTUDIO CINÉTICO	90
3.3.1.	Efecto de la concentración de citral para catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (SERIE C).	90
3.3.2.	Efecto de la presión parcial de hidrógeno para catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (SERIE C).	93
3.3.3.	Efecto de la temperatura de reacción para catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (SERIE C).	96
3.3.4.	Efecto de la masa de catalizador para catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (SERIE C).	97
3.3.5.	Modelo cinético de la hidrogenación de citral sobre catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (SERIE C).	99
3.3.6.	CONCLUSIONES	101
3.4.	CATALIZADORES DE Fe – Ir / TiO₂. (SERIE D). EFECTO DEL SOLVENTE.	102
3.4.1.	Adsorción de amoníaco sobre catalizadores de Fe – Ir / TiO ₂ . (SERIE D)	102
3.4.2.	Actividad catalítica de catalizadores de Fe – Ir / TiO ₂ . (SERIE D).	103
3.4.3.	CONCLUSIONES.	113
3.5.	CATALIZADORES DE Ir-Fe (1/1)/TiO₂ - LT (SERIE E). EFECTO DE LA REUTILIZACION DE CATALIZADORES.	115
3.5.1.	CONCLUSIONES.	117
3.6.	CATALIZADORES DE Pt/SiO₂ (SERIE F). EFECTO DE LA RAZON Fe- Pt/ SiO₂.	118
3.6.1.	Determinación de fases por microscopía electrónica de transmisión	118

3.6.2.	Superficie metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula determinada por quimisorción y TEM para catalizadores Pt/SiO ₂ y Fe-Pt/SiO ₂ . (SERIE F).	121
3.6.3.	Reducción a temperatura programada (TPR) de catalizadores de Pt y Pt-Fe/SiO ₂ (SERIE F).	123
3.6.4.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de catalizadores de Pt y Pt-Fe/SiO ₂ (SERIE F).	125
3.6.5.	Actividad catalítica de catalizadores de Pt/SiO ₂ (SERIE F).	128
3.6.6.	CONCLUSIONES.	134
4.	CONCLUSIONES FINALES.	135
5.	BIBLIOGRAFIA	137



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Productos y precios comparativos de productos obtenidos por química fina y por química de gran tonelaje.	3
Figura 2.	Estructuras de algunos aldehídos α,β insaturados y derivados alcohólicos	8
Figura 3.	Rutas de hidrogenación de aldehídos α,β insaturados.	9
Figura 4.	Mecanismo de interacción metal - soporte parcialmente reducible.	15
Figura 5.	Complejos organometálicos cuya existencia ha sido probada.	17
Figura 6.	Mecanismo de acción de un metal dopante.	19
Figura 7.	Hidrógeno consumido y perfiles de distribución de productos para la reducción de citral con hidrógeno molecular.	23
Figura 8.	Metodología de preparación correspondiente a un catalizador monometálico de Ir y uno bimetálico de Fe/Ir= 1/1.	27
Figura 9.	Equipo Micromeritics ASAP 2010 para determinación de superficie específica y determinación de la dispersión metálica o adsorción química H/Me.	38
Figura 10.	Equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.	45
Figura 11.	Espectrometro Fisons Escalab 200R.	47
Figura 12.	Equipos de reacción y cromatógrafo de gases empleados en el seguimiento de las reacciones.	50
Figura 13.	Difractograma de rayos X de Ir 1%/TiO ₂ HT.	55
Figura 14.	Difractogramas de rayos X para catalizadores de Ir , Ir - Fe (1/1) e Ir - Ge (1/1)/SiO ₂ .	56
Figura 15.	Difracción de electrones de un catalizador de Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ .	57
Figura 16.	a) Difracción de electrones correspondiente a un catalizador de Ir-Fe/TiO ₂ . b) Micrografía de una misma zona del catalizador de Ir-Fe/TiO ₂ . en campo claro c) campo oscuro.	59
Figura 17.	Isotermas De Adsorción Desorción De N ₂ A 77 K Soportes: A. TiO ₂ ; B: SiO ₂ .	61
Figura 18.	Ecuación BET linealizada para la adsorción N ₂ a 77 K sobre los soportes.	61
Figura 19.	Distribución de tamaño de poro para los soportes	62
Figura 20.	Isoterma de adsorción de hidrógeno a 298 K sobre el catalizador Ir/SiO ₂ .	64
Figura 21.	Distribución de tamaño de partícula obtenidas a partir de micrografías de TEM para los catalizadores de Ir/SiO ₂ e Ir/TiO ₂ HT.	66
Figura 22.	Espectros XPS de Ir 4f para catalizadores de Ir soportados.	68
Figura 23.	Hidrogenación de citral a 343 K. Conversión en función del tiempo para catalizadores Ir/TiO ₂ HT, Ir-Ge/TiO ₂ HT; e Ir-Fe/TiO ₂ HT.	71
Figura 24.	Hidrogenación de citral a 343 K. Evolución en moles % en función del tiempo para catalizadores Ir-Ge/TiO ₂ -HT.	74
Figura 25.	Isoterma de adsorción de hidrógeno a 298 K sobre el catalizador Ir- Fe (1-2)/TiO ₂ .	77

Figura 26. Perfil de reducción de óxidos de reducción masicos de Ir_2O_3 y Fe_2O_3 .	79
Figura 27: TPR de catalizador Ir/TiO_2 reducido a LT.	80
Figura 28. Perfiles de reducción de catalizadores $\text{Ir-Fe}/\text{TiO}_2$. . a. Primera reducción. b. Segunda reducción previa oxidación a 673 K.	82
Figura 29. Espectros XPS de catalizadores $\text{Fe-Ir}/\text{TiO}_2$. (a) Nivel de Ir 4f para catalizadores reducidos a LT.(b) nivel de Ir 4f para catalizadores reducidos a HT y (c) nivel Fe 2p para catalizadores reducidos a LT y HT.	85
Figura 30. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferentes Relaciones atómicas Fe/Ir a 8.27 bar y 363 K.	86
Figura 31. Posibles modelos de sitios activos en catalizadores Ir e $\text{Fe-Ir}/\text{TiO}_2$. (a), Ir/TiO_2 LT; (b), Ir/TiO_2 HT; (c), $\text{Fe-Ir}/\text{TiO}_2$ LT; y (d), $\text{Fe-Ir}/\text{TiO}_2$ HT.	88
Figura 32. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferente concentración de citral a: 363 K y 10.34 bar.	91
Figura 33. Hidrogenación de citral sobre catalizadores HTR Ir/TiO_2 a 363 K y de la selectividad con la conversión.	92
Figura 34. Hidrogenación de Citral sobre catalizadores de Ir/TiO_2 a 363 K y 6.20 bar: $\log(\text{TOF})_0$ vs \log concentración de citral. Catalizadores LT; y HT.	93
Figura 35. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a 363 K y diferente presión: Catalizadores Ir/TiO_2 – HT.	95
Figura 36. Hidrogenación de citral sobre catalizadores de Ir/TiO_2 . a 363 K: $\log(\text{TOF})_0$ vs \log presión de hidrógeno, catalizadores HT y LT.	95
Figura 37. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferente temperatura y 6,20 bar. Catalizador Ir/TiO_2 – HT.	96
Figura 38. Gráfica de Arrhenius entre 303-363 K y 6,20 bar: Catalizadores Ir/TiO_2 –HT y LT.	97
Figura 39. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferente masa de catalizador a 363 K y 10.34 bar: Catalizador Ir/TiO_2 – HT.	98
Figura 40. Hidrogenación de citral sobre catalizadores de Ir/TiO_2 a 363 K y 10.34 bar: $\log(\text{TOF})_0$ vs \log masa de catalizador. Catalizadores LT.y HT.	98
Figura 41. Evolución del nivel de conversión respecto del tiempo con un catalizador de Ir/TiO_2 LT fresco y uno usado a 263 K y 9,65 bar.	100
Figura 42. Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores de Ir e Fe - Ir (1-1) / TiO_2 LT usando diferentes solventes a 363 K y 8,27 bar	104
Figura 43. a y b). Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores de Ir e Fe - Ir (1-1) / TiO_2 HT usando diferentes solventes a 363 K y 8,27 bar	107
Figura 44. a), b) y c) Evolución del rendimiento a productos con el tiempo para un catalizador $\text{Fe-Ir}/\text{TiO}_2$ en los tres solventes usados a) n- heptano, b) n heptano –1- propanol, c) 1- propanol	110
Figura 45. Espectro de GC-MS obtenido de una muestra de reacción después de 1 h de reacción con el empleo del catalizador Ir Fe (1/1)/ TiO_2 y empleando 1- propanol como solvente	111
Figura 46. Esquema de fragmentación posible para la una muestra de reacción	

	obtenida después de 1 h de reacción con el empleo del catalizador Fe (1/1)/TiO ₂ y 1- propanol como solvente.	112
Figura 47.	Posible mecanismo de formación de acetales sobre sitios ácidos de Brönsted	113
Figura 48.	Evolución del nivel de conversión con el tiempo para un catalizador de Fe - Ir (1-1) / TiO ₂ - LT usado en 4 reacciones consecutivas a 363 K y 8.27 bar	115
Figura 49.	a. Patrón de difracción de 1.5%Pt/SiO ₂ . b. Patrón de difracción de 1.5%Pt-1.0%Fe/SiO ₂ .	118
Figura 50	a. Micrografía de campo claro de un catalizador 1.5%Pt-1.0%Fe/SiO ₂ . b. Micrografía de campo oscuro del catalizador 1.5%Pt-1.0%Fe/SiO ₂ .	119
Figura 51.	Micrografías a) de campo claro y b)de campo oscuro de un catalizador 3% Pt/SiO ₂	122
Figura 52.	Isoterma de adsorción de H ₂ a 298 K sobre el catalizador 0.5 Pt-1.0%Fe /SiO ₂ .	123
Figura 53.	Perfiles de reducción obtenidos para catalizadores de Pt-Fe /SiO ₂	125
Figura 54.	Espectros XPS de catalizadores Pt 1.0%/SiO ₂ Fe-Pt 1.0 %/SiO ₂ (a) Nivel de Pt 4f, (b), nivel de Fe 2p.	127
Figura 55.	Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores mono metálicos de Pt/SiO ₂ HT.	129
Figura 56.	Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores bimetalicos de Pt-Fe /SiO ₂	129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Catalizadores: Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/soporte (serie A)	28
Tabla II.	Catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ . Efecto de la razón Fe/Ir. (Serie B)	29
Tabla III.	Catalizadores Ir 1%/TiO ₂ . (Serie C).	30
Tabla IV.	Catalizadores de Pt/SiO ₂ (SERIE F).	31
Tabla V.	Tiempo de retención para reactantes y productos en la reacción de hidrogenación de citral.	52
Tabla VI.	Asignación tentativa de fases presentes en el catalizador Ir Fe/SiO ₂ .	58
Tabla VII.	Superficies específicas y radio de poros de los soportes utilizados.	60
Tabla VIII.	Superficies Específicas de Catalizadores Ir, Ir - Fe E Ir – Ge / soporte	62
Tabla IX.	Superficie Metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula de Ir para los catalizadores Ir, Ir-Fe e Ir-Ge con diferente soporte.	63
Tabla X.	Energías de enlace (eV) de electrones de catalizadores de Ir soportados	67
Tabla XI.	Relaciones atómicas superficiales de espectros de XPS para catalizadores de Ir soportados.	70
Tabla XII.	Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 343 K y 60 psi, expresada como conversión a 4 h de reacción, actividad inicial, TOF y selectividad a 10% de conversión.	72
Tabla XIII.	Superficie Metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula de Ir para los catalizadores Ir, e Ir-Fe soportados en TiO ₂ .	78
Tabla XIV.	Energías de enlace (eV) de niveles O 1s y relaciones atómicas superficiales de Fe/Ir e Ir-Fe/TiO ₂ .	83
Tabla XV.	Conversion de citral a 363 k y 8.27 bar (120 psi) sobre catalizadores Fe-Ir/TiO ₂ a 1 h de reacción.	89
Tabla XVI.	Acidez superficial de los catalizadores reducidos a LT y HT	103
Tabla XVII.	Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 120 psi, expresado como conversión a 1 h, actividad inicial y TOF a 10% de conversión	105
Tabla XVIII.	Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 k y 8.27 bar, expresado como conversión total y rendimiento a 1 h; actividad inicial, TOF y selectividad expresados a 10% de conversión..	108
Tabla XIX.	Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 k y 8.27 bar, conversión total, actividad inicial tof ₀ y selectividad a 90 min de reacción. catalizador. ir-fe(1/1)/tio ₂ - lt.	117
Tabla XX.	Asignación tentativa de fases presentes en el catalizador Pt /SiO ₂ .	119
Tabla XXI.	Asignación tentativa de fases presentes en el catalizador Pt 1.5% Fe 1.0%/SiO ₂	120
Tabla XXII.	Superficie Metálica / g metal, superficie metálica / g catalizador, relación H/Ir y tamaño de cristal, d, de catalizadores de Pt, y Pt-Fe soportados en SiO ₂ .	121

Tabla XXIII. Energías de enlace eV, de Pt 4f _{7/2} y Fe 2p _{3/2} en catalizadores Pt/SiO ₂ y Pt-Fe/SiO ₂	126
Tabla XXIV. Razones atómicas Pt/Si y Fe/Pt másico y superficial en catalizadores Pt/SiO ₂ y Pt-Fe/SiO ₂ .	127
Tabla XXV. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 120 psi, expresada como conversión a 1 h, actividad inicial y TOF a 10% de conversión. Catalizadores Pt/SiO ₂	131
Tabla XXVI. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 120 psi, expresado como conversión a 1 h, actividad inicial y TOF a 10% de conversión. Catalizadores FePt/SiO ₂ .	133



1. INTRODUCCION.

Desde que Berzelius introdujo las palabras **catálisis** y **catalizadores** para referirse a las sustancias que eran capaces de aumentar la velocidad de un proceso sin consumirse, la catálisis empezó a desarrollarse como una subdisciplina de la química-física. Fue precisamente en los años veinte, con el advenimiento de la industria petroquímica que la catálisis heterogénea se desarrolló fuertemente y alcanzó un papel preponderante en la fabricación de productos petroquímicos y químicos de gran tonelaje (bulk chemicals). Sin embargo, y a pesar de su potencial, los químicos orgánicos sintéticos continuaron con sus métodos tradicionales, interaccionando muy raramente con grupos de investigación dedicados al desarrollo y optimización de catalizadores. Un ejemplo que ilustra esta falta de interacción es la utilización de oxidantes como el dicromato potásico, permanganato de potasio, dióxido de manganeso, etc. Así, en el caso de la fabricación de hidroquinona, que se preparaba tradicionalmente por oxidación de la anilina con cantidades estequiométricas de dióxido de manganeso para dar benzoquinona, la cual era reducida con hierro y ácido clorhídrico. A su vez, la anilina se producía a partir de benceno por nitración y reducción, y el proceso global generaba más de 10 kg de subproductos ($MnSO_4$, $FeCl_2$, Na_2SO_4 , $NaCl$) por cada kilogramo de hidroquinona producida. Sin embargo, es posible en la actualidad producir hidroquinona a través de la autooxidación de p-diisopropilbenceno, seguida por la transposición del bishidroperóxido catalizado por ácidos. Este proceso produce menos de 1 kg de sales inorgánicas por kilo de hidroquinona¹.

Las causas que han hecho finalmente confluír a la catálisis y a la síntesis orgánica con el fin de desarrollar procesos más eficientes para la obtención de productos que fabricándose en cantidades relativamente pequeñas tienen un alto valor agregado, concepto conocido como química fina, son múltiples. Por una parte, muchas de las patentes de productos han expirado y por lo tanto, éstos pueden ser fabricados por varias compañías estableciéndose una fuerte competencia de precios. Esto ha obligado, para poder hacer

procesos competitivos, desarrollar nuevos procesos más eficientes, los cuales muchas veces pasan por el diseño de mejores catalizadores con nuevas rutas de síntesis.

Otra causa que ha motivado el acercamiento entre catalíticos y químicos orgánicos sintéticos, han sido las legislaciones medioambientales que limitan la cantidad y tipo de emisiones (ácidos de Lewis, sales inorgánicas, etc.), lo que obliga a desarrollar procesos más selectivos que permitan el reciclado (reutilización) de catalizadores. Esta, el arma medioambiental, será la que en un próximo futuro utilizarán las economías más desarrolladas y con tecnologías más avanzadas para seguir manteniendo su predominio sobre las economías menos avanzadas.

La investigación y desarrollo en el campo de la química fina difiere considerablemente de la química de gran tonelaje. Los requerimientos para el éxito de un nuevo proceso industrial en química fina involucran, no sólo el costo de funcionamiento del proceso, como es el caso de la química de gran tonelaje (bulk chemicals), sino además, aspectos como el tiempo de mercadeo: se podría estar preparado para elaborar un producto por un período de tiempo largo o para un período corto.

El tiempo de vida de muchos productos de química fina son menores que aquellos de la química de gran tonelaje donde por 20 o 50 años son estándar. Sin embargo, algunos productos de química fina pueden ser tratados como productos de gran tonelaje debido a su alta demanda, la cual es más bien estable en el tiempo, como es el caso del ibuprofeno usado en la industria farmacéutica; el mentol que es utilizado en la industria de perfumería; la vainillina como aromatizante², etc. Otro aspecto importante en química fina es que el posible costo de investigación y desarrollo es mucho menor respecto de la química de gran tonelaje. Así, en este nuevo milenio se prevé que los productos obtenidos por química fina tendrán un valor agregado muy superior aunque su producción sea mucho menor comparados a aquellos obtenidos por química de gran tonelaje, como puede apreciarse en la figura 1².

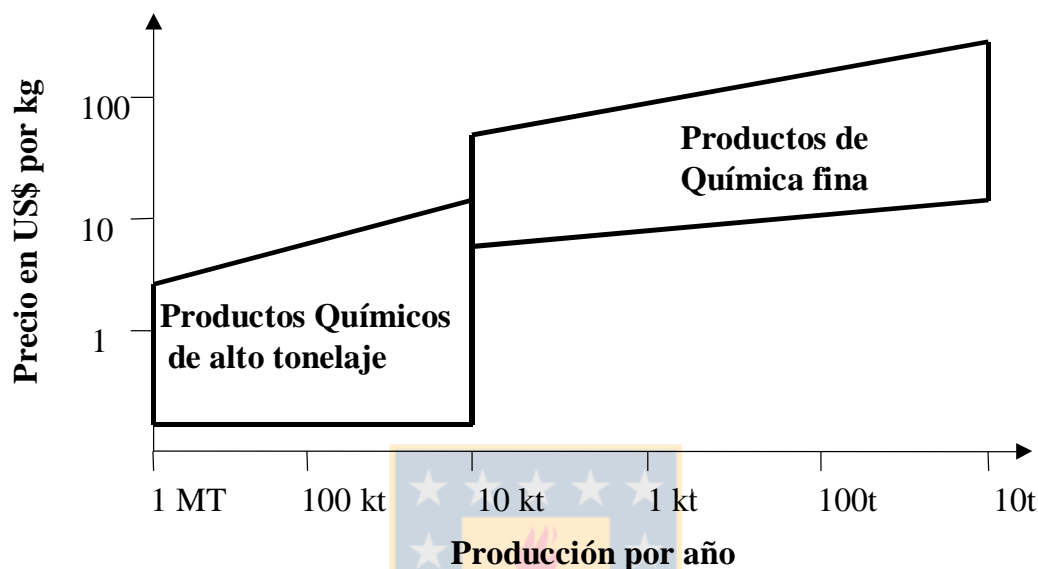


Figura 1. Productos y precios comparativos de productos obtenidos por química fina y por química de gran tonelaje.

La tendencia en catálisis en lo referente a procesos que utilizan catalizadores sólidos para la obtención de productos de química fina se percibe en varios campos. Por ejemplo, en la catálisis ácida, el sustituir los catalizadores ácidos convencionales del tipo H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , BF_3 , AlCl_3 , AlBr , SbF_5 , etc. asociado a los problemas medioambientales, por catalizadores ácidos sólidos. Estos deben comportarse como ácidos Brønsted y/o Lewis y por tanto, deberán ser capaces de donar un protón y/o aceptar un par de electrones. Además, su fuerza ácida deberá ser regulada para poder llevar a cabo la reacción deseada. Como ejemplo de estos sólidos ácidos para aplicar en química fina se encuentran: los heteropoliácidos usados eficientemente en hidratación de propileno a isopropanol³ porque evita el uso de H_2SO_4 . También, importantes cambios se han observado en adiciones de alcoholes a olefinas⁴ para llevar a cabo la reacción de isobutileno con metanol y formar

metilterbutil éter (MTBE) con conversiones del 85 % y selectividades del 100%, en alquilaciones de aromáticos del tipo Friedel- Crafts donde los compuestos aromáticos son alquilados con cloruro de benzoilo o anhídrido benzoico para dar 2- y 4- toluilfenilmetano⁵. Otro ejemplo lo proporciona la reacción de Prins⁶ para formar isopreno a partir de isobuteno y formaldehído, catalizada por heteropoliácidos que contienen Mo, W y V soportados sobre silice-alumina. Son también de alto interés reacciones de obtención de trioxano a partir de formaldehído, conversión de metanol a olefinas e hidrocarburos, reacciones de esterificación y formación de glicóxidos, etc. La obtención de superácidos de metales sulfatados, obtenidos por Tanabe en 1970 por tratamiento de óxidos de Zr, Fe, Ti, etc⁷ con H_2SO_4 ó $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ permite obtener catalizadores con alta fuerza ácida los que han sido usados en reacciones de craqueo, hidrocrqueo, e isomerización de parafinas de cadena cortas y alquilación de isobutano con buteno⁸.

En el campo de la química fina, los catalizadores de ZrO_2 , TiO_2 , FeO_2 , y Al_2O_3 promovidos con sulfatos son capaces de alquilar benceno con propileno a temperaturas de 20-100 °C⁹. Estos superácidos podrían, en principio, sustituir a ácidos de Lewis del tipo AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , etc. en reacciones de acilación que son de particular importancia para la obtención de intermediarios en el sector farmacéutico y de pesticidas. Otras aplicaciones son: deshidratación de alcoholes, isomerización de doble enlace de olefinas, esterificación de ácido tereftálico, polimerizaciones de ésteres, etc.¹⁰.

Las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos microporosos en donde la carga negativa generada en los Al tetraédricos de la red, es compensada por cationes, proporciona una familia muy interesante de sólidos con propiedades catalíticas. En particular, si estos cationes son reemplazados total o parcialmente por protones, se puede generar sólidos con acidez controlada a voluntad, en términos de fuerza ácida y cantidad de sitios. Entre las aplicaciones de las zeolitas ácidas están: isomerizaciones de doble enlace, alquilaciones de aromáticos, fenoles y aminas, acilaciones, isomerizaciones de alquilaromáticos, hidrataciones de olefinas, deshidrataciones de alcoholes, isomerizaciones de sistemas saturados, funcionalización de moléculas con heteroátomos, reorganizaciones de acetales

ciclicos. Ultimamente se han comenzado a usar nuevos materiales zeolíticos formados por canales paralelos con diámetros hasta 100 Å, más concretamente materiales del tipo MCM-41 que han demostrado tener acidez de fuerza media, cuando se incorpora Al a la red^{11,12}. Estos sólidos se han utilizado exitosamente en la formación de acetales y dimerización de olefinas. Por otro lado, se amplía su aplicación a reacciones de química fina en que intervienen moléculas voluminosas y que por su tamaño estaban impedidas de penetrar a través de los canales de zeolitas convencionales.

En el campo de las reacciones de oxidación, metales y complejos organometálicos han sido usados tradicionalmente en química fina. Sin embargo, restricciones medioambientales tienden a desplazar al Mn, Cr, V, etc. hacia catalizadores sólidos que puedan funcionar en sistemas heterogéneos que permitan su fácil separación y reciclado.

Desde el punto de vista de los agentes oxidantes, en procesos de gran tonelaje la tendencia es a utilizar oxígeno que es el oxidante menos caro. Sin embargo, en química fina éste no es necesariamente el criterio más importante, ya que el valor añadido de los productos es más elevado. Esto permite una mayor variedad de agentes oxidantes tales como H₂O₂, hidroperóxidos orgánicos, NaClO, NaClO₂, etc. En estos casos, la variable más importante es la disminución de residuos, sencillez en manejo y operación y alto contenido en oxígeno activo. Desde este punto de vista, son muy importantes como oxidantes el H₂O₂ y el hidroperóxido de terbutilo (HPTB).

Las reacciones que ofrecen mayor interés desde el punto de vista de las oxidaciones selectivas son: oxidación de olefinas¹³; de entre estos procesos cabe destacar la formación de epóxidos a partir de olefinas y alcoholes vinílicos, oxidación quemada y regio selectiva de substratos aromáticos, oxidación de alcoholes usando catalizadores basados en Mo, V y Ti y utilizando H₂O₂ o HPTB que son capaces de llevar de forma quimioselectiva la oxidación de alcoholes secundarios a cetonas¹⁴.

En procesos de hidrogenación, metales, metales soportados, óxidos, óxidos soportados, complejos organometálicos y complejos organometálicos soportados son los

catalizadores empleados en química fina. Cualquiera que sea el tipo de catalizador usado, no cabe la menor duda que el objetivo fundamental es la selectividad. En este sentido las tendencias van hacia conseguir hidrogenaciones selectivas de una función en presencia de otra u otras que sean más fácilmente hidrogenables. La hidrogenación catalítica selectiva de aldehídos α , β insaturados es un ejemplo de reacción intracompetitiva, con aplicaciones importantes en la industria química. Su importancia industrial se debe a la aplicación de estos productos y sus derivados en la industria farmacéutica, de sabores y fragancias.

El citronelal y el citronelol son ejemplos de productos apetecidos en la industria de la perfumería por sus aromas agradables¹⁵; el alcohol cinamílico por su valor como fijador en mezclas que contienen perfumes del tipo jacinto y jazmín, la lila y la rosa; el alcohol furfurílico por su uso como disolvente; el citral obtenido de la cascara del limón (*lemon citrus limon*) contiene la porción oxigenada del aceite que da componentes de aroma y sabor, su uso y el de sus derivados geraniol y nerol se extiende en la industria de la perfumería, de colorantes, saborizantes y farmacéutica.

La obtención de estos aceites esenciales se efectúa mediante procesos de destilación fraccionada, a elevados costos y bajos rendimientos para obtener productos de alta calidad. Así por ejemplo, el geraniol se obtiene por destilación fraccionada de los aceites de palmarrosa y geranio. El primero contiene un 60% y el segundo un 20% como contenido máximo. Existen aproximadamente 300 productos naturales usados en la producción de saborizantes y perfumería, en donde el geraniol y nerol son compuestos de partida.

La industria de perfumes, saborizantes, colorantes y la farmacéutica, crece en demanda de estos aceites esenciales. Solamente en los Estados Unidos se importó alrededor de US\$ 242 millones en aceites esenciales en 1995 (USDA, Tropical Products Report, March 1996) para su uso en compañías de bebidas, comidas, perfumería y farmacéutica y se espera que estas industrias crezcan alrededor de un 10% en los próximos 5 años (Herbs: An industry Overview; Marketing Development Branch, Saskatchewan Agriculture and Food; Reprinted January 1995).

En consecuencia, es interesante buscar procedimientos alternativos en la obtención de estos productos, por lo que la hidrogenación selectiva de aldehídos α , β insaturados tiene una gran importancia tanto industrial para la disminución de costos de producción y, obtención de nuevas tecnologías, así como científica en la comprensión y resolución de problemas que plantean estos estudios. En la figura 2, se muestran algunos de estos aldehídos α , β insaturados. En general, presentan similitudes, la presencia de un doble enlace C=C conjugado con uno C=O y presencia de diversos sustituyentes alquílicos, aromáticos, con o sin dobles enlaces adicionales. Estas características conducen a diferencias en tamaño y volumen molecular y obviamente en sus propiedades físicas así como su reactividad. Mediante el uso de catalizadores apropiados es posible su conversión eficiente a alcoholes insaturados de gran demanda y de forma más económica^{16,17,18,19,20}.

Las reacciones generan tres tipos posibles de productos a partir de: hidrogenación de un doble enlace conjugado que origina un aldehído saturado; hidrogenación de la función carbonilo, que da lugar a un alcohol insaturado; o la hidrogenación completa de dobles enlaces y el grupo carbonilo con formación de un alcohol saturado. Dependiendo de la naturaleza del sustrato y del tipo de producto deseado, diversas formulaciones del catalizador pueden utilizarse.

Así, se puede utilizar catalizadores de Ru, y catalizadores de Ni soportados en sílice o en alúmina con el fin de aumentar la selectividad a partir de Citral hacia citronelal y finalmente citronelol^{21,22}.

Vannice y Richard^{23,24} dan cuenta de la selectividad de catalizadores monometálicos del grupo VIII en la hidrogenación del doble enlace olefinico. Sin embargo, si se requiere la preparación de alcoholes insaturados como el **geraniol** y el **nerol** a partir de los correspondientes aldehídos α , β insaturados **E citral** y **Z citral** se han usado catalizadores adecuados de cromita de cobre, cobalto o bimetálicos Ru-Fe, Pt-Fe, etc.^{25,26}.

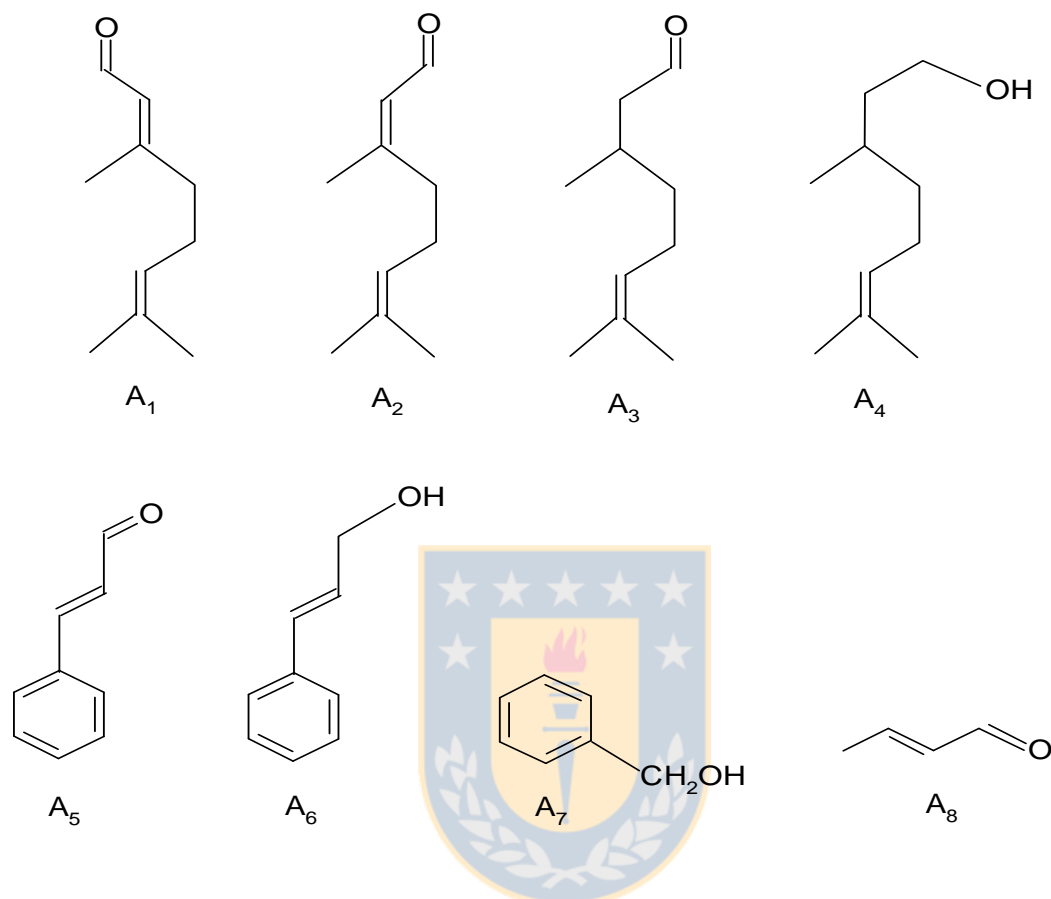


Figura 2. Estructuras de algunos aldehídos α,β insaturados y derivados alcohólicos.

A₁. Citral E. A₂. Citral Z. A₃. Citronelal. A₄. Citronelol. A₅. Cinamaldehído.
 A₆: Alcohol cinámico. A₇. Alcohol furfuralico. A₈: Aldehído crotonico

La influencia sobre Pt de los soportes sílice, alúmina y titania, sobre la selectividad hacia el grupo C=O en procesos de hidrogenación a temperaturas de reducción elevadas (500 °C) también ha sido estudiada^{23,24}. Se ha evaluado la hidrogenación de acroleína y crotonaldehído en fase gas con catalizadores de Pt o Ru modificados con Sn, Fe, Ni o K^{27,28,29} preparados por coimpregnación sobre soportes usuales (sílice, alúmina, titania) observándose mayor selectividad hacia el alcohol comparativamente a los catalizadores monometálicos, aunque también se obtuvo muchos aldehidos saturados.

En este sentido el reto que plantea la termodinámica es interesante, si se tiene en cuenta la menor energía del enlace C=C con relación al enlace C=O. Si se desea obtener el alcohol insaturado, tendrá que polarizarse el grupo carbonilo; de manera que el sentido de reacción deseado pueda lograrse si se dispone de un catalizador optimizado. Se deben sintetizar catalizadores que controlen la selectividad intramolecular en fase líquida por hidrogenación preferencial del grupo C=O y mantengan el doble enlace olefinico intacto (Figura 3, reacción 1 vs reacción 2). Adicionalmente, con el fin de prevenir hidrogenaciones consecutivas hacia la obtención de alcohol saturado (reacción 3 y 4) y la isomerización del alcohol alílico (reacción 5), el catalizador tiene que suprimir esos caminos de reacción. (Figura 3)

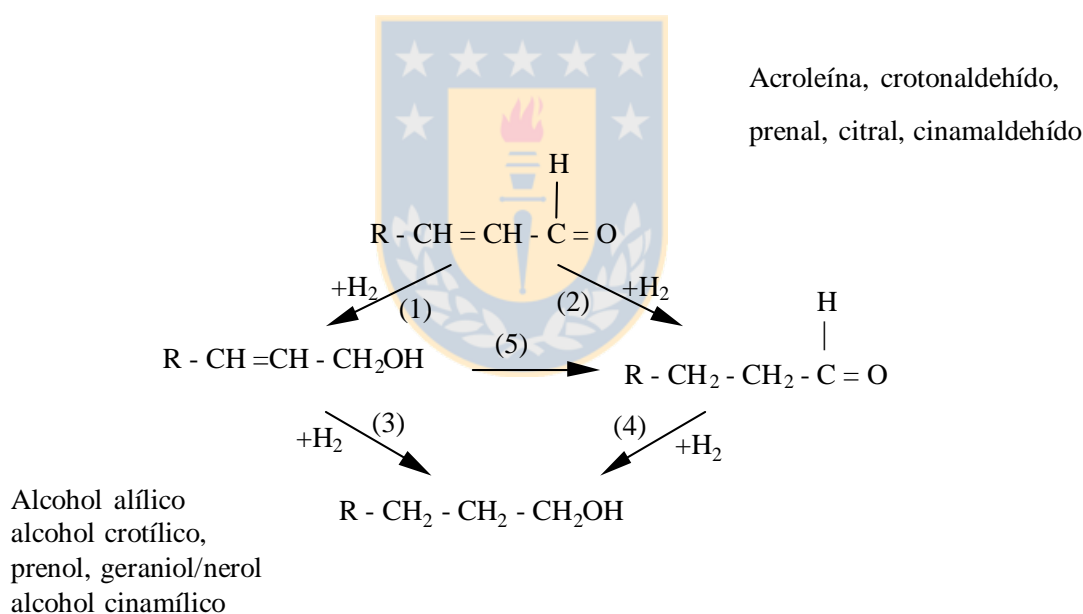


Figura 3. Rutas de hidrogenación de aldehídos α , β insaturados.

Así, la selectividad puede depender del tipo de metal o metales utilizados, su precursor, condiciones de reducción, condiciones de reacción, efecto del soporte, etc.

Un resumen de antecedentes tomados de la literatura, de los factores que pueden determinan el camino de reacción, la actividad catalítica y la selectividad intramolecular se resume así:

1.1. Naturaleza del metal activo.

Diferentes estudios realizados en sistemas catalíticos para la hidrogenación de aldehídos α , β insaturados se realizaron usando catalizadores basados en metales del grupo VIII^{30,31,32}. Ellos muestran una marcada selectividad intrínseca hacia el doble enlace conjugado, C=C cercana al 100%, siendo los catalizadores de mayor uso aquellos monometálicos derivados de Ir, Pt, Ru y Co^{24,33,34}. Se ha encontrado que el Pd no es un buen catalizador para hidrogenación de grupos carbonilos ya sean libres o conjugados³⁵. Ni y Co cuando la reacción es efectuada en fase gas, inducen en gran extensión a reacciones laterales. Aún así, el grupo de los metales del Pt puede ordenarse de acuerdo a sus selectividades hacia S_{CO} como sigue: Ir>Pt>Ru>Rh³⁵. Sin embargo, con catalizadores no promovidos la selectividad es generalmente baja y el orden de la selectividad de los metales puede ser probablemente influenciado por cambios en la naturaleza del soporte, condiciones de reducción, tamaño de partícula del metal, efecto de promotores, volumen de moléculas reaccionantes, etc.

Cuando existe diferencia sustancial en la actividad catalítica de metales diferentes, ésta puede deberse a factores electrónicos y/o geométricos. La quimisorción de gases sobre superficies metálicas requiere orbitales “d” atómicos vacantes (más exactamente vacancias dentro de las bandas “d”) capaces de aceptar electrones donados por el adsorbato^{36,37}. Cuando el número de vacancias “d” es tan grande como en el caso de metales de los grupos III A y VII A, la adsorción de gas es tan fuerte que la remoción es difícil. En tal caso, la actividad del catalizador se encuentra altamente suprimida. En cambio, metales del grupo IB que no tienen estas vacancias, la adsorción de gases es débil y la velocidad de reacción catalítica superficial será también pequeña. Un máximo de actividad para hidrogenación de dobles enlaces se presenta para aquellos metales con pequeño número de vacancias “d”,

que corresponden a metales del grupo VIII. Por tanto, se requiere un número de vacancias intermedio si se desea selectividad intramolecular hacia el grupo carbonilo.

Gallezot y Richard¹⁸, toman en consideración el ancho de banda de los orbitales “d” como explicación a la diferencia de selectividad. Sostienen que aquellos que mantienen un ancho de banda “d” mayor, serán más selectivos. El orden de selectividad sigue a Os>Ir>Pt>Pd>Rh. No obstante, Singh y Vannice³⁸, reportaron que aunque los cambios en la distribución de productos son consistentes con tendencias en el ancho de banda “d”, hay factores adicionales a tener en cuenta. Uno de ellos es el cambio en la distribución de productos cuando la conversión aumenta debido a la cinética de reacciones en competición o a la modificación de la superficie del metal bajo condiciones de reacción.

Los átomos superficiales de metal expuestos en el medio, se deberán localizar de tal forma que el complejo formado en el estado de transición tenga la energía potencial más baja posible. Por tanto, la energía de activación será considerablemente más baja en condiciones de reacción suaves, comparadas con procesos no catalizados. Esto constituye el factor geométrico y ambos aspectos (electrónico y geométrico) deberán ser óptimos en hidrogenación catalítica. Esto incluye metales y óxidos de metales de transición de la primera a la tercera serie³⁶.

1.2. Efecto estérico y tamaño de partícula.

Cuando la molécula posee sustituyentes de gran volumen como sucede con el cinamaldehído que tiene un anillo fenilo conjugado con C=C y C=O, se favorece la reducción sobre el carbonilo con el uso de partículas de gran tamaño, como se ha observado con catalizadores Ru/C²¹ y Pt o Rh/grafito³⁹, en la hidrogenación de cinamaldehído, efecto debido a la menor rotación de la molécula. Estos resultados se interpretan como un efecto estérico. Se sugiere que sobre las partículas grandes, el anillo aromático por su volumen, se inclina sin unirse a la superficie y el grupo C=O estará más cercano a ella con respecto al enlace C=C, esperándose que sobre los planos cristalinos del catalizador se adsorba más fácilmente el grupo carbonilo; en tanto que moléculas pequeñas como acroleína y crotonaldehído muestran hidrogenación selectiva hacia el enlace C=C^{33,40,41}. No obstante,

English et al.⁴², estudiaron la reacción de hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/SiO₂ y Pt/TiO₂ encontrando que la selectividad al alcohol insaturado aumenta con el tamaño de la partícula, lo que puede traducirse como una reacción sensible a la estructura. Un incremento de 473 a 773 K en la temperatura de reducción del catalizador favorece la selectividad a alcohol crofílico de 20 a 43% en catalizadores Pt/TiO₂. (SMSI effect).

Estas observaciones han sido reforzadas por Richard et al.³⁹ con el uso de catalizadores de Pt, en cinamaldehído, que encontró que partículas grandes (d= 5 nm) fueron selectivas hacia alcoholes insaturados y partículas pequeñas (d= 1,3 nm) produjeron aldehídos saturados.

Sin embargo, para citral el uso de Ru/C no encuentra dependencia selectiva con el tamaño de partícula^{43,44}. Se explica esta divergencia porque la molécula de citral puede rotar libremente cerca del enlace C₄-C₅ y favorece la adsorción C₂=C₃ cualquiera sea el tamaño de la partícula. Se facilita la rotación al no estar presente el anillo aromático de la molécula de cinamaldehído, lo que indica que en citral el efecto estérico no juega un papel importante. Se concluye entonces que la hidrogenación de un aldehído insaturado con estructura similar al citral, debe ser una reacción insensible a la estructura.

1.3. Factor morfológico de las partículas de metal.

La orientación de las partículas de metal parece influir en la selectividad de la hidrogenación de aldehídos α , β insaturados. Cálculos teóricos realizados por la teoría extendida Hückel reportados por Delbeq et al.⁴⁵ y estudios de Gordier et al.⁴⁶ para hidrogenación de 3-metilcrotonaldehído sobre superficies bien definidas, por ej. Pt (111) y Pt (110) implican, que el modo de adsorción de los aldehídos α , β insaturados depende fuertemente de la cara expuesta del cristal. Se establece que el Pt en forma de terrazas con Sn preadsorbido a altos recubrimientos y ubicados en forma de pequeñas islas favorece la adsorción de compuestos insaturados, mientras que el Pt en forma de escalinatas con Sn preadsorbido en su vecindad y a bajos recubrimientos produce aldehídos saturados.

1.4. Interacción metal - soporte en catalizadores con soporte parcialmente reducible.

Un soporte clásicamente definido por sus propiedades fisicoquímicas estables, incluyendo sus propiedades mecánicas en la mayor parte de reacciones, es inerte a la acción catalítica participando solamente como sustento físico refractario del componente activo del catalizador. Sin embargo, en algunos casos, el soporte puede participar activamente como intermediario químico de la cinética de reacción. Este es el caso de los soportes parcialmente reducibles como TiO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , etc. Al reducirse junto con los átomos metálicos, ambos pueden formar enlaces y puentes cuyas propiedades podrían beneficiar algunos tipos de reacciones o neutralizar otras surgiendo una selectividad hacia una dirección determinada. A este fenómeno se le denomina efecto SMSI (por su acrónimo en inglés STRONG METAL SUPPORT INTERACTION, interacción fuerte metal soporte), termino introducido por primera vez por Tauster⁴⁷ y definido como la caída drástica en las propiedades de quimisorción de H_2 y CO de los metales nobles del grupo VIII soportados en TiO_2 .

Para un metal dado, los cambios en la composición del soporte podrían influenciar el tamaño, la morfología de las partículas metálicas soportadas, las propiedades electrónicas superficiales de las partículas y la naturaleza de los sitios presentes en los puntos de contacto entre el metal y el soporte. Los dos últimos efectos pueden ser atribuidos a interacciones metal-soporte, mientras que los dos primeros podrían tener relación con otros cambios, como la sinterización, dispersión, etc. Por esta razón la influencia de las interacciones metal-soporte en el tamaño y morfología de las partículas se considera como efectos no específicos y la relación de estas interacciones con la naturaleza catalítica como efectos específicos⁴⁸.

Una forma de diferenciar los efectos específicos de los no específicos sobre la composición del soporte es mediante el concepto de reacciones estructuralmente sensitivas⁴⁹. De acuerdo a Boudart la sensibilidad estructural de una reacción esta

determinada por el comportamiento de las velocidades específicas de la reacción con el tamaño de las partículas o dispersión (relación entre concentración de átomos superficiales y la concentración del número total de átomos). En términos cinéticos, si la velocidad de la reacción catalítica por átomo metálico superficial o “turnover number” varía con el cambio del tamaño de partícula, entonces la reacción se define estructuralmente sensible. Al contrario, la reacción es estructuralmente insensible cuando la velocidad específica es invariable con el cambio de tamaño de partícula⁴⁸.

Las condiciones de hidrogenación de un catalizador soportado dependen del proceso específico involucrado y está relacionado con el tipo de soporte usado y el rango de temperaturas de reducción^{50,51,52,53}. En particular, se ha encontrado que la hidrogenación de aldehídos α , β insaturados en fase gas con catalizadores de Pt dispersos en alúmina o en sílice dan aldehídos saturados como producto principal, cuando el catalizador es reducido a 200 °C, mientras Vannice et al²³ observó un marcado cambio en actividad para la hidrogenación del grupo C=O de crotonaldehído cuando se reduce Pt/TiO₂ a altas temperaturas (500 °C). Las frecuencias de turnover (actividad por sitio) fueron un orden de magnitud mayor que aquellas correspondientes a catalizadores de Pt/TiO₂, Pt/SiO₂, o Pt/Al₂O₃ reducidos a 200 °C. Con crotonaldehído se encontró la más alta selectividad hacía alcohol crofílico (37%) con el uso de un catalizador 1.9 % Pt/TiO₂ reducido a altas temperaturas. El incremento de velocidad se asocia con el factor preexponencial que implica un incremento fuerte de concentración de sitios activos.

Se plantea por tanto la creación de sitios de defectos especiales (Ti³⁺ o vacancias de oxígeno) sobre la región interfacial Pt-TiO₂, que puede atraer el átomo de oxígeno del grupo C=O vía el par solitario de electrones y así activar este para la hidrogenación⁵⁴ como se muestra en la Figura 4.

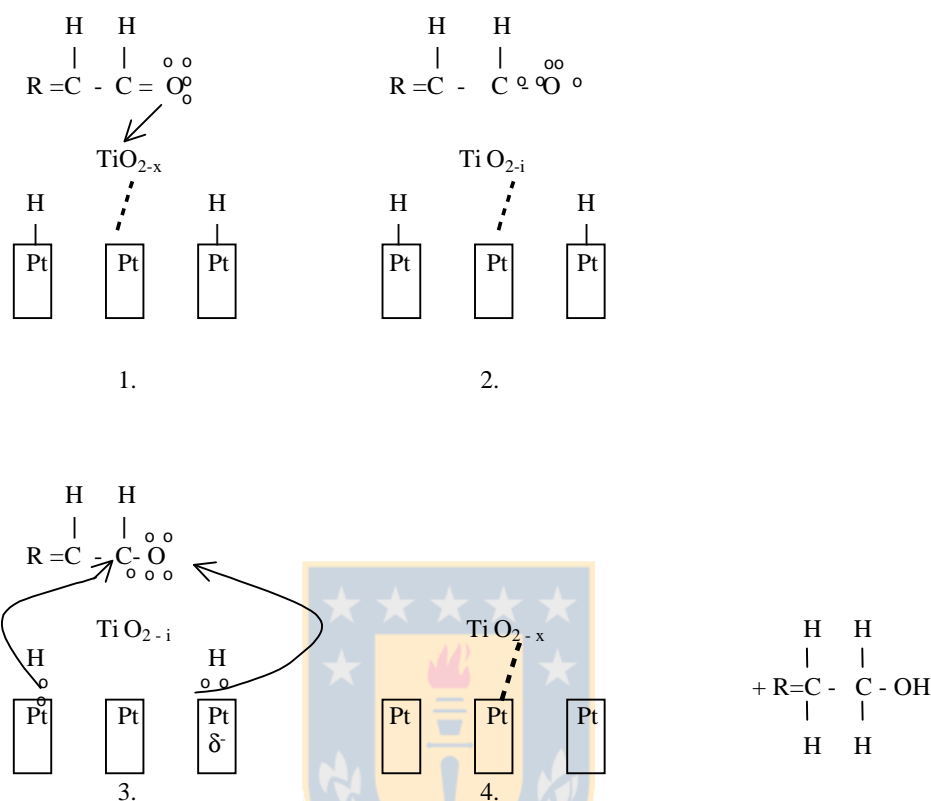


Figura 4. Mecanismo de interacción metal - soporte parcialmente reducible.

Experimentos de hidrogenación y deuteración con acroleína deuterada usando como catalizadores Pt/Nb_2O_5 e Ir/Nb_2O_5 ^{55,56} fueron fuertes indicativos de la activación del enlace carbonilo, por una interacción fuerte metal soporte (SMSI). De estos estudios se concluyó que el hidrogeno, adsorbido disociativamente sobre sitios de metal puro, migra a través de la superficie a la región interfacial e hidrogena el grupo $C=O$ de los aldehídos α,β insaturados que se adsorben sobre la interface metal - NbO_x en una forma de adsorción η_4 - ($C,C,C-O$); η_2 - (C,C) π o η_2 - (CO): di σ como el planteado en la figura 5.

Predicciones teóricas fundamentadas por resultados experimentales, han mostrado que la selectividad por la hidrogenación hacia el grupo $C=O$ vs $C=C$ en aldehídos α,β insaturados es principalmente determinada por la extensión de la activación del grupo $C=O$.

Esta activación específica es llevada a cabo por la promoción del catalizador metálico por un compuesto iónico.

El conocimiento básico de los modos de adsorción han sido principalmente obtenidos con el uso de varias técnicas espectroscópicas vibracionales: IR, FT-IR, HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) y SFGS (Sum-Frequency-Generated Spectra)^{57,58} de los intermediarios de reacción en el transcurso de la reacción catalítica. En la figura 5 se observan diferentes especies superficiales, que se sugieren como intermediarios de reacción. Los análisis teóricos revelaron que los modos η_2 (C,O) y η_1 (O) son más probables que el complejo π del enlace C=O; y que la repulsión de Pauli es responsable por el efecto estérico de los grupos sustituyentes sobre los enlaces C=O y C=C, efecto que origina la supresión de los modos de quimisorción correspondientes. Si la acetona interactúa con Pt (111), la adsorción tendrá lugar principalmente como especies η_1 ^{59,60}, sobre Ru (001), las mismas especies η_1 y η_2 coexisten, pero prevalece el modo η_2 . El mismo modo prevalece también por la adsorción de aldehídos sobre Rh (111), Ru (001) y Ni (001)^{61, 62,63,64}. Parece ser que la presencia de varias etapas suprime la población del modo η_1 y favorece la presencia del modo η_2 ⁶⁵. La aparición de especies di adsorbidas 1,4 es la razón potencial de la baja selectividad para la hidrogenación del grupo C=O en aldehídos insaturados. Es predecido que este modo existe principalmente sobre paladio y este metal muestra virtualmente una selectividad hacia C=O de cero⁴⁵. Por otra parte, un promotor podría activar el grupo carbonilo pero no unir el grupo olefinico. Esta condición es en general cumplida por los metales con configuración s, p más que por metales con configuración tipo d. El efecto de promoción es debido a sitios cationicos cargados positivamente y se da como una explicación muy probable del efecto de selectividad.

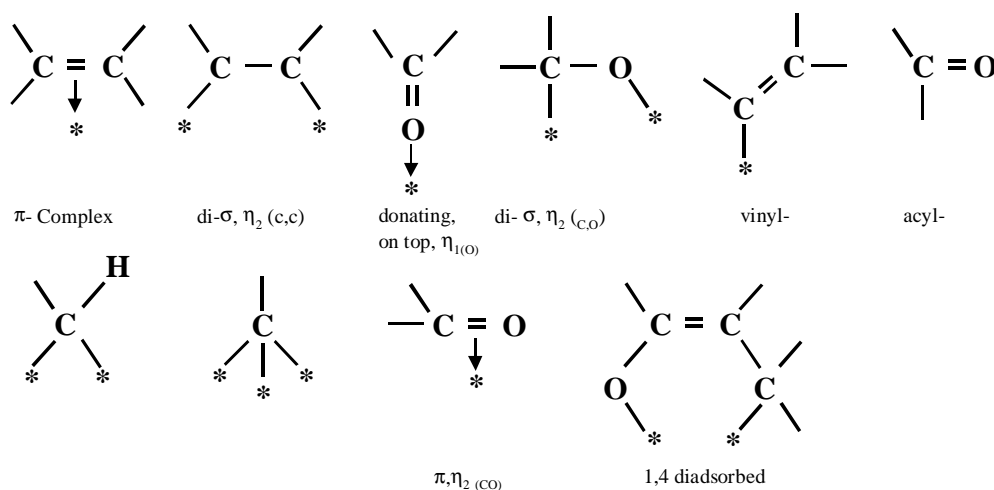


Figura 5. Complejos organometalicos cuya existencia ha sido probada

1.5. Adición de un segundo metal.

El efecto del promotor iónico ha sido estudiado en diferentes catalizadores de metales soportados. Así, el citral fue reducido en fase líquida en un medio de reacción que contenía FeCl_2 en una relación Fe^{2+}/Pd de 0-2. Diferentes productos se observaron (citral, dihidrocitronelal, geraniol y nerol). Se encontró que la actividad era significativamente afectada por la razón Fe^{2+}/Pd , encontrándose un máximo en el valor del turnover number (TON) y en selectividad hacia el alcohol insaturado, para una relación atómica Fe^{2+}/Pd cercana a la unidad con una conversión del 25%⁴³.

Se ha reportado el efecto benéfico de Sn en la adición de catalizadores de Pt/C en fase vapor para la hidrogenación de crotonaldehído⁶⁶, mostrando que favorece la hidrogenación de grupos carbonilos, lo que se traduce en un aumento de la selectividad hacia alcoholes insaturados (crotil alcohol); Sn codepositado con Ru⁶⁷ en catalizadores soportados es también conocido para mejorar la selectividad del enlace carbonilo. De esta forma el Sn ha sido un promotor muy utilizado en este tipo de reacciones en donde la forma de incorporarlo y su posterior activación ha tenido gran importancia sobre las propiedades catalíticas resultantes^{68,69707172}.

Un efecto aditivo fue comprobado por Gallezot et al.²⁴ en la hidrogenación de cinamaldehído, cuando agregó FeCl_2 a una suspensión de Pt/C en isopropanol, originando partículas de catalizadores bimetalicos con valencia +2 para el hierro depositado sobre la superficie del platino. Otros autores obtuvieron resultados similares en la hidrogenación de compuestos carbonílicos α , β insaturados mediante el uso de SnCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 o CoCl_2 ^{73,74}. En la hidrogenación de cinamaldehído²⁴, a una relación atómica Fe/Pt de 0.2 se obtuvo un máximo en actividad y selectividad hacia alcohol cinámico (70%). Este comportamiento selectivo fue atribuido a una deficiencia electrónica de los átomos de Fe causada por la transferencia de sus electrones al Pt. El primero (Fe) actúa como sitio ácido de Lewis sobre la reducción de compuestos carbonílicos. El efecto de acidez de Lewis sobre la reducción y la acción del metal se puede observar en el mecanismo planteado en la figura 6, para Pd o Pt. Algunas especies de $\text{Fe}^{\delta+}$ o átomos de Fe° deficientes en electrones, debido a la diferencia de electronegatividad entre hierro y paladio, localizadas sobre la superficie de este metal (Pt o Pd), toman un electrón del átomo de oxígeno del grupo CO, este grupo busca estabilización de su carbono carbonílico que queda con déficit de una carga electrónica. Enseguida, el átomo de Pd más electronegativo aporta la carga electrónica deficitaria por unión C-H. En todo caso, sólo unas pocas especies de hierro, ya sean $\text{Fe}^{\delta+}$ o átomos de Fe° están asociados al Pd o Pt. El resto de especies permanece en la solución alejadas del Pd o Pt. Coq et al.⁷⁵ explican que sitios ácidos de baja coordinación ($\text{Sn}^{\delta+}$, $\text{Zn}^{\delta+}$) involucrados como segundo metal, unidos a Ru favorecen el anclaje vía doble enlace C=O y por tanto su reducción. En la hidrogenación de citral se obtuvo una cantidad máxima de alcohol insaturado (geraniol + nerol) en relación atómica Fe^{2+}/Pd cercano a la unidad. La velocidad se incrementó linealmente con el aumento de esta relación, pero decrece bruscamente en exceso de hierro³⁹.

Se explica el incremento porque el Fe^{2+} facilita la aparición de factores electrónicos, que no están presentes en un metal sólo. Por otra parte, en exceso de iones de hierro (relación atómica Fe^{2+}/Pd mayor que 1) el anclaje disociativo de hidrogeno sobre átomos de Pd, está limitado y por lo tanto, decrece la velocidad de reducción⁴³.

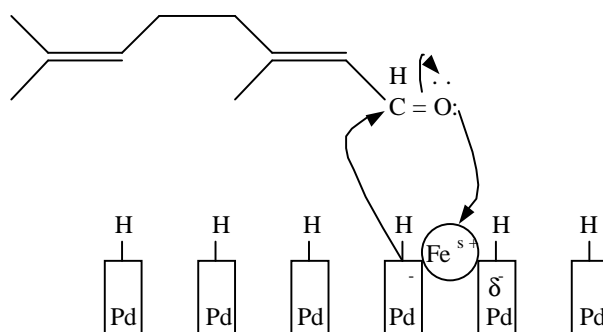


Figura 6. Mecanismo de acción de un metal dopante.

Sólo unos pocos de los iones Fe aparecen como Fe^0 o como Fe^{2+} , el resto permanecen en la solución alejados del Pd sin tomar parte en la reacción.

De manera alternativa debe considerarse la formación de una aleación entre los dos metales que origine dipolos débiles y permitan la polarización del enlace $\text{C}=\text{O}$ para facilitar la hidrogenación selectiva. Se ha reportado por diversos autores la formación de aleaciones en sistemas, Pt-Sn, Pt-Fe, Pt-Ru, Pt-Co o Pt-Ge soportado sobre nylon^{76,77} o sobre carbón^{78,79}. En el caso de Pt-Fe⁷⁸, los autores sugieren que los dos metales están en un estado metálico y formando una aleación. Ellos observaron por EXAFS, una transferencia electrónica de Fe a Pt y sugieren que el doble enlace aldehídico es entonces más fácilmente adsorbido sobre “sitios inducidos”. En el caso de las aleaciones de Pt-Sn y Pt-Ge^{76,77}, los autores proponen que los iones Sn^{n+} o Ge^{n+} (ácido de Lewis) activan el grupo carbonilo por aumento de la carga positiva del átomo de metal para lograr la polarización del $\text{C}=\text{O}$. Un par de electrones libres del oxígeno carbonílico puede entonces insertarse más fácilmente formando un enlace alquil-metal. En la hidrogenación de aldehídos α , β insaturados ellos podrían favorecer la coordinación de la molécula multifuncional por su fragmento aldehídico. Por tanto los iones metálicos serían los responsables del incremento de la selectividad para la hidrogenación de $\text{C}=\text{O}$.

1.6. Efecto del solvente.

Como ha sido planteado, los dobles enlaces C=C de aldehídos α , β insaturados son más reactivos para efectuar una reacción de hidrogenación catalítica, respecto del doble enlace C=O, produciendo aldehídos saturados. En el caso de reacciones de hidrogenación en fase líquida la selectividad hacia alcoholes insaturados puede ser favorecida con la elección de solventes apropiados y catalizadores bimetálicos, de esta forma es posible jugar con las propiedades del solvente^{80,81,82,83}. Experimentos realizados en fase líquida⁴³ que involucran la dilución de los aldehídos α , β insaturados en solventes con diferente constante dieléctrica (ϵ), han permitido establecer que esta propiedad influye en la selectividad. Así, solventes con valor bajo en su constante (dioxano y ciclohexano) influyen en la velocidad de reducción del grupo carbonilo, que decrece ligeramente con incremento en la polaridad del solvente (metanol). Se ha encontrado un efecto interesante con citral cuando éste es disuelto en metanol⁴³, el cual forma un acetal con el grupo carbonilo del aldehído (compuestos caracterizados por espectrometría de masas) y disminuyen la velocidad de reducción del C=O. Este efecto surge del impedimento estérico del sustrato hacia el sitio catalítico. Sin embargo, cuando una pequeña cantidad de agua es agregada, esta reacción no ocurre, lo que indica que es posible controlar la selectividad cuando se utiliza un solvente apropiado. Los catalizadores de Ru^{84,85} han demostrado ser menos activos y selectivos en fase gaseosa que en fase líquida, probando una vez más la influencia del solvente.

Aunque existen varios trabajos en esta área de catálisis, ellos se han centrado fundamentalmente en cinamaldehído y crotonaldehído. Para el caso de citral, la naturaleza exacta del solvente sobre la reducción se ha estudiado poco y requiere mayor investigación^{86,87}.

1.7. Efecto de la Presión de Hidrógeno.

Para moléculas pequeñas como, crotonaldehído en reacción en fase gas utilizando catalizadores de RhSn/SiO₂ se observó un incremento en selectividad intramolecular hacia el alcohol crotílico, por efecto del aumento de la presión lo cual indica que la selectividad no sólo es controlada por los requerimientos sobre los sitios activos, sino también por requerimientos de presión a través de cubrimiento de la superficie catalítica por hidrógeno adsorbido. Esto último puede enmascarar la selectividad intrínseca del catalizador en los estudios de hidrogenación en fase gas⁵⁴. Winterbotton et al⁸⁸. han estudiado el efecto de la presión parcial de hidrógeno en la hidrogenación de cinamaldehído sobre Pt y aleaciones de Pt y se obtuvo un valor de orden uno respecto de la presión parcial de hidrógeno. Se estableció un modelo de adsorción rápida y competitiva.

A pesar de que existen diversas investigaciones reportadas sobre la hidrogenación de citral, a la fecha se han encontrado muy pocas publicaciones sobre el efecto de la presión en la actividad catalítica y la selectividad. Vannice et al⁸⁹ han estudiado la hidrogenación de citral en fase líquida (usando hexano como solvente) sobre catalizadores de Pt/TiO₂ en diferentes condiciones de temperatura de reducción Pt/TiO₂-LTR y HTR (T_{red}=473 K y 773 K respectivamente). Se ha efectuado un estudio cinético, analizando el efecto de la presión de hidrógeno observando un orden de uno en Pt/TiO₂-LTR, mientras para Pt/TiO₂-HTR orden cero. Para ambas condiciones, se observó una alta selectividad hacia el alcohol insaturado (90%). Para la misma reacción de hidrogenación de citral sobre Pt/SiO₂ reducido a 673 K se observó un orden de uno respecto de la presión parcial de H₂ (7 a 41 atm), cuando la reacción se llevó a cabo en el rango de temperatura de la reacción de 298 a 423 K. Se observó que se presentaba una marcada desactivación del catalizador a temperaturas mas bajas de reacción y la selectividad hacia el alcohol insaturado es mayor a temperaturas mayores, pero mucho menor que la obtenida con catalizadores de Pt/TiO₂⁹⁰.

Aramendia et al han seguido la hidrogenación en fase líquida del citral⁴³ registrando el consumo de hidrógeno por disminución de presión y la distribución de productos. En la

figura 7a se muestran 3 porciones de diferente pendiente asociadas a diferentes velocidades de reducción. La primera porción corresponde a la reducción del enlace C=C que tiene lugar a la velocidad mayor. La siguiente corresponde a la hidrogenación del enlace C=C aislado y la última, es la reducción del C=O. En la Fig.7b se muestra una distribución del perfil de productos. Se observa cambios en la concentración de reactivos y productos como una función del tiempo de reacción. Al comienzo el citral es reducido selectivamente hacia citronelal vía el doble enlace conjugado con el grupo carbonilo. Luego, decrece con el incremento de dihidrocitronelal, lo que sugiere que el primero es reducido hasta el final. La proporción de citronelol (obtenido por reducción del grupo carbonilo de dihidrocitronelal) es muy baja, pero se incrementa ligeramente cuando procede la hidrogenación.

A pesar de la amplia revisión bibliográfica existente sobre hidrogenación de aldehídos α , β insaturados, la mayoría de los trabajos están relacionados con moléculas pequeñas como el crotonaldehído o moléculas con sustituyentes aromáticos como el cinamalaldehído. La información referida a la hidrogenación de citral es bastante reducida.

Por los antecedentes expuestos anteriormente, fue objetivo central de la presente tesis, efectuar un trabajo sistemático de las variables que afectan el comportamiento catalítico en la hidrogenación de citral, pretendiendo hacer una contribución sobre el efecto de diversos parámetros relacionados con las características del catalizador y también variables de operación en la reacción de hidrogenación de citral.

El primer objetivo de este trabajo será el de estudiar del efecto del soporte, de las temperaturas de reducción y de la adición de un segundo metal (Fe, Ge). El sistema de estudio que se escogerá es el de Ir 1% / Soporte, Ir - Fe (1/1) e Ir - Ge (1/1) / soporte, teniendo en cuenta que el Ir es un metal con capacidad de hidrogenar y cuya garantía de selectividad en sistemas monometálicos ha sido reportada¹⁸. Por otro lado, de acuerdo a lo establecido por revisión bibliográfica, se encuentra que la naturaleza del soporte juega un papel importante ya sea si actúa como material inerte o de forma activa en la reacción. En este caso, se comparará el efecto de la sílice (SiO₂) respecto de la titania (TiO₂) el cual se considera un soporte parcialmente reducible y responsable del fenómeno de interacción

fuerte metal soporte (SMSI), causante en gran medida de una mayor selectividad hacia la obtención de alcoholes insaturados.

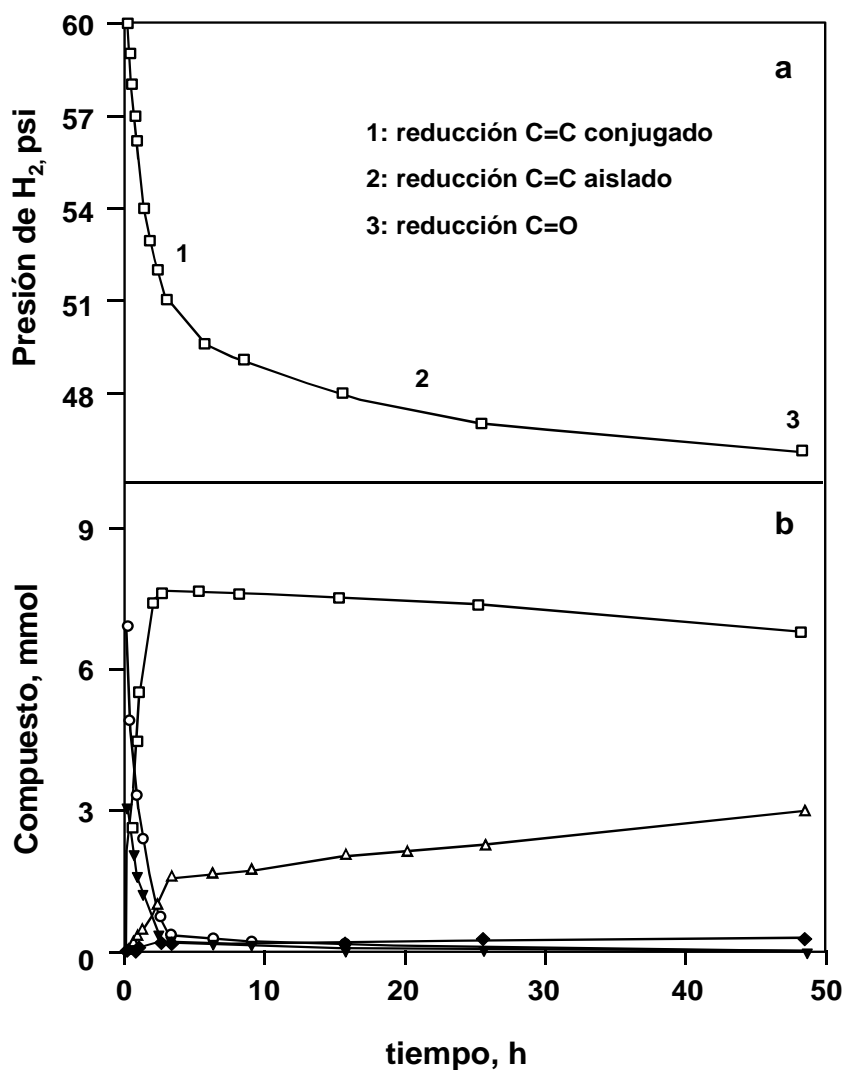


Figura.7. Hidrógeno consumido (a) y perfiles de distribución de productos (b) para la reducción de citral con hidrógeno molecular. Condiciones de reacción: cantidad de catalizador (Pd₃/PM2), 50 mg; solvente, tetrahidrofurano; temperatura, 303 K; concentración de citral, 0.5M (○, E-citral; ▼, Z-citral; □, citronelal; Δ, dihidrocitronelal; ◆, citronelol).

El efecto de la temperatura de reducción permitirá establecer su influencia frente a los soportes escogidos. Con este fin se escogerán dos temperaturas de reducción, una de ellas baja (LT) y otra mas elevada (HT).

El efecto de un segundo metal permitirá comprobar el fenómeno de promoción ocasionado por éste y observar diferencias marcadas de acuerdo a su uso sobre soportes inertes (SiO_2) o soportes activos dentro de la reacción (TiO_2) y diferencias observadas de acuerdo a la temperatura de reducción empleada. Se realizará un estudio completo de caracterización por técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía electrónica de transmisión, Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, determinación de áreas superficiales y relación H/Metal por adsorción de hidrógeno. Los resultados catalíticos permitirán ser explicados tomando como soporte los resultados de caracterización.

Una vez establecido el efecto de los parámetros inicialmente estudiados, se tomará un sistema modelo: Fe-Ir/ TiO_2 que tendrá por objetivo analizar el comportamiento debido a la adición de Fe en diversas relaciones atómicas Fe-Ir tanto a LT como a HT.

Este estudio permitirá establecer posibles diferencias en el comportamiento catalítico respecto de la relación atómica Fe-Ir para cada una de las temperaturas de reducción. Se realizará un estudio de caracterización mediante las técnicas usadas en el sistema anterior y además, con el uso de la reducción a temperatura programada. La información extraída del conjunto de técnicas mencionadas, así como la información catalítica permitirá entender el comportamiento exhibido por los diversos sólidos en estudio.

La tercera parte del trabajo contempla un completo estudio cinético que permitirá determinar un posible mecanismo para ésta reacción, la etapa determinante de la velocidad, la ecuación que la gobierna, los ordenes de reacción respecto de citral e hidrógeno y la determinación de energías de activación. Para este efecto se analizará el sistema Ir 1 % / TiO_2 LT y HT. Los estudios de caracterización realizados permiten explicar el comportamiento cinético para estos sistemas.

La cuarta parte del trabajo consistirá en estudiar el efecto del solvente en los catalizadores de Ir. Con este propósito se analizará el sistema Ir-Fe(1/1)/ TiO_2 -LT y HT y

se utilizarán solventes con diferente polaridad, tal como: n-heptano, n- heptano/1- propanol 50/50 y 1-propanol. Se evaluará la forma en que la polaridad del solvente afecta las propiedades catalíticas del sistema tanto en actividad como en selectividad. Se usarán además de las técnicas de caracterización previamente anotadas, la evaluación de la acidez superficial por adsorción de amoníaco y su incidencia en el comportamiento catalítico.

Una quinta parte a estudiar en esta tesis será la reutilización de un catalizador. Con este fin se escogerá un sistema de adecuado comportamiento catalítico y se verificará si a través del uso secuencial en reacciones sucesivas, existe una pérdida sustancial de actividad.

El último objetivo pretende realizar un estudio comparativo del sistema de Ir/TiO₂ e Ir-Fe/TiO₂ con un sistema diferente. En este caso se estudiará el sistema Pt/SiO₂ con diferente % de metal y el sistema bimetalico Pt-Fe/SiO₂ con diferente razón Fe/Pt.

Con este estudio sistemático se pretenderá aportar ideas sustentadas científicamente acerca del comportamiento de los catalizadores de Ir, Pt, monometálicos o promovidos con Ge y Fe y soportados en materiales inactivos como la sílice o activos como la titania cuando se utilizan como catalizadores de moléculas poco estudiadas en el campo de la catálisis aplicada a la química fina, como es el caso del citral.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACION DE CATALIZADORES.

2.1.1. Soportes

Los soportes usados en el desarrollo de la tesis fueron:

- SiO₂ comercial, BASF D- 11-11, rotulada con $S_{\text{BET}} = 142 \text{ m}^2/\text{g}$.
- TiO₂ comercial, P-25 DEGUSSA, rotulada con $S_{\text{BET}} = 72 \text{ m}^2/\text{g}$.

Los materiales fueron triturados y tamizados a 100 mallas.

2.1.2. Catalizadores:

2.1.2.1. Ir 1% / Soporte, Ir - Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1) / Soporte. (Serie A). Efectos del soporte, adición de un segundo metal y temperaturas de reducción.

Los catalizadores de Ir soportados se prepararon por impregnación de SiO₂ y TiO₂ a 298 K, con una cantidad adecuada de solución acuosa de H₂IrCl₆. p.a. (Aldrich) para obtener el catalizador monometálico al 1% en peso de metal. Luego, las muestras se secaron al vacío a 373 K por 6 h y fueron calcinados en aire a 673 K por 4 h. Previo a su caracterización o uso catalítico los sólidos fueron reducidos *in situ* en flujo de H₂ a 473 K (LT) o 773 K (HT) por 2 horas. Sobre una porción de los catalizadores reducidos se adicionó Fe o Ge, a partir de soluciones de sus correspondientes cloruros (FeCl₃ y GeCl₄ J.T. Baker) para obtener relaciones atómicas Ge/Ir o Fe/Ir = 1/1 y luego de la impregnación los sólidos se secaron en vacío a 343 K. En la figura 8 se observa un ejemplo de la metodología de preparación y que corresponde a un catalizador monometálico de Ir y a un bimetalico de Fe/Ir= 1/1. Todos los catalizadores fueron activados *in situ* previo al ensayo catalítico a la temperatura de reacción. Los catalizadores obtenidos se presentan en la tabla I.

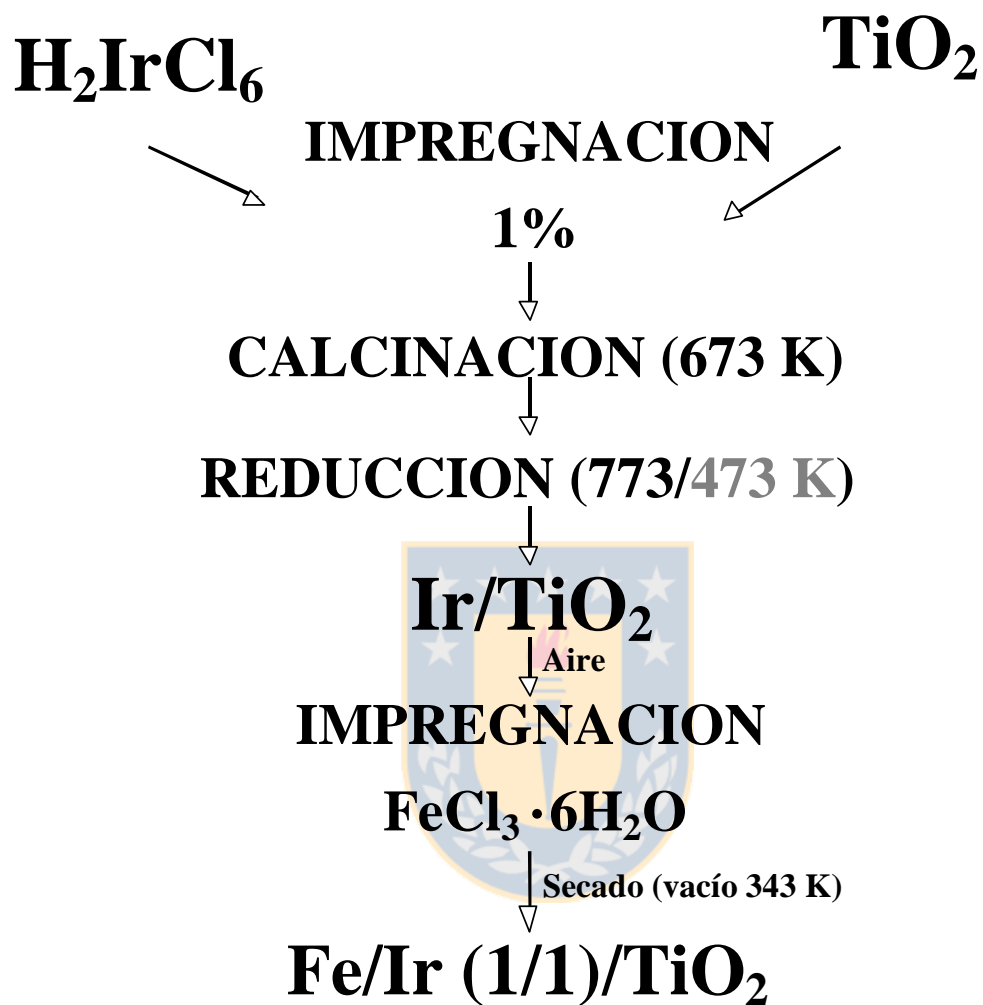


Figura 8. Metodología de preparación correspondiente a un catalizador monometálico de Ir y uno bimetalico de Fe/Ir= 1/1.

Tabla I. Catalizadores: Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/soporte. (Serie A)

CATALIZADOR
Ir1.0%/SiO ₂ -HT
Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ -HT
Ir-Ge(1/1)/SiO ₂ -HT
Ir1.0%/TiO ₂ -LT
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -LT
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -LT
Ir1.0%/TiO ₂ -HT
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -HT
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -HT.

Un ejemplo de cálculo para determinar la cantidad de Ir y soporte necesario para la preparación de 20 g de un catalizador 1% Ir/Soportado es:

$$\frac{1gIr}{100gCat} = \frac{X}{20gCat} \quad X = 0.2 \text{ g Ir.} \quad (1)$$

Soporte:

$$\frac{99gSop}{100gCat} = \frac{X}{20gCat} \quad X = 19.8 \text{ g Soporte} \quad (2)$$

Un ejemplo de cálculo para determinar la cantidad de Fe requerida para preparar un catalizador Ir-Fe(1/1)/Soporte a partir de un catalizador monometálico 1.0% Ir/soporte es:

Base de cálculo = 100 g de catalizador

$$n Ir = W/PA Ir \quad nIr = \frac{1g}{192.22g/mol} = 5.20 \times 10^{-3} \text{ mol Ir} \quad (3)$$

donde:

n_{Ir} = Número de moles de Ir

W = Masa de Ir (g)

PA = Peso atómico de Ir (g/mol)

Relación 1/1: $n_{\text{moles Ir}} = n_{\text{moles de Fe}}$

$$W_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot P.A_{\text{Fe}} \quad W_{\text{Fe}} = 5.20 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 55.85 \text{ g/mol} = 0.290 \text{ g} \quad (4)$$

donde:

n_{Fe} = Número de moles de Ir

W = Masa de Fe (g)

PA = Peso atómico de Fe (g/mol)

2.1.2.2. Catalizadores Fe-Ir/TiO₂ (serie B). Efecto de la razón Fe-Ir.

En función de los resultados de caracterización y catalíticos de la serie anterior, se eligió como soporte más adecuado TiO₂ y como segundo metal Fe.

En la serie B se preparó por impregnación, un catalizador monometálico Ir/TiO₂ y una fracción de éste previamente reducido se usó para preparar catalizadores bimetálicos con diferentes relaciones atómicas Fe/Ir. Se obtuvieron catalizadores reducidos a LT y HT. Los catalizadores preparados se muestran en la tabla II:

Tabla II. Catalizadores Fe-Ir/TiO₂ (serie B). Efecto de la razón Fe/Ir.

SERIE LT	SERIE HT
Ir 1.0%/TiO ₂ -LT	Ir 1.0%/TiO ₂ -HT
Ir-Fe (1/0.5)/ TiO ₂ -LT	Ir-Fe (1/0.5)/ TiO ₂ -HT
Ir-Fe (1/1)/ TiO ₂ -LT	Ir-Fe (1/1)/ TiO ₂ -HT
Ir-Fe (1/2)/ TiO ₂ -LT	Ir-Fe (1/2)/ TiO ₂ -HT
Ir-Fe (1/3)/ TiO ₂ -LT	Ir-Fe (1/3)/ TiO ₂ -HT

2.1.2.3. Catalizadores Ir 1%/TiO₂. (SERIE C).

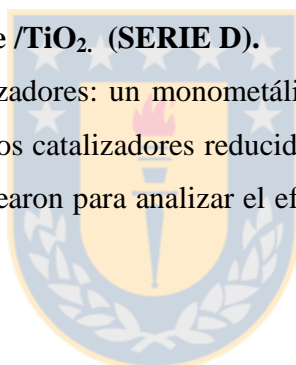
Se prepararon por impregnación cantidades suficientes de catalizadores monometálicos Ir/TiO₂ reducidos a LT y HT. Los catalizadores, que serán utilizados para efectuar el estudio cinético, se muestran en la tabla III.

Tabla III. Catalizadores Ir 1%/TiO₂. (Serie C).

CATALIZADOR
Ir 1%/TiO ₂ -LT
Ir 1%/TiO ₂ -HT.

2.1.2.4. Catalizadores de Ir - Fe /TiO₂. (SERIE D).

Se escogieron dos catalizadores: un monometálico Ir/TiO₂ y un bimetálico Ir-Fe (1/1)/ TiO₂. Se estudiaron tanto los catalizadores reducidos a baja y alta temperatura (LT y HT). Estos catalizadores se emplearon para analizar el efecto del solvente en reacciones de hidrogenación de citral.



2.1.2.5. Efecto de la reutilización de catalizadores. (SERIE E).

Se utilizó un catalizador Ir-Fe (1/1)/ TiO₂-LT para analizar la posibilidad de reutilizar los catalizadores en estudios repetidos con cargas nuevas de citral.

2.1.2.6. Catalizadores de Pt/SiO₂. Efecto de la razón Fe-Ir/ SiO₂. (SERIE F).

Los catalizadores de Pt se prepararon por impregnación de SiO₂ a 298 K con una cantidad adecuada de solución acuosa de H₂PtCl₆ p.a. (Aldrich) para obtener contenidos de metal de 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5 y 3.0 % en peso de Pt. Luego, los sólidos se secaron a 343 K por 6 horas y se calcinaron a 673 K por 4 horas. Previo a su caracterización o uso catalítico, los sólidos fueron reducidos *in situ* en flujo de H₂ a 773 K por 2 horas. Los catalizadores Pt-Fe/SiO₂ se prepararon por impregnación de los catalizadores de Pt reducidos, con una

solucion acuosa de FeCl_3 conteniendo la cantidad de sal necesaria para dar en todos los casos catalizadores con 1% en peso de Fe. Los catalizadores obtenidos se presentan en la Tabla IV.

Tabla IV. Catalizadores de Pt/SiO_2 (SERIE F).

% Peso de Pt	1% (p/p) de Fe	Relación atómica Fe-Pt/SiO₂
0.5% Pt/SiO ₂	0.5% Pt-Fe/SiO ₂	Fe (7.0)-Pt/SiO ₂
1.0% Pt/SiO ₂	1.0% Pt-Fe/SiO ₂	Fe (3.5)- Pt/SiO ₂
1.5% Pt/SiO ₂	1.5% Pt-Fe/SiO ₂	Fe (2.33)- Pt/SiO ₂
2.0% Pt/SiO ₂	2.0% Pt-Fe/SiO ₂	Fe (1.75)- Pt/SiO ₂
2.5% Pt/SiO ₂	2.5% Pt-Fe/SiO ₂	Fe (1.40)- Pt/SiO ₂
3.0% Pt/SiO ₂	3.0% Pt-Fe/SiO ₂	Fe (1.16)- Pt/SiO ₂

2.2 CARACTERIZACION

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

Un espectro de rayos X básicamente entrega tres tipos fundamentales de información: cristalinidad, identificación de las especies cristalinas presentes y estimación del tamaño del cristal.

A diferentes muestras de catalizadores se les realizaron los difractogramas de rayos X. Para ello se utilizó el método de polvo en un difractómetro Phillips PW 1140 con filtro de níquel y tiempo de exposición de 6 horas. La radiación empleada fue la de $K\alpha$ Cu.

Para obtener información sobre el grado de cristalinidad de los catalizadores se comparan porcentualmente las intensidades relativas de los principales picos de difracción obtenidos con las intensidades relativas de las tarjetas ASTM. En estas también aparecen indicados los índices de Miller característicos de la fase cristalina y las distancias interplanares.

Las distancias interplanares se pueden calcular mediante la ecuación de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

donde:

θ = ángulo de difracción

n = orden de reflexión

d = distancia entre planos en Å

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, radiación Cu $K\alpha$

En el análisis de los difractogramas se debe tener en cuenta que la ausencia de alguna línea de difracción no implica necesariamente que la fase no esté presente, pues su concentración podría ser inferior a la mínima requerida o podría encontrarse en forma de especies amorfas. Además, los límites de detección de cristales están restringidos al

intervalo 50-500 Å. Sin embargo, para cristales más grandes la banda queda reducida a una línea y para cristales demasiado pequeños el excesivo ensanchamiento de las líneas se confunde con el ruido de fondo del difractograma.

El tamaño de las partículas metálicas se puede determinar por el método de ensanchamiento de las líneas de difracción debido a Debye-Scherrer⁹¹. Este método es aplicable a partículas con tamaños comprendidos entre 50 Å y 300 Å y para catalizadores con cargas mayores a 2% en peso. Para los catalizadores estudiados la gran mayoría tienen un porcentaje de carga de metal menor, por lo tanto no se usó este método.

2.2.2 Estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las experiencias de microscopía electrónica de transmisión para la determinación de tamaño de partícula fueron realizadas en un Microscopio Jeol JEM-1200 EXII. Las muestras fueron preparadas por dispersión alcohólica. El procedimiento consiste en moler finamente la muestra y dispersarla en solución de etanol/agua 50/50% V/V. Esta dispersión se mantiene en agitación durante unos minutos y/o se complementa con el uso de ultrasonido. Posteriormente, se siembra la muestra en grillas de Cu cubiertas con película de carbono.

La determinación del tamaño de cristal metálico se realizó con base en histogramas que se elaboraron, contando aproximadamente 200 partículas en al menos tres micrografías distintas y que expresan la frecuencia o rango de área metálica términos de % vs el tamaño del cristal, de acuerdo a la ecuación⁹²

$$\%.area.metálica = \left(\frac{Nidi^2}{\sum Nidi^2} \right) \times 100 \quad (6)$$

Elaborado el histograma, se calcula el diámetro promedio de cristal metálico con la aplicación de la siguiente ecuación⁹²:

$$\text{Diámetro promedio} = \frac{\sum nid^3}{\sum nid^2} \quad (7)$$

La aplicación de esta ecuación permite comparar el diámetro promedio obtenido por TEM con el obtenido por la técnica de quimisorción de hidrógeno.

La determinación de la(s) fase(s) presentes en una muestra de catalizador puede realizarse en el microscopio electrónico de transmisión utilizando la técnica de difracción de electrones de áreas seleccionadas, siempre que la muestra posea características cristalinas. Cumplida esa condición, la muestra del material catalítico genera un patrón de difracción de puntos o anillos concéntricos. Puede identificarse al material midiendo las distancias de los puntos conjugados (opuestos) sobre el patrón de difracción, con respecto al centro, generando una lista de valores (D_i) (cm) que se transforman en valores d_i (Å) de acuerdo con la relación $d_j = C/D_j$. El valor de la constante C (cm x Å) se obtiene utilizando una muestra de oro, a partir de las medidas de distancias D_i y del valor correspondiente de $(d)_{Au}$ (Å) (característico de anillos del oro y establecido en las tarjetas de la American Society for Testing of Materials (ASTM) que fue calculado obteniendo un valor de $C = 3.898 \text{ cm.Å}$.

2.2.3. Superficie específica y distribución de poros.

La superficie específica, se determinó mediante fisorción de nitrógeno a 77 K. La adsorción física del nitrógeno sobre los catalizadores, permite conocer el área superficial de estos. Para un sólido dado, la cantidad de nitrógeno adsorbida depende de la masa del sólido, de la temperatura de adsorción y de la presión de equilibrio del adsorbato.

El estudio se realizó, analizando la dependencia con la presión de la cantidad adsorbida de nitrógeno por gramo de catalizador, a temperatura constante, que corresponde a la temperatura normal de ebullición del nitrógeno (77K). Existen varios tipos de isothermas para los distintos sistemas gas-sólido, los cuales han sido clasificados en cinco grandes

grupos por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) y ampliado posteriormente a seis⁹³.

Para determinar la superficie específica de los catalizadores, mediante adsorción de nitrógeno, se procedió a realizar las medidas en un equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2010, el cual se muestra en la Figura 9.

El procedimiento empleado es el siguiente: se pesa aproximadamente 0.1 g de catalizador, se localiza en la celda para desgasificación en vacío, elevándose la temperatura hasta 200 °C y se mantiene en esta temperatura por 2 h. Luego se enfría la muestra hasta temperatura ambiente y se determina la masa exacta, se coloca la celda nuevamente en el equipo y se realiza una programación que consiste en asignar diferentes presiones relativas de equilibrio que debe lograr el equipo, de acuerdo al tipo de isoterma.

Una vez obtenida la isoterma, un software suministrado por Micromeritics, permite analizar los datos experimentales de acuerdo con determinados modelos. Por ejemplo, el conocido modelo de Brunauer Emmet y Teller.

Para determinar la superficie específica, se evalúa la capacidad de la monocapa V_m (volumen adsorbido STP /g de catalizador). La ecuación para el cálculo de la monocapa corresponde a la isoterma de BET linealizada:

$$\frac{P/P_0}{(1-P/P_0)V} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} * (P/P_0) \quad (8)$$

Donde:

P = Presión de equilibrio del gas

P_0 = Presión de saturación del gas

V = Volumen adsorbido, a la presión de equilibrio P.

C = Parámetro relacionado con el calor de adsorción y el tipo de isoterma.

Para calcular la superficie específica, S_{BET} , se utiliza la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m * \sigma * (6.023 * 10^{23})(m^2 / g)}{(22414 cm^3 STP) * (10^{18} nm^2 / m^2)} \quad (9)$$

Donde:

V_m = Volumen adsorbido en monocapa en (cm³/g cat.)

σ = Area del sólido que cubre una molécula de adsorbato. Para este caso en que el adsorbato es nitrógeno, se tiene que $\sigma_{N_2} = 0.162 \text{ nm}^2 / \text{molec}^{94}$.

10^{18} : Término que se introduce para que la superficie quede expresada en m²/g.

Para el caso de isothermas tipo II y IV, según clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, la ecuación BET es valida sólo en el rango P/P° de 0.05 a 0.3. Para valores mayores a 0.3 la recta sufre desviaciones, debido a interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, por formación de multicapas. Para valores inferiores a 0.05 también se producen desviaciones, debidas a la heterogeneidad superficial⁹⁴.

Las características de la estructura porosa, como la distribución, forma, radio y volumen de poro, son determinadas a partir de la ecuación de Kelvin⁹⁵ a partir de la curva de desorción de gas. :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{rRT} \quad (10)$$

Donde:

P/Po = Presión relativa

V = Volumen molar de líquido cm³mol⁻¹

γ = Tensión superficial. (dina cm⁻¹)

$r \times 10^{-8}$ = Radio de poro (cm)

R = Constante de los gases 8.31×10^7 (erg mole⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatura de desorción (K)

De la gráfica de adsorción-desorción, se determina la forma del poro, de acuerdo a la clasificación de de Boer⁹⁶ o una más simplificada aceptada por la IUPAC⁹⁷

Una estimación del radio promedio de poro se puede tener a partir de los datos de adsorción a altas presiones de equilibrio ($P/P^0=0.95$). De acuerdo con la regla de Gurvitsch, si se asume que los poros son de tipo cilíndrico, se obtiene a partir de:

$$r_a = \frac{2V_{0.95}}{S_{BET}} \quad (11)$$

Donde:

r_a = Radio promedio de poro (Å)

$V_{0.95}$ = Volumen de gas adsorbido de diversos adsorbatos expresados como líquido a presión relativa P/P^0 0.95 a S.T.P. o en ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

$S_{B.E.T.}$ = Superficie B.E.T. (m^2/g)

Otros parámetros que se desprenden de la Ec. de Kelvin son:

Volumen total de poro V_p en ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): Se calcula por la sumatoria de los decrementos individuales ΔV_p .

$(\Delta V_p/\Delta r_p)$ = Fracción de poros de un determinado tamaño: Cuando esta relación es igual a r_p (Å), corresponde al máximo valor del radio de los poros presentes en el sólido.

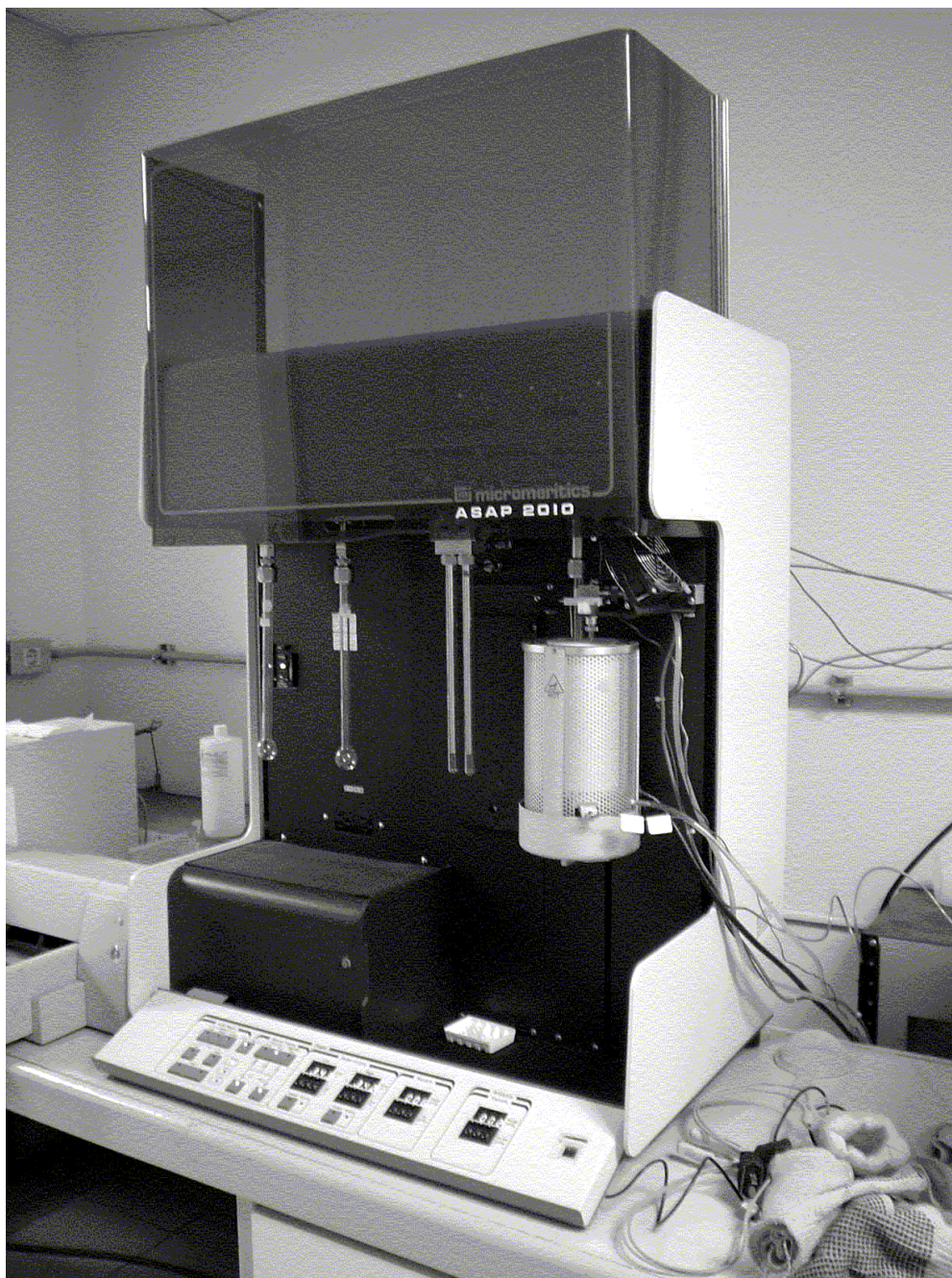
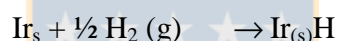


Figura 9. Equipo Micromeritics ASAP 2010 para determinación de superficie específica y determinación de la dispersión metálica o adsorción química H/Me.

2.2.4. Superficie metálica, dispersión y tamaño de partícula.

La superficie metálica de los catalizadores se determinó mediante quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente. Esta adsorción química “selectiva” sobre el metal, permite conocer la superficie metálica de los catalizadores, para lo cual se requiere conocer la cantidad total de gas que es quimisorbido por la superficie metálica, en un recubrimiento de monocapa.

Al quimisorber hidrógeno sobre Ir o Pt, el cubrimiento total resultante es alto, es decir, el hidrógeno es completamente quimisorbido y la estequiometría está bien establecida, según la ecuación:



Para los catalizadores bimetálicos, que además de Ir o Pt tienen un componente que no quimisorba H_2 y se localice sobre el sitio metálico, el valor de la cantidad de hidrógeno adsorbido será pequeño y no podrá ser usado con el propósito de estimar el tamaño de cristal metálico. Esto tiene lugar en el presente estudio cuando se incorporan de forma iónica (Ge^{4+} , Fe^{3+}), o en el caso del soporte parcialmente reducible (TiO_2). En tales casos se reporta como relación H/Metal.

Para determinar la superficie metálica de los catalizadores, las medidas se realizaron en el mismo equipo Micromeritics ASAP 2010 que se utilizó para determinar la superficie específica. Para la primera serie de catalizadores también se hicieron medidas con el equipo TPD/TPR 2900, pero para efectos comparativos sólo se tomaron en cuenta las medidas realizadas en el equipo Micromeritics ASAP 2010.

Para las determinaciones en el equipo Micromeritics 2010 se pesó aproximadamente 0.25 g de cada catalizador previamente secado en estufa a 393 K, por 30 minutos para la eliminación de agua que pudiera contener. Luego el portamuestras se colocó en el equipo y se efectuó una programación que consiste en un calentamiento a 423 K en presencia de helio por 30 minutos. Posteriormente, se hizo fluir H_2 a esta temperatura. En el caso de los

catalizadores bimetalicos se trataron en H_2 a 423 K (por 30 minutos) o 523 K (por 60 min) para los catalizadores monometalicos, para asegurar que el catalizador quede reducido. Posteriormente, se desgasificó por 1 hora a 623 K y se enfrió hasta temperatura ambiente. El equipo procedió a obtener la isoterma de adsorción, para lo cual agregó un volumen conocido de hidrógeno a la muestra, se esperó que la presión de equilibrio señalada se obtuviera y se mantuviera constante y leyó este valor. Posteriormente, agregó otra cantidad conocida de hidrógeno y prosiguió así hasta completar la isoterma de adsorción en un rango de presiones de equilibrio entre 20 y 300 mm Hg.

El programa grafica la sumatoria de la cantidad adsorbida por gramo de catalizador en función de la presión de equilibrio y se obtiene la capacidad de la monocapa, C_{H_2} (volumen adsorbido de hidrógeno por gramo de catalizador en condiciones estándar de presión y temperatura) a partir de la extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma. Este procedimiento permite eliminar la adsorción de H_2 por el soporte, lo que ocurre en pequeña extensión y sigue una ley tipo Henry ⁹⁸.

A continuación se indica el procedimiento utilizado por el equipo Micromeritics TPD/TPR 2900. Se pesaron las muestras, después de secadas en estufa a 393 K durante toda la noche y luego se instalaron en el equipo, en un reactor de cuarzo. Para realizar las medidas las muestras fueron en primer lugar reducidas en H_2 , con un flujo de 50 cc/min, con un programa de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$, durante dos horas a 573 K, luego éstas fueron enfriadas en flujo de He a temperatura ambiente. A esta temperatura, generalmente, 298 K, se enviaron pulsos de H_2 de volumen conocido a presión atmosférica, obteniéndose un grupo de picos, los cuales fueron aumentando en intensidad a medida que la cantidad de H_2 quimisorbido disminuía. La adsorción finaliza cuando los picos tienen un área constante, es decir, no hay más quimisorción, y estos corresponden al número de moles inyectados, y son utilizados para la calibración. De estas medidas se puede conocer el volumen adsorbido en cc, el cual se transforma en cc (STP/g catalizador), y luego a moléculas/g catalizador, que corresponderá a la capacidad de la monocapa (C_{H_2}).

Una vez conocida la capacidad adsorbida de la monocapa (C_{H_2}) por cualquiera de los dos procedimientos, de manera directa el programa del equipo Micromeritics ASAP

2010 y mediante cálculos matemáticos para el procedimiento seguido con el uso del equipo, Micromeritics TPD/TPR 2900 se determina la superficie metálica, y dispersión metálica a partir de la ecuación:

$$S_{\text{met}} = (2 C_{\text{H}_2}) \sigma_{\text{Me}} 10^{-20} \quad (100/X\% \text{ en peso de metal contenido en el catalizador}) \quad (12)$$

Donde:

S_{met} = Superficie metálica en m^2/g metal

2 = Por la estequiometría, que existe entre los átomos de hidrógeno y los átomos de metal.

C_{H_2} = Capacidad de la monocapa (moléculas/g catalizador)

σ_{Me} = Area que ocupa un átomo de metal, Ir o Pt, 7.7 y $8.9 \text{ \AA}^2/\text{atomo}^{99}$.

La dispersión metálica del metal o relación H/M (H= Hidrógeno, M= Metal) se determinó a partir de la isoterma de adsorción, es decir, evaluando el número de moléculas de hidrógeno adsorbidas por gramo de catalizador y considerando la estequiometría existente entre las moléculas de hidrógeno y las de metal, así se obtiene el número de átomos de metal superficiales. Considerando que la dispersión metálica corresponde a la fracción de átomos metálicos superficiales y como se conoce la cantidad total de átomos metálicos en el catalizador, ésta se puede obtener a partir de la expresión:

$$D = \frac{\text{Número} \cdot \text{de} \cdot \text{Átomos} \cdot \text{Metálicos} \cdot \text{Superficiales}}{\text{Número} \cdot \text{de} \cdot \text{Átomos} \cdot \text{Metálicos} \cdot \text{Totales}} \quad (13)$$

La dispersión va entre cero y uno. Para valores cercanos a cero, se tendrá cristales muy grandes, pobremente dispersos en la superficie del soporte. Para valores cercanos a uno se tendrán tamaños de cristal muy pequeños, el metal queda disperso en forma casi atómica sobre el soporte.

El tamaño de partícula o tamaño medio del cristal metálico, se calcula a partir de la relación:

$$d = \frac{5 * 10^4}{S_{met} * \rho} \quad (14)$$

Donde:

d = Tamaño del cristal en Å

5 = Caras expuestas a la fase gaseosa, el cristal se supone que tiene una forma cúbica, la sexta cara permanece sobre la superficie del soporte.

10^4 = Término para expresar d en Å

S_{met} = Superficie metálica (m^2/g metal)

ρ = Densidad del metal (g/cm^3), para Ir = $22.42 g/cm^3$, para Pt = $21.45 g/cm^3$.

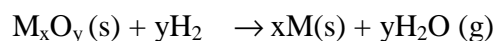
2.2.5. Estudios de reducción térmica programada (TPR).

La reducción a temperatura programada es una técnica que permite determinar el grado de reducibilidad del metal en el catalizador, además conocer el estado de oxidación del metal y la posible interacción entre el metal-soporte y la pareja metal-promotor.

La finalidad de esta técnica, como su nombre lo indica, es reducir el metal a su estado de oxidación más bajo, para lo cual se debe tratar la muestra con un flujo de gas reductor, hidrógeno diluido en este caso, mientras la temperatura se eleva linealmente hasta temperaturas elevadas.

Si el metal se encuentra previamente reducido y se realiza un TPR, la señal de reducción de éste será muy pequeña, puesto que sólo se reduce las capas superficiales oxidadas del metal por efecto del ambiente.

Si el metal en la muestra se encuentra en forma de óxido, la reacción que ocurre entre el óxido (M_xO_y) y el hidrógeno, en el caso de ser completa la reducción, esta dada por la ecuación:



En casos de bajos contenidos metálicos y cuando entre el óxido metálico y el soporte existe una fuerte interacción, la reducción no logra completarse. Si al catalizador monometálico (Ir o Pt soportado) reducido se le adiciona un promotor oxidado, puede comprobarse el grado de reducibilidad tanto cualitativa como cuantitativa de las diferentes especies efectuando dos experiencias de TPR mediadas por un tratamiento de oxidación a temperatura programada (TPO).

Para realizar este estudio de reducción térmica programada, se usó un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 (Fig.10) el cual lleva un sistema de detección basado en una celda de conductividad térmica.

El procedimiento consiste en tomar aproximadamente 0.2 g en el equipo, en un reactor de cuarzo. Luego se hace circular una mezcla de H₂/Ar, 5% en volumen de H₂, con un flujo de 50 cc/min. Posteriormente, alcanzada la estabilización del sistema, se coloca una trampa de una mezcla de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido para atrapar H₂O, se procede a realizar el calentamiento en forma lineal con una velocidad de 10°/min, hasta llegar a una temperatura cercana a 773 K. Se obtienen picos característicos correspondientes a las temperaturas de reducción de las especies.

2.2.6. Estudios de Oxidación térmica programada (TPO).

La oxidación a temperatura programada es análoga al método por reducción. El equipo experimental es el mismo que el usado para TPR. Se usa O₂ generalmente como agente oxidante y es introducido en flujo de gas inerte (5% O₂/He) a través del reactor. La información que se extrae del TPO respecto a las especies oxidables sirve para determinar la temperatura de calcinación del catalizador así como facilitar la evaluación de la temperatura de reducción de la muestra en concordancia con el análisis de los picos.

El procedimiento consiste en hacer pasar un flujo de gas inerte (Ar) de 50 cc/min y se calienta a 10°/min desde temperatura ambiente hasta 110 °C por 30 min con el objeto de eliminar H₂O. Se enfría la muestra, se le pasa un flujo de O₂/ He de 50 cc/min hasta que estabilice la línea base, se coloca la trampa de H₂O como en TPR y se procede al calentamiento a 10 °/min hasta alcanzar la oxidación de la muestra.. El equipo es el mismo de la figura 10.

2.2.7. Estudios de Adsorción de Amoníaco.

Si el interés es usar ésta técnica para determinar la acidez superficial de sólidos, se adsorbe una base como amoníaco y la adsorción de un gas se lleva a cabo a una temperatura prefijada, empleando pulsos de volumen conocido del gas. Puede determinarse el número, tipo y fuerza ácida de los sitios activos sobre la superficie del catalizador a partir de la medición de la cantidad de NH₃ desorbido a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, en el caso de metales soportados, debe tenerse la precaución de que este tipo de determinaciones, puede ser alterada por una química específica, debido a la posibilidad de descomposición de NH₃ en contacto con partículas metálicas que permitan la ruptura de la molécula (Fe es un catalizador de síntesis y descomposición de de NH₃, e Ir es un buen metal para descomponer compuestos del tipo de la hidrazina). Por tanto, si los valores de desorción de NH₃ son extremadamente altos, podría indicar que la cuantificación en términos de amoníaco desorbido, no es segura. En ese caso, el equipo de TPD debería estar unido a un espectrómetro de masas, para determinar el tipo y la cantidad de especies desorbidas. A pesar de que en este trabajo se realizaron tanto las medidas de adsorción de NH₃ como de desorción, sólo se reportan las primeras.

El procedimiento específico utilizado en este trabajo, consistió en desgasificar la muestra en atmósfera de Ar de 50 cc/min a la temperatura del reactor de 110 °C por el lapso de 30 min para limpiar de humedad la superficie del catalizador. A esta temperatura se mantiene por una hora mientras se estabiliza la línea base. Luego se introdujo pulsos de NH₃ hasta obtener picos iguales en el gráfico de TPD, que indican la total adsorción de

NH₃. Después, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente, se espera hasta estabilización de la línea base por una hora y se aumenta linealmente la temperatura a 10 °C/min hasta que termine la desorción de NH₃, esto es, cuando se restaure la línea base. En los sólidos estudiados, esto se logró a temperaturas cercanas a 600 °C. El equipo es el mismo Micromeritics TPD/TPR 2900 mostrado en la figura 10.

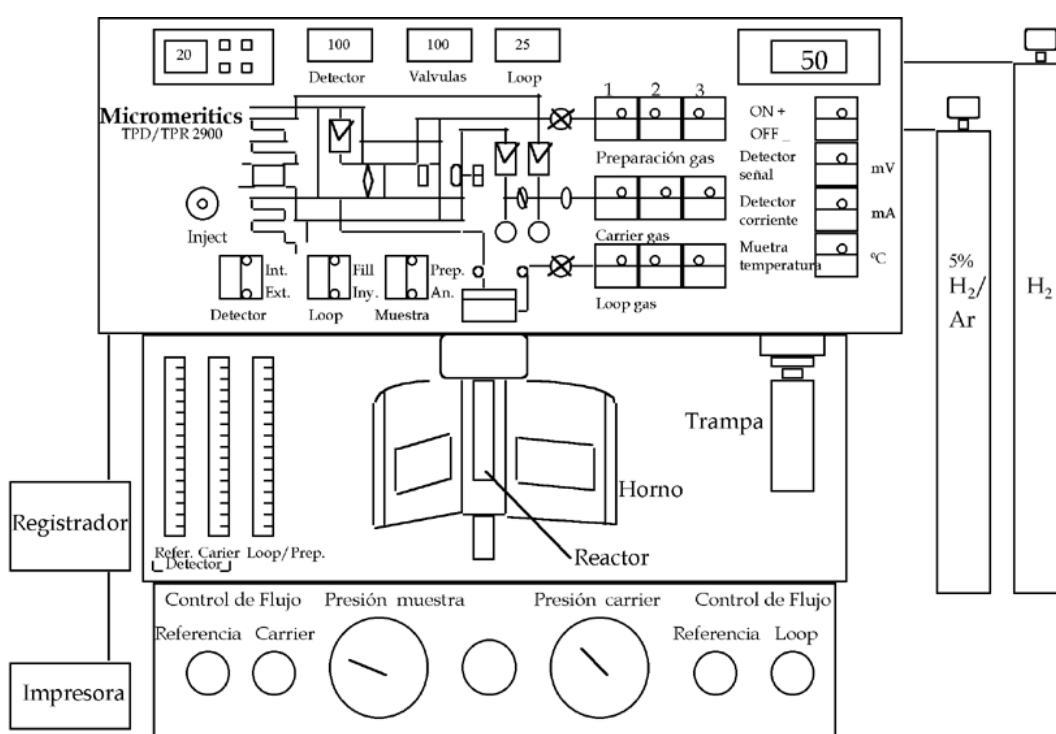


Figura 10. Equipo Micromeritics TPD/TPR 2900

2.2.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Esta técnica superficial se utiliza para identificar los elementos presentes en una muestra y conocer su estado de oxidación.

El análisis por XPS de una muestra, consiste en hacerle llegar fotones, cuya energía se encuentra en el rango correspondiente a los rayos X (aproximadamente 1200 eV). Al incidir estos fotones sobre la muestra, se producirá la emisión de los electrones desde los diferentes niveles de energía (s, p, d, f). Estos electrones adquirirán una cierta energía cinética, que será registrada en espectros en forma de picos. La energía de enlace electron-orbital (BE), se determina a partir de la energía cinética del electrón y de la energía del fotón incidente, esta última debe ser mayor a la energía de enlace electron-orbital, la cual es conocida, como se observa en la ecuación:

$$B.E = h\nu - E_{\text{cinét}} - \phi \quad (15)$$

Donde:

B.E = Binding Energy (Energía de enlace)

ϕ = Estado de energía de ligadura igual a cero (Estado de Fermi). Desde el punto de vista del espectrómetro corresponde a la función de trabajo

Conocidas las energías de enlace de los picos más importantes de los elementos de interés, se comparan con los valores conocidos en tablas, porque se conoce la energía de enlace de un electrón en un elemento dado, según el tipo de orbital. Se puede determinar en que estado de oxidación las especies están presentes en la muestra con los valores conocidos en tablas. También permite diferenciar la proporción en la superficie del soporte de los oxígenos que forman los OH⁻ superficiales y aquellos oxígenos de la red.

Los análisis de XPS de las muestras se realizaron en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España. Se utilizó un espectrómetro Fisons Escalab 200R, con un analizador hemisférico el cual se muestra en la Figura 11. Se usó una radiación monocromatizada de rayos X y como fuente de excitación se utilizó Mg K_α (hν = 1253.6 eV), operada a 10 mA y 12 kV. El espectrómetro estaba equipado de una celda de reacción a alta presión, para realizar medidas *in situ*. Las muestras monometálicas fueron reducidas en hidrógeno a 473 o 773 K por 60 minutos y luego transportadas a la cámara de análisis.

Para los bimetálicos, la reducción en H_2 se hizo a 373 K, pues el metal noble se encontraba ya reducido, quizás sólo superficialmente oxidado y el promotor (Fe, Ge) en forma oxidada y se deseaba la caracterización del catalizador, en condiciones similares a las usadas en la reacción. Como estándar interno se usó la línea C_{1s} ($E_{BE} = 284.9$ eV). La intensidad de los picos de XPS fueron evaluados, usando sustracción de background e integración de las líneas de los picos¹⁰⁰. Los picos integrados fueron 4f de Pt e Ir, 2p de Fe, O 1s y los correspondientes a los soportes.

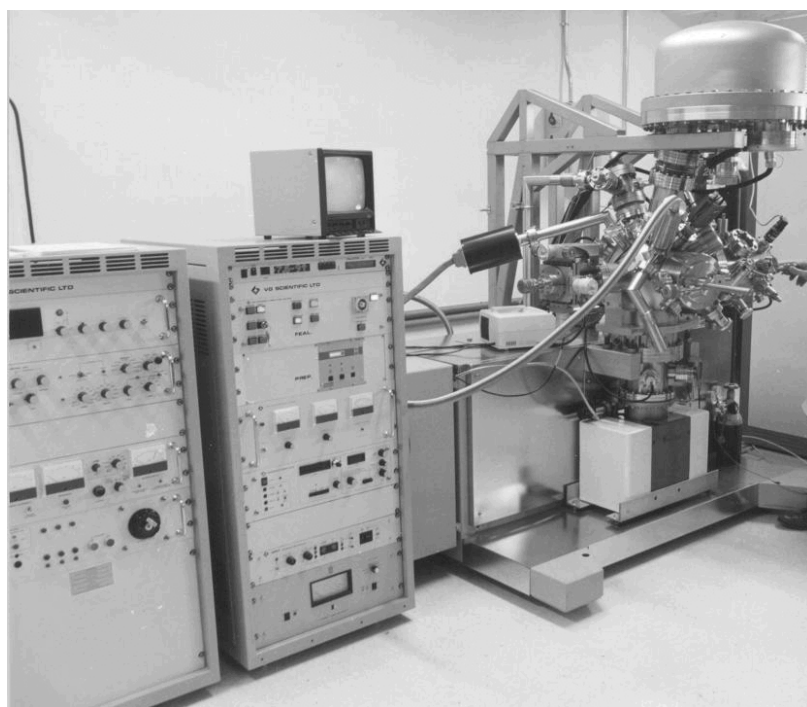


Figura 11. Espectrometro Fisons Escalab 200R

2.2.9. Estudio por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

La Cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir aislar componentes de mezclas muy complejas con el uso de columnas de separación. Una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes

individuales de una mezcla problema, se dispone del tiempo de retención para la identificación de cada uno de ellos que puede compararse con patrones de sustancias puras de los componentes individuales. Sin embargo, este dato no es suficiente para una identificación inequívoca cuando se analizan muestras complejas con un número elevado de componentes.

La espectrometría de masas, es una técnica analítica instrumental muy completa que permite gran precisión en la identificación de sustancias puras de manera cualitativa y cuantitativa casi de forma inequívoca, con gran capacidad de analizar mezclas con una gran sensibilidad, pues tiene capacidad de detectar cualquier elemento en concentraciones del orden de hasta partes por cuatrillón (ppq).

La técnica se basa en la ionización de la muestra en el interior del espectrómetro de masas, que se hace por diversos métodos. El más utilizado es el método de impacto electrónico (EI), que consiste en el bombardeo de la molécula con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de la molécula y así ionizarla. Además de moléculas ionizadas, o iones moleculares (M^+), también se forman iones fragmento debido a la descomposición de iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de la molécula analizada y de las condiciones del proceso de ionización o fuente de iones.

A pesar de la alta eficiencia de la espectrometría de masas para analizar sustancias puras y mezclas con pocos componentes, normalmente no es capaz de identificar los componente individuales de mezclas complejas, debido a las superposición de los espectros particulares de cada componente.

La asociación de la técnica cromatográfica y la espectrometría de masas (GC-MC) permite la separación e identificación de mezclas complejas. El proceso consiste en la separación de los componentes por parte de la columna cromatográfica obteniéndose la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes es registrado en forma de pico cromatográfico e identificado por el espectrómetro mediante sus respectivos espectros de masas.

Los análisis de CG-MS realizados en el desarrollo de la tesis se llevaron a efecto en un equipo Hewlett Packard serie 5972, con detector selectivo de masa acoplado internamente a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II, con columna capilar HP-5MS, de 30 m de longitud x 0,25 mm x 0,25µm de film. Opera con gas de arrastre He, se inyecta la muestra de igual forma a un sistema cromatográfico convencional.

2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

2.3.1. Hidrogenación de citral

Se estudió la hidrogenación de citral para todas las series de catalizadores, en dos reactores, uno de ellos Parr instruments Model 4561, y otro que se diseñó con iguales características, ambos de acero inoxidable y acondicionados con un vaso de teflón que evite el contacto de reactantes y el metal. Con el propósito de determinar las condiciones que permitieran trabajar en ausencia de control difusional, se realizó un estudio preliminar para determinar el rango de velocidad de agitación (rpm) apropiado. Se tomo citral 0.5 M en heptano en condiciones de reacción de 363 K y 4.13 bar de presión, utilizando un catalizador con tamaño de grano de 100 mallas (0,15 mm) y se tomaron medidas de velocidad de reacción a diferentes velocidades de agitación. Los experimentos permitieron establecer que velocidades de agitación superiores arriba de 500 rpm eran seguras para evitar problemas difusionales. Para este trabajo se unificó y se trabajó a 1000 rpm. Una segunda serie de experimentos consistió en determinar un único tamaño de grano, para lo cual se utilizó el criterio del parámetro Weisz-Prater¹⁰¹ que indica que:

$$\frac{dN}{dt} \frac{1}{c_0} \frac{R_0^2}{D_{eff}} \leq .3...6. \quad (16)$$

Donde :

$$\frac{dN}{dt} = \text{velocidad de reacción (moles/seg cm}^3\text{)}.$$

C₀ = Concentración externa del reactante hacia la partícula del catalizador.

R_0 = Radio efectivo de la partícula (cm)

D_{eff} = Coeficiente de difusión cm^2/seg .

Este criterio permitió establecer el rango de tamaños de grano adecuado para minimizar los efectos difusionales. Las pruebas consistieron en tomar diferentes tamaños de grano (20 a 140 mallas) y a las mismas condiciones de reacción anteriores a 1000 rpm, se efectuaron medidas de velocidad de reacción. Se encontró un comportamiento lineal que luego tiende a curvarse con pendiente negativa. En la parte lineal se aplicó el parámetro de Weiss-Prater. Se estimó como un valor seguro de tamaño de malla para efectuar pruebas catalíticas en ausencia de efectos difusionales, 100 mallas. En todos los casos (con excepción del estudio del efecto de la masa en Ir 1%/TiO₂) se utilizó 0.3 g de catalizador, 40 ml de citral en n-heptano, 1-propanol, o mezclas 1:1 n-heptano - 1-propanol, con concentraciones desde 0.025 hasta 0.5 M; condiciones de presión y temperatura desde 4.13 a 10.34 bar y temperaturas desde 303 a 363 K. La variedad de condiciones permitió observar el comportamiento para la obtención de los diferentes productos, que dependiendo del catalizador utilizado fueron geraniol, nerol, 3,7- dimetil-1- octanol y acetales.

En la Figura 12 se presenta una fotografía de los equipos de reacción y el cromatógrafo utilizado para seguir la reacción.



Figura 12. Equipos de reacción y cromatógrafo de gases empleados en el seguimiento de las reacciones.

Cada catalizador monometálico de Ir fue reducido durante dos horas en flujo de hidrógeno a presión atmosférica a 473 o 773 K de acuerdo a los requerimientos de temperatura de reducción. Antes de cada estudio catalítico, se efectuó una reducción *in situ* a las condiciones de reacción para lo cual se hizo pasar hidrógeno en flujo continuo durante dos horas después de alcanzar la temperatura de reacción y eliminar cualquier posible oxidación superficial, luego se purgó el sistema de reacción con nitrógeno, se inyectó citral a la concentración requerida calentando previamente en atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura de reacción, enseguida se pasó nuevamente un flujo continuo de hidrógeno por 5 minutos, se cerró la salida del reactor y se permitió la entrada de hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo. Cuando se alcanza la presión de trabajo y se estabiliza el sistema, se pone en funcionamiento el sistema de agitación e inicia la reacción. Las muestras para análisis tomadas del reactor permiten detectar reactantes y productos. En estos estudios la actividad se expresa en turnover number (TOF): moléculas transformadas por segundo y por átomo de metal). Las muestras inyectadas se analizaron en el cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 4890 D provisto de un detector de ionización de llama, usando una columna semicapilar HP 5 de 15 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno, el flujo de la fase móvil, He fue del 99,995 % de pureza. La temperatura del inyector fue de 235 °C y la temperatura del detector de 240 °C. La temperatura de la columna fue de 120°C y se mantuvo en forma isotérmica durante cada análisis. Con el propósito de limpiar cualquier residuo en la columna, al finalizar el análisis, la temperatura fue elevada hasta 160°C a una velocidad de 20 °C/min y luego retornar a la temperatura inicial.

A los catalizadores promovidos, preparados por impregnación de la sal precursora del segundo metal (Fe o Ge) sobre el catalizador de Ir monometálico reducido a condiciones de: presión atmosférica y temperatura 473 o 773 K, previo a su uso catalítico se le efectuó una activación *in situ*.

Los catalizadores monometálicos de Pt/SiO₂, previo a su uso catalítico fueron reducidos *in situ* en flujo de H₂ a 773 K por 2 horas. Los catalizadores Pt-Fe/SiO₂ preparados por impregnación de los catalizadores de Pt reducidos, también siguieron el mismo procedimiento de los catalizadores de Ir promovidos.

En la Tabla V se muestra el tiempo de retención para reactantes y productos para la reacción de hidrogenación de citral. Debe aclararse que los tiempos de retención obtenidos para reactivos y productos se confirmaron individualmente con el uso de patrones preparados a la misma concentración como se presentan en la reacción. En el caso de acetales, sólo fue posible confirmar su presencia con el uso de (CG-MS), por carencia de los patrones respectivos. Una vez confirmada su presencia se procedió a asignar el tiempo de retención.

Tabla V. Tiempo de retención para reactantes y productos en la reacción de hidrogenación de citral.

SUSTANCIA	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
<i>E</i> Citral	35.4
<i>Z</i> Citral	30.7
Geraniol	32.2
Nerol	27.6
3,7- dimetil-1- octanol	24
Acetal	41

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. SISTEMA DE CATALIZADORES Ir 1%/TiO₂ HT, Ir - Fe (1/1) e Ir - Ge(1/1)/SiO₂. (Serie A).

Los catalizadores monometálicos fueron preparados por impregnación y una vez reducidos a baja o alta temperatura, se le impregnó la sal de GeCl₄ o de FeCl₃ para obtener los catalizadores bimetálicos. En la reacción se utilizao 0.3 g de catalizador para una solución de citral 0.5 M en heptano. Las condiciones de reacción fueron: presión de hidrógeno, 4.14 bar y temperatura de reacción, 343 K. Una vez preparados los catalizadores, se caracterizarón y usaron en la reacción de hidrogenación.

3.1.1. Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.

En la figuras 13 y 14 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores de Ir 1%/TiO₂ HT, Ir , Ir - Fe (1/1) e Ir - Ge (1/1)/SiO₂. (Serie A).

En la Figura 13 se observan fundamentalmente las líneas de difracción correspondientes al soporte. La titania, existe en tres formas cristalinas: Rutilo, Anatasa y Brokita; el TiO₂ que se usa normalmente como soporte para estudios catalíticos contiene las fases de anatasa y rutilo. Para esta tesis se utilizó Degussa P-25 TiO₂ que contiene en teoría aproximadamente 85 % de anatasa y 15 % de rutilo a la temperatura de calcinación del soporte (400 °C). Rutilo es termodinámicamente la fase más estable, pero la transformación de anatasa a rutilo ocurre alrededor de 1300K. Sin embargo, Shanon y Pask¹⁰² postularon que la transformación a rutilo puede acelerarse por procesos que incrementen la remoción de oxígeno, lo cual puede suceder a elevada temperatura de reducción (800 K).

Tal como se esperaba, se encontró que la cantidad de anatasa presente en el catalizador (80%) es cercana a la del soporte de partida, pues la reducción del catalizador se efectuó a temperaturas insuficientes para provocar una pérdida significativa de oxígeno. Los cálculos se realizaron a partir de las intensidades de las líneas de difracción de mayor intensidad, la anatasa a un ángulo $2\theta = 25.22^\circ$, que corresponde a una distancia interplanar de 0,3510 nm y del rutilo a un ángulo $2\theta = 27.32^\circ$ que corresponde a una distancia interplanar de 0,3245 nm. Las señales correspondientes al Ir no se observaron, teniendo en cuenta que el contenido de metal fue sólo un 1%, de tal manera que su contenido es muy pequeño, y probablemente también su tamaño menor de 50 Å, por lo cual no es posible determinar el tamaño de partícula utilizando el difractograma obtenido. Este se determinó por microscopía electrónica de transmisión. Para el catalizador de Ir/TiO₂ LT, el comportamiento no muestra diferencias significativas, lo cual es lógico porque el soporte fue calcinado a la misma temperatura utilizada para preparar los catalizadores reducidos a HT.

En la Figura 14 no se observan líneas de difracción correspondiente al soporte sílice para ninguno de los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados, lo cual indica que se trata de especies amorfas. Para los catalizadores bimetálicos el comportamiento es similar, los óxidos de Fe y Ge no presentan líneas de difracción, posiblemente por el contenido tan bajo de estos óxidos. Sin embargo para Fe-Ir/SiO₂ a valores de 2θ de 25.260, 37.620, 40, 780 y 47,960 aparecen pequeñas señales. Efectuando las evaluaciones de espaciados “d” y comparando con los valores esperados para fases posibles de encontrar en éste sistema, (Ir, Ir₂O₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH, FeO, FeIr₃) no fue posible detectar correspondencia de las señales a alguna de estas fases, atribuyendo ellas a alguna inestabilidad en la señal del equipo.. No puede descartarse la ausencia de líneas atribuídas a Ir, por el bajo contenido de éste metal. El tamaño de cristal metálico sólo fue posible determinarlo por microscopía electrónica de transmisión



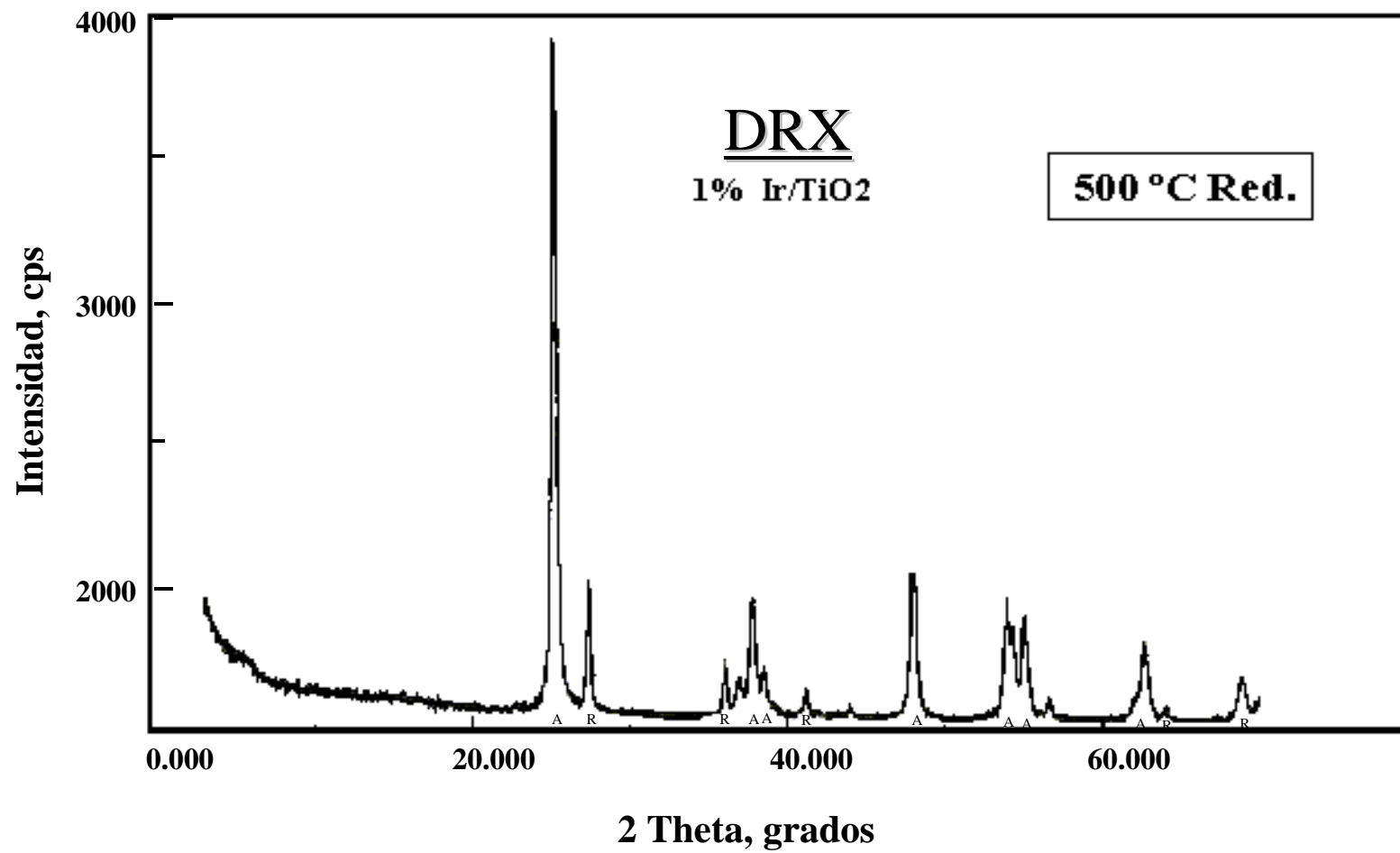


Figura 13 Difractograma de rayos X de Ir 1%/TiO₂. HT. A= Anatasa; R= Rutilo.

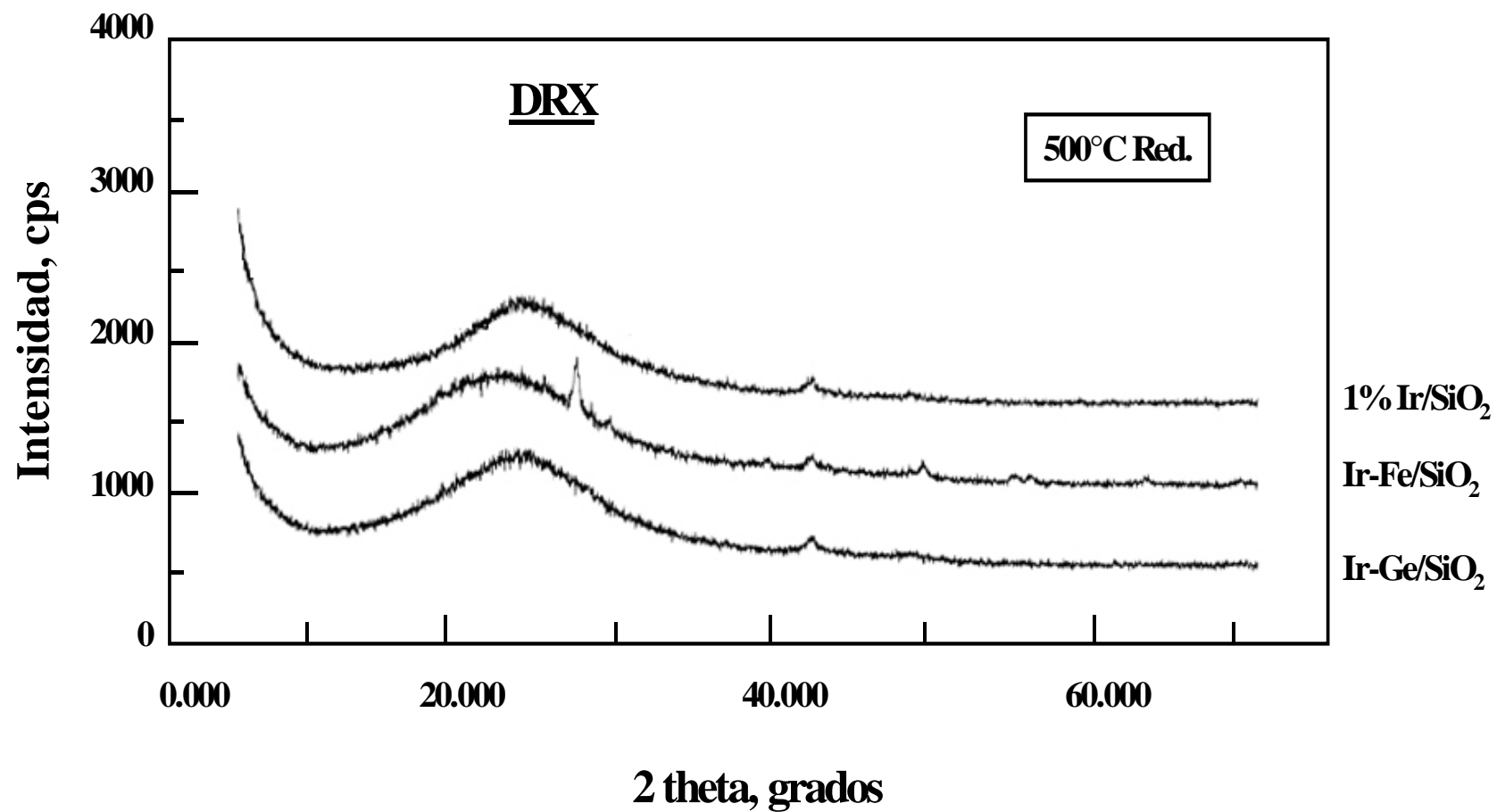


Figura 14. Difractogramas de rayos X para catalizadores de Ir , Ir - Fe (1/1) e Ir - Ge (1/1)/SiO₂.

En la figura 15 a se muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente a zonas de difracción de un catalizador representativo de Ir - Fe (1/1)/SiO₂. Las zonas de la micrografía seleccionadas para efectuar la difracción se muestran en la Fig 15 b y c, tomadas en campo claro y otra en campo oscuro.

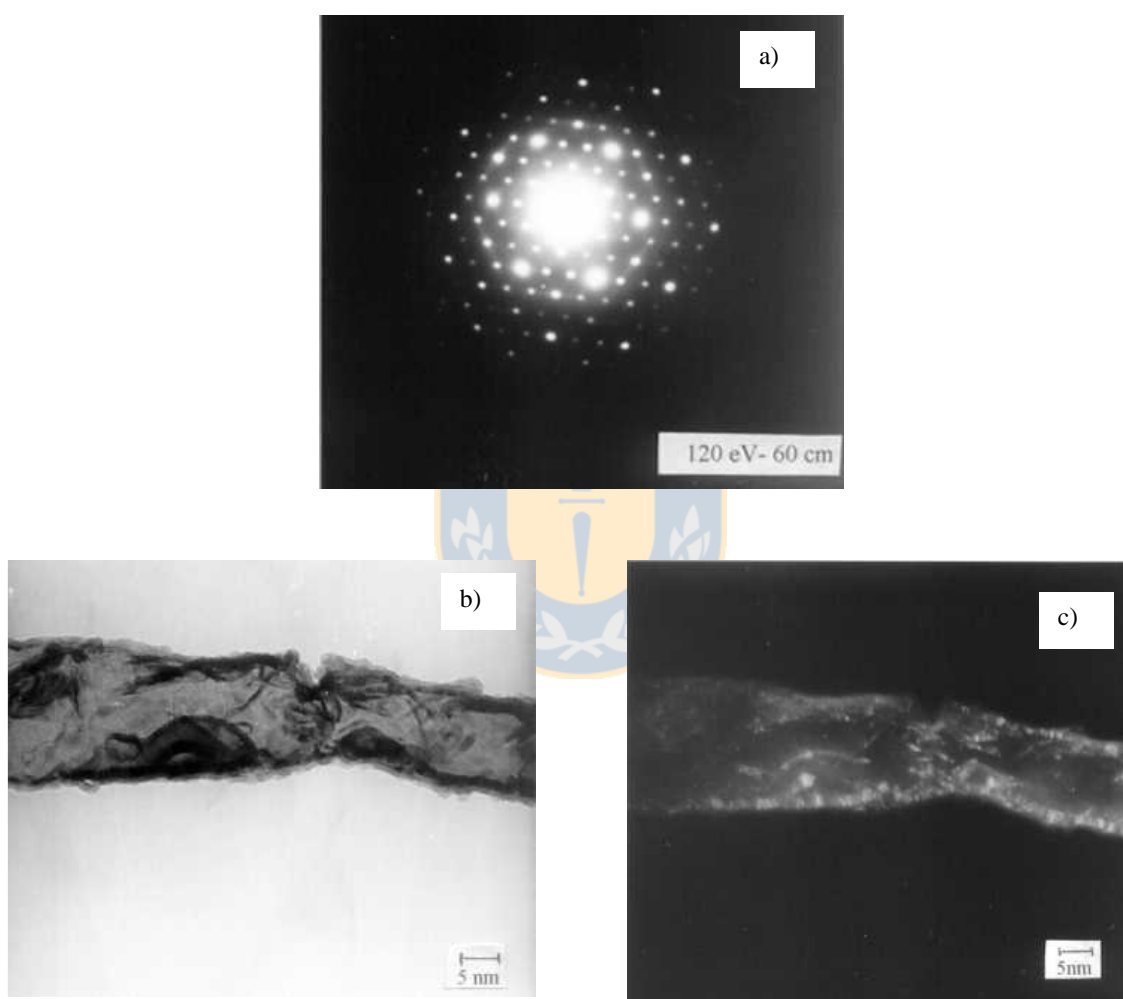


Figura 15. a) Difracción de electrones de un catalizador de Ir-Fe(1/1)/SiO₂,
b) y c) micrografías de áreas seleccionadas en campo claro y oscuro utilizadas para la difracción en el mismo catalizador.

La indexación del patrón de difracción que se presenta en la Tabla VI corresponde a una zona seleccionada de una muestra de catalizador representativo Ir Fe(1/1)/SiO₂ y correspondiente a la difracción de cristales, cuyos campos claro y oscuro se presentan en la figura 15 b y c, el cual no muestra un patrón correspondiente a una fase en particular. Sin embargo, efectuando las evaluaciones de espaciados “d” y comparando con los valores esperados para fases posibles de encontrar en éste sistema, (Ir, Ir₂O₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH, FeO, FeIr₃) fue posible detectar algunas fases presentes. Así, en éste catalizador, los espaciados calculados sugieren la presencia de planos cristalográficos coincidentes con Ir^o, FeIr₃ y FeOOH principalmente. Un resumen de las indexaciones efectuadas se resumen en la tabla VI . En este tipo de catalizadores con soporte pseudo amorfo, es común encontrar patrones de difracción con anillos, sin embargo, el estudio de microscopía permitió observar patrones de difracción como el presentado en la figura 15 a.

Tabla VI. Asignación de fases presentes en el catalizador Ir-Fe/SiO₂

d calculado (Å)	Asignación tentativa de fases(Å) y planos (hkl) reportados en tarjetas ASTM
4.38±0.06	n- Fe ₂ O ₃ , d= 4.36
3.10± 0.05	FeOOH, d= 3.14 (130); n- Fe ₂ O ₃ , d=3.07;
2.67±0.04	FeIr ₃ , 2.69 (110); FeOOH, 268(400),
2.31±0.04	FeOOH, d= 2.28 (301);
2.16±0.04	Ir, 2.20 (111); FeIr ₃ , d= 218 (111); FeOOH, d=2.19 (031).
1.87±0.03	Ir, 1.91? (200); FeIr ₃ , d=1.89 (200); n- Fe ₂ O ₃ , d=1.87; FeOOH, d=1.86 (141).
1.54±0.03	FeIr ₃ , d=1.54 (110); n- Fe ₂ O ₃ , d=1.58
1.36±0.02	Ir, d= 1.36 (220); FeIr ₃ , d=1.34 (220)
1.16±0.01	Ir, d= 1.16 (311); FeIr ₃ , d=1.14 ?(311)

Tarjetas ASTM consultadas: n- Fe₂O₃, 21-920; FeOOH, 18-639; FeIr₃, 49-1824; Ir,46-1044

Para los catalizadores de Ir e Ir-Fe(Ge)/ TiO₂ la indexación de las fases se hace muy compleja, teniendo en cuenta que el soporte es cristalino y se presenta la mezcla de muchas fases que difractan. Puede observarse en la Figura 16 a un patrón de difracción

correspondiente a una zona seleccionada de difracción de cristales observada en las fotografías de campo claro y campo oscuro que se presentan en las figuras 16b y c respectivamente.

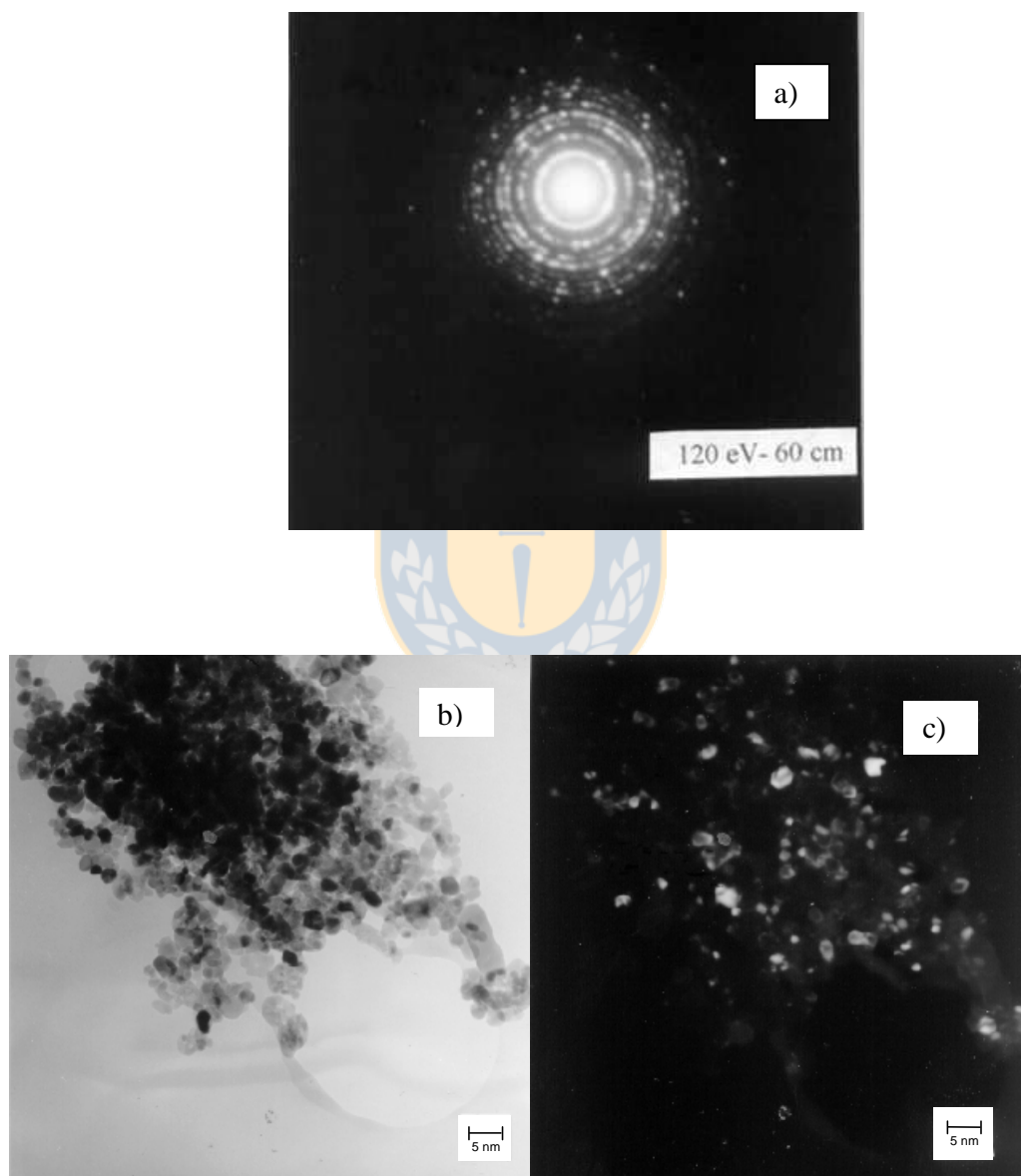


Figura 16. a) Difracción de electrones correspondiente a un catalizador de Ir-Fe/TiO₂.
b) Micrografía de una zona del catalizador de Ir-Fe/TiO₂. en campo claro c) campo oscuro.

3.1.2. Superficies específicas y porosidad, superficies metálicas, dispersiones y tamaño de partícula.

3.1.2.1. Superficies específicas y estructura porosa

3.1.2.1.1. Soportes

Los resultados de las superficies específicas y estructura porosa de los soportes, a partir de las isotermas de adsorción-desorción analizadas según las ecuaciones de BET y Kelvin, respectivamente, se pueden observar en la Tabla VII.

Tabla VII. Superficies específicas y radio de poros de los soportes utilizados

Sólido	S_{BET} m ² /g	r_a (Å)	r_p (Å)
SiO ₂	150	85	121
TiO ₂	60	92	106

El valor de las áreas es moderadamente alto para las muestras de SiO₂ y moderado para las muestras de TiO₂. Estas áreas son adecuadas para dispersar metales, tales como Ir y Pt. En las Figuras 17 a y b, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y las isotermas de adsorción linealizadas (Figura 18), respectivamente, correspondientes a los soportes SiO₂ y TiO₂.

Los valores del radio promedio de poros calculado a partir de la regla de Gurvitsch ($r_a = 2V_{0.95} / S_{\text{BET}}$) muestra para ambos sólidos valores que dan cuenta de mesoporosidad. Sin embargo, de las curvas de distribución de poros, puede observarse una cierta contribución de poros menores, en el rango de microporos para la sílice. Se observa que la distribución de poros para ambos soportes es similar (>15-300 Å), pero mucho más ancha para la sílice (figura 19), e incluye mayor número de microporos, que no pueden contabilizarse por la sensibilidad del método y que supone poros cuyo radio es menor de 15 Å.

Con respecto a la forma de poros de ambos sólidos, de acuerdo a la figura 19 y con base en la clasificación dada por De Boer⁹⁶ o la clasificación adoptada por la IUPAC⁹⁷, la geometría de los poros corresponde a tipo B o H3 respectivamente, que se caracteriza por poseer una rama de adsorción con una alta pendiente cerca de la saturación, produciéndose la desorción a presiones intermedias. Este ciclo de histéresis se puede asociar a geometrías de los capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas y capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos.

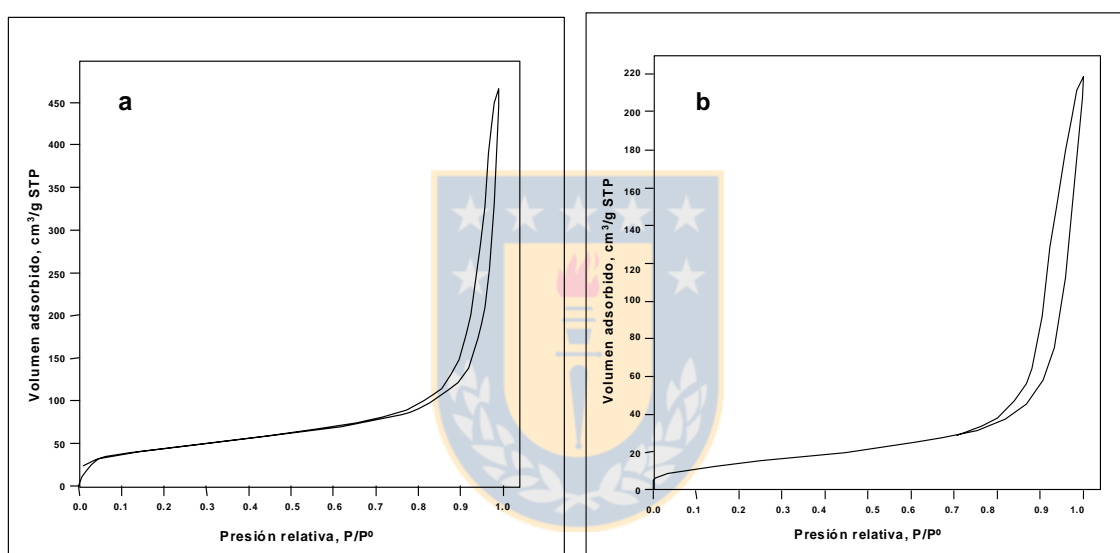


Figura 17. Isothermas de adsorción desorción de N_2 a 77 K Soportes: a. SiO_2 ; b. TiO_2

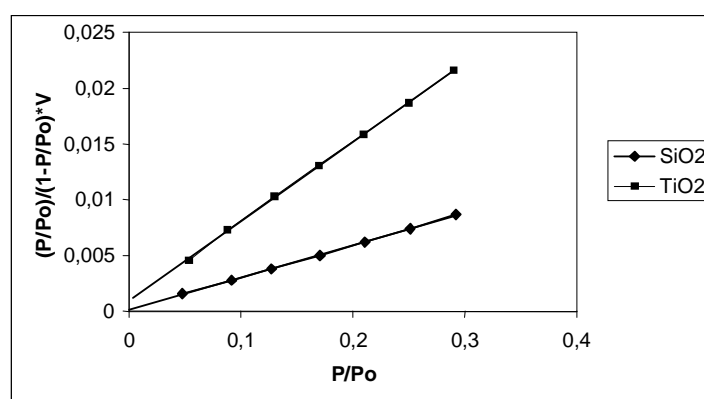


Figura 18. Ecuación BET linealizada para la adsorción N_2 a 77 K sobre los soportes.

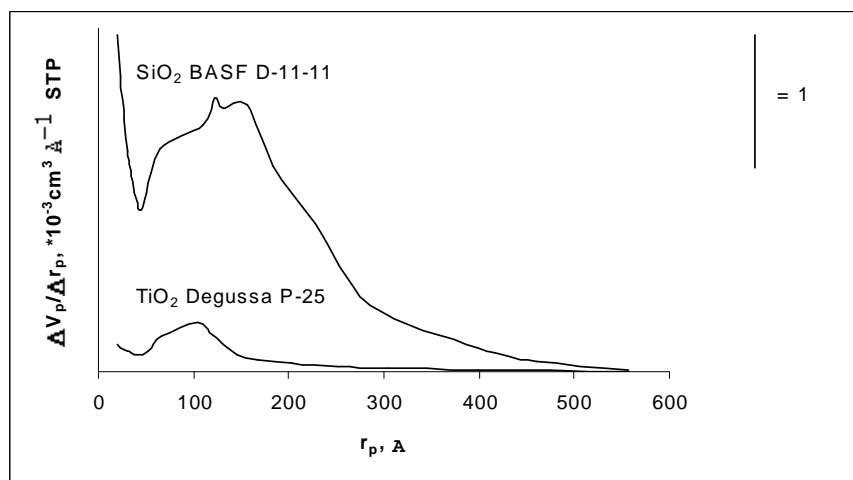


Figura 19. Distribución de tamaño de poros para los soportes

3.1.2.1.2 Catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A)

En la tabla VIII se puede observar las superficies específicas de los catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/soporte, obtenidas a partir de las isothermas de adsorción de N₂.

Tabla VIII. Superficies específicas de catalizadores Ir, Ir - Fe e Ir – Ge / Soporte

CATALIZADOR	S _{BET} (m ² /g)
Ir1.0%/SiO ₂ -HT	146
Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ -HT	143
Ir-Ge(1/1)/SiO ₂ -HT	143
Ir1.0%/TiO ₂ -LT	58
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -LT	57
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -LT	56
Ir1.0%/TiO ₂ -HT	54
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -HT	53
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -HT.	52

La ligera disminución de la superficie específica de los catalizadores soportados en SiO₂ puede ser atribuida a un ligero cubrimiento de poros pequeños al introducir las fases activas sobre el soporte. En el caso de la TiO₂ aunque se observa el mismo efecto, no

puede ser explicado con el mismo argumento anterior. Es sabido que la TiO_2 presenta fundamentalmente poros intergranulares, por lo que no cabe esperar un cambio de superficie al incorporar la fase activa. El comportamiento observado puede explicarse en términos de una parcial disolución de la titania al contactarla con la solución impregnante y posterior deposición de ésta en la superficie del catalizador.

3.1.3. Superficie metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula para catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A)

En la Tabla IX se puede observar las superficies metálicas, relación H/Ir y tamaño de partícula estimado de los catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/soporte determinados por quimisorción de H_2 y TEM.

Tabla IX. Superficie Metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula de Ir para los catalizadores Ir, Ir-Fe e Ir-Ge con diferente soporte

CATALIZADOR	S_{met} (m^2/g metal)	H/Ir QUIM	$d_{\text{, quim}}$ (nm)	$d_{\text{, TEM}}$ (nm)
Ir1.0%/SiO ₂ -HT	66.2	0.276	3.3	1.7
Ir-Ge(1/1)/SiO ₂ -HT	23.3	0.097	9.5	1.7
Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ -HT	13.4	0.056	16.4	1.7
Ir1.0%/TiO ₂ -LT	72.0	0.30	3.1	2.6
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -LT	60.0	0.25	3.6	2.7
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -LT	48.0	0.20	4.6	2.7
Ir1.0%/TiO ₂ -HT	12.0	0.05	18.4	2.5
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -HT	4.80	0.02	46	2.7
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -HT.	4.80	0.02	46	2.8

Los resultados de la relación H/Ir se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción de H_2 a temperatura ambiente. En la Figuras 21 se observa la isoterma para uno de los catalizadores estudiados. Los demás catalizadores presentaron isothermas similares. La cantidad de H_2 adsorbido en monocapa, fue obtenida por extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma.

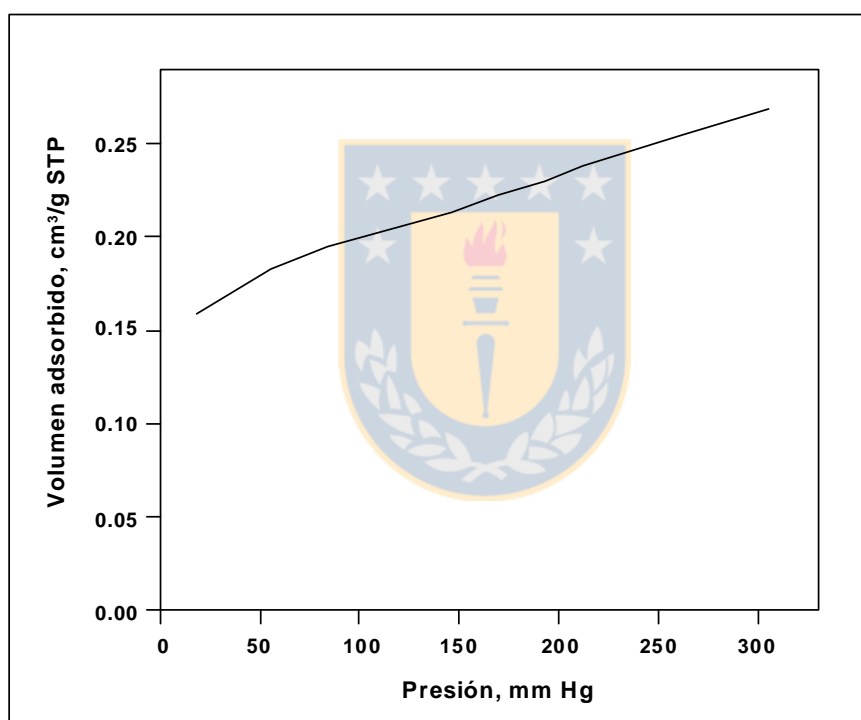


Figura 21. Isotherma de adsorción de hidrógeno a 298 K sobre el catalizador Ir/SiO₂

Se puede observar en la Tabla IX que la relación H/Ir es comparable para los catalizadores monometálicos Ir/SiO₂ HT e Ir/TiO₂ (LT), mientras el catalizador Ir/TiO₂ (HT) muestra un valor substancialmente más bajo. Los valores de tamaño de partícula hallados por quimisorción de hidrógeno para los catalizadores Ir/SiO₂ HT e Ir/TiO₂ (LT)

también muestran tamaños similares y para el catalizador monometálico de Ir/TiO₂ (HT) su valor es considerablemente mayor. Sin embargo, resultados obtenidos por TEM indican que el tamaño de las partículas de Ir de las muestras de Ir/TiO₂ LT y de Ir/TiO₂ HT son similares (2.5 – 2.6 nm) y en algunos casos más pequeños, de 1.7 nm para los catalizadores de Ir/SiO₂. En éste catalizador llama la atención la no coincidencia de los resultados de quimisorción y TEM. Es probable que a pesar de efectuar un conteo superior a 200 partículas y en más de una muestra, no se logró analizar zonas representativas, excluyendo alguna donde pueden estar presente las partículas mayores. Las diferencias de tamaño en los catalizadores soportados en TiO₂ pueden ser explicadas si se considera que la superficie de los cristales de Ir puede ser decorada por especies de TiO_x, las cuales ocasionan que se adsorba mucho menos cantidad de hidrógeno, sin cambiar el tamaño de partícula. Debe enfatizarse que la quimisorción de hidrógeno indica esencialmente la cantidad de átomos de Ir superficiales expuestos. Por lo tanto los catalizadores que muestran más baja relación de H/Ir muestran un efecto de cubrimiento superficial parcial y no un cambio en la dispersión del metal. La mayor área superficial del soporte, puede ser responsable por el más pequeño tamaño de partícula que se observa en los catalizadores soportados en sílice. La incorporación de los promotores Fe o Ge a los catalizadores de Ir reducidos producen una significativa caída en la cantidad de hidrógeno quimisorbido que puede ser atribuido a un cubrimiento parcial de los cristales de Ir metálicos por especies oxidadas de Fe y Ge, sin cambio significativo en el tamaño de partícula del metal como es mostrado por TEM¹⁰³.

En la Figura 23 se presenta la distribución de tamaño de partículas obtenidas por TEM para los catalizadores monometálicos de Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂, que revela para los primeros, una muy aguda distribución centrada alrededor de 1.5 nm y con tamaños de cristal metálico en el rango de 1.0 a 3.0 nm. Para catalizadores de Ir/TiO₂ HT, la distribución es más amplia con un máximo cercano a los 2.0 nm y tamaños de partícula en el rango de 1.0 a 4.0 nm.

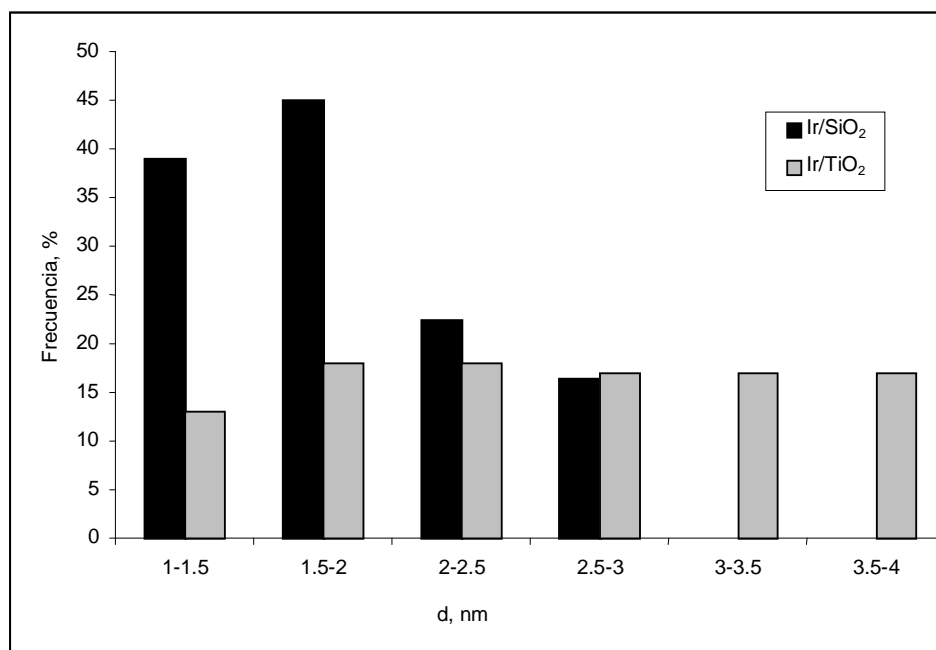


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula obtenidas a partir de micrografías de TEM para los catalizadores de Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂ HT.

3.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para catalizadores Ir 1%/Soporte, Ir-Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1)/Soporte. (Serie A).

En la Tabla X se resumen los valores de energía de enlace de Si 2p, Ti 2p_{3/2}, Ir 4f_{7/2}, Fe 2p_{3/2} y Ge 3d_(5/2) obtenidos a partir de los espectros XPS.

Para los catalizadores Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂, la energía de enlace del pico de Ir 4f_{7/2} es aproximadamente 60.4 eV, lo cual corresponde a especies de Ir⁰. Un ligero incremento en la energía de enlace de Ir 4f_{7/2} es consistente con la tendencia general observada para pequeñas partículas de metales de transición depositados sobre sustratos inorgánicos, lo cual está de acuerdo con los resultados de TEM. Esta explicación es muy clara para los catalizadores soportados en SiO₂ en que Ir aparece en una zona de energía sin interferencias con otras señales y el desplazamiento observado, es mayor que la precisión de la técnica (aprox ± 0.2 eV). En los soportados en TiO₂ la incertidumbre es algo mayor pues en esa

zona aparece una señal de Ti 3p por lo que se requiere efectuar una deconvolución que genera una incerteza mayor. Los catalizadores de Ir promovidos por Fe o Ge HT soportados en titania muestran valores similares de energía de enlace, sin embargo, un ligero corrimiento hacia energía de enlace más altas sugiere la presencia de especies de Ir⁰ e Ir^{δ+} en esos catalizadores. Para el caso de las energías de enlace de Ge, los cambios en EE (Energía de enlace) parecen muy grandes, debido a que el valor esperado es próximo a 32.8 eV. Sin embargo, en esa zona aparece también una señal debida a Ti 3p de baja intensidad, pero que complica la deconvolución.

Tabla X. Energías de enlace (eV) de electrones de catalizadores de Ir soportados

CATALIZADOR	Ti 2p _{3/2}	Si (2p)	Ir 4f _{7/2}	Fe 2p _{3/2}	Ge 3d _{5/2}
Ir1.0%/SiO ₂ -HT	-	103.4	60.6	-	-
Ir-Ge(1/1)/SiO ₂ -HT	-	103.4	60.5	-	32.8
Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ -HT	-	103.4	61.1	711.2	-
Ir1.0%/TiO ₂ -LT	458.5	-	60.2	-	-
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -LT	458.5	-	60.4	709.6	-
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -LT	458.5	-	60.6	-	31.4
Ir1.0%/TiO ₂ -HT	458.5	-	60.1	-	-
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -HT	458.5	-	60.4	709.2	-
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -HT.	458.5	-	60.2	-	31.7

En la figura 24 se muestran espectros XPS para algunos catalizadores representativos de Ir soportado. Puede observarse que tres componentes aparecen traslapados en el espectro obtenido experimentalmente debido a que el pico de Ti 3p cae entre los dos niveles spin orbital de Ir (Ir 4f_{7/2} e Ir 4f_{5/2}).

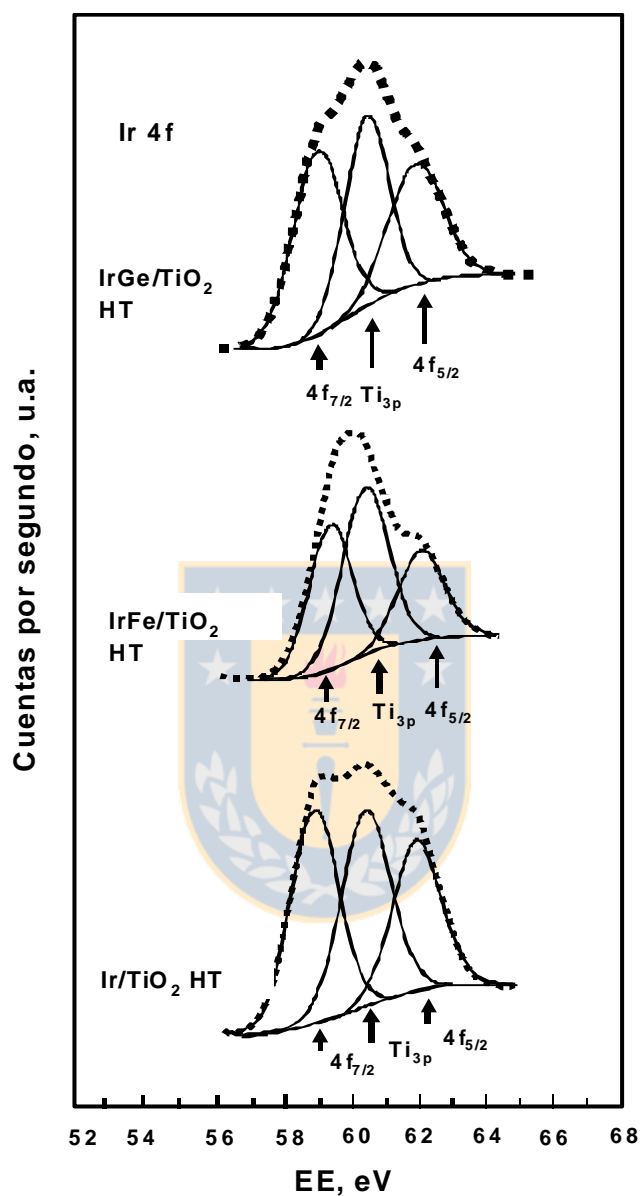


Figura 24. Espectros XPS de Ir 4f para catalizadores de Ir soportados.

La Tabla XI resume las relaciones superficiales Ir/M y Fe (o Ge)/M (M se refiere al Ti del soporte), para los catalizadores estudiados. En la serie Ir e Ir-(Fe, Ge)/TiO₂ LT la relación Ir/Ti decrece ligeramente para cada una de las series con la adición de Fe o Ge, lo

cual puede ser explicado por un cubrimiento superficial parcial de los cristales de Ir por especies de Fe o Ge, resultados que están de acuerdo con aquellos obtenidos por quimisorción de hidrógeno. Los catalizadores Ir/TiO₂-HT muestran una más baja relación Ir/Ti respecto de sus contrapartes LT debido presumiblemente a la migración de especies TiO_x sobre las partículas de Ir. La tendencia observada en los catalizadores de Ir/SiO₂, son las esperadas con relaciones atómicas Ir/M bajas, teniendo en cuenta la mayor área superficial del soporte. Las menores energías de enlace de los niveles Fe 2p_{3/2} y Ge 3d_{5/2} en los catalizadores de Ir promovidos por Fe y Ge soportados en titanía, se explican por la reducción parcial de los aditivos de Fe y Ge.

Respecto de la razón [(Fe(Ge)/M)_s], se observa que la relación atómica de los metales adicionados (Fe o Ge) soportados en sílice es similar lo cual indica una distribución superficial con igual tendencia para ambos metales. Para los catalizadores [(Fe(Ge)/M)_s] soportados en TiO₂ HT, se observa que la relación atómica Fe o Ge sobre TiO₂ tiene un ligero aumento respecto de su contraparte LT indicando un mayor incremento de especies de estos metales en la superficie del soporte y sobre las partículas de Ir.

La proporción másica [Fe(Ge)/Ir]_b muestra que existe una mayor relación atómica Fe/ Ir respecto de Ge/ Ir, lo cual puede ser indicativo de una mayor interacción del Ir con el Fe. El mismo comportamiento se observa con la proporción superficial [Fe(Ge)/Ir]_s. Se observa además que los catalizadores con contenido de Fe o Ge reducidos a HT poseen mayor relación atómica que su contraparte reducidos a LT, indicativo de que un mayor número de estas especies se localizan cubriendo alguna porción de la superficie de los cristales de Ir.

Tabla XI. Relaciones atómicas superficiales de espectros de XP para catalizadores de Ir soportados

CATALIZADOR	(Ir/M) _s at/at	[(Fe(Ge)/M)] _s at/at	[Fe(Ge)/Ir] _b at/at	[Fe(Ge)/Ir] _s at/at
Ir1.0%/SiO ₂ -HT	0.0026	-	-	-
Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ -HT	0.0025	0.0094	3.44	3.76
Ir-Ge(1/1)/SiO ₂ -HT	0.0026	0.008	2.65	3.07
Ir1.0%/TiO ₂ -LT	0.0242	-	-	-
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -LT	0.0200	0.115	3.44	5.76
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -LT	0.0228	0.047	2.63	2.06
Ir1.0%/TiO ₂ -HT	0.0271	-	-	-
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -HT	0.0194	0.125	3.44	6.44
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -HT.	0.0203	0.057	2.63	2.8

3.1.5. Confirmación de reactivos y productos presentes en la reacción.

La presencia de reactivos y productos en el medio de reacción fue confirmada con el uso de patrones por comparación de los tiempos de retención característicos (indicados en la tablaV) y el uso de cromatografía de gases como técnica de detección.

3.1.6. Actividad catalítica de los catalizadores Ir 1 % / Soporte, Ir - Fe (1/1) e Ir-Ge (1/1) / Soporte. (Serie A).

En la Figura 27 se muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo a 343 K en la reacción de hidrogenación de citral sobre catalizadores Ir/TiO₂ HT promovidos y no promovidos (con iones Fe y Ge).

Puede verse que la velocidad de reacción es mayor a tiempos de reacción más cortos (debajo de una hora) y se alcanza un estado estable alrededor de diez horas de reacción. Por otro lado, cuando se usa el catalizador soportado en sílice, no mostrado en ésta figura, se alcanza el estado estable a más bajos tiempos de reacción (alrededor de 2-3 horas).

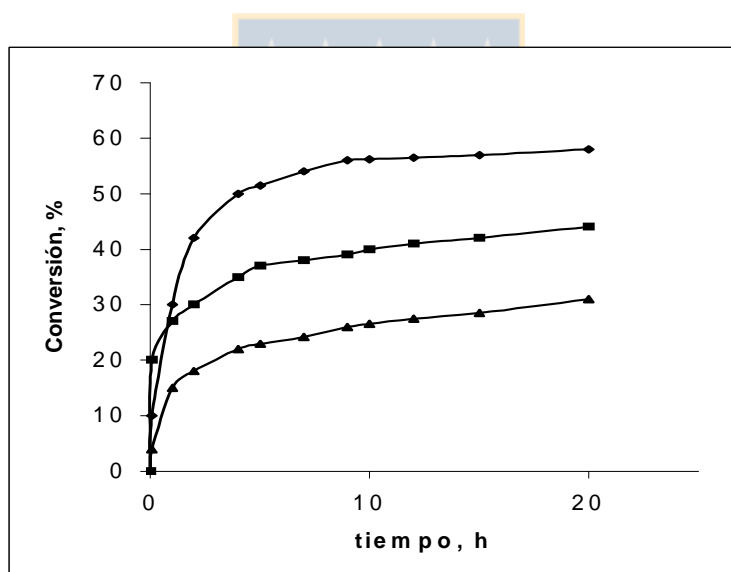


Figura 27. Hidrogenación de citral a 343 K. Conversión en función del tiempo para catalizadores Ir/TiO₂ HT: (●) Ir/TiO₂ HT; (▲) Ir-Ge/TiO₂ HT; (■) Ir-Fe/TiO₂ HT.

La Tabla XII resume la actividad inicial para la reacción de hidrogenación de citral, expresada como micromoles convertidos por segundo por gramo de catalizador y la

actividad por sitio $(TOF)_0$ y la selectividad a un nivel de 10% de conversión obtenidos a partir de los resultados de conversión *vs* tiempo.

Tabla XII. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 343 K y 60 psi, expresada como actividad inicial, TOF y selectividad a 10% de conversión.

CATALIZADOR	Actividad inicial ($\mu\text{mol/s g}_{\text{cat}}$)	TOF (s^{-1})	SELECTIVIDAD (%)		
			Geraniol	Nerol	Citronelal
Ir1.0%/SiO ₂ -HT ^a	0.02	1.4×10^{-3}	70	30	0
Ir-Fe(1/1)/SiO ₂ -HT	3.51	1.18	95	5	0
Ir-Ge(1/1)/SiO ₂ -HT	7.65	1.52	73	27	0
Ir1.0%/TiO ₂ -LT ^a	0.13	9.8×10^{-3}	100	0	0
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -LT	0.95	0.35	82	16	2
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -LT	0.85	0.23	76	12	12
Ir1.0%/TiO ₂ -HT	7.80	0.92	64	35	1
Ir-Fe(1/1)/ TiO ₂ -HT	2.82	2.66	79	21	0
Ir-Ge(1/1)/ TiO ₂ -HT	5.08	4.79	100	0	0

^a Conversión a 20 horas de reacción, (10%) de conversión no fue alcanzada

La adición de Fe o Ge al catalizador inactivo de Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂ LT produce un incremento significativo tanto en la actividad como en el TOF de los catalizadores. Este aspecto puede ser atribuido a la modificación de la naturaleza de los sitios metálicos por las especies iónicas de Fe y Ge, lo cual está de acuerdo con muchos investigadores quienes han encontrado resultados similares con diversos sistemas bimetálicos y diferentes reacciones de hidrogenación^{24,43,66,67,68,69,70}. Por otro lado, el comportamiento es diferente para catalizadores de Ir/TiO₂ HT, siendo su actividad mayor que la exhibida por los catalizadores promovidos. Esto puede ser explicado considerando que, en este caso, dos

efectos están involucrados: la presencia de sitios de Ir⁰- (Fe³⁺ o Ge⁴⁺) y las partículas de Ir recubiertas por especies TiO_x desarrolladas durante la reducción del catalizador a altas temperaturas (efecto definido por Tauster como SMSI⁴⁷). La actividad más baja observada para los catalizadores Ir-Fe/TiO₂ HT e Ir-Ge/-HT comparada con el catalizador no promovido Ir/TiO₂ HT podría indicar que cuando los sitios activos son desarrollados en la interface metal-soporte, sólo una pequeña fracción de los promotores Fe₂O₃ y GeO₂ es depositada sobre las partículas de Ir, la otra fracción recubre especies de TiO_x y el resto irá sobre el soporte. La justificación de esta interpretación se refleja en los datos cuantitativos de XPS, así como por los datos obtenidos por las medidas de quimisorción de H₂. Adicionalmente, hay un dramático aumento en los TOF₀ de los catalizadores promovidos, lo cual muestra un valor de *turnovers numbers* tres o cuatro veces mayor que el del catalizador no promovido Ir/TiO₂-HT. Esto puede ser explicado sobre la base de una exposición más baja de la superficie de átomos de Ir en los catalizadores promovidos por el recubrimiento de especies TiO_x que migran sobre el soporte y generan sitios más activos. Este comportamiento está de acuerdo con lo planteado por Vanice²³ y Claus⁵⁴ para la reacción de hidrogenación de crotonaldehído con el uso de catalizadores de Pt/TiO₂ que encontraron una mayor actividad y selectividad hacia el alcohol insaturado cuando el catalizador era reducido a alta temperatura (500°C). Por el contrario, cuando los sitios duales requeridos no están desarrollados como en los catalizadores Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂ - LT, las actividades y las *turnovers frequencies* son extremadamente bajas. Estas observaciones permiten aseverar que las condiciones de hidrogenación de un catalizador soportado dependen del proceso involucrado y están en relación con el tipo de soporte usado y el rango de temperaturas de reducción, como ha sido demostrado por diversos investigadores^{50,51,52,53}.

Con respecto a la selectividad, la Figura 28 muestra la evolución de la concentración molar de los reactantes y productos durante la hidrogenación de citral a 343 K sobre el catalizador Ir-Fe/TiO₂. Puede verse que en el rango de 2-20 h de la reacción, se producen sólo pequeños cambios, indicando que la selectividad permanece virtualmente sin cambio a

lo largo de este tiempo. La selectividad hacia la hidrogenación del enlace carbonílico fue muy alta (88-100%), siendo el geraniol el producto principal. Los resultados sugieren que en una etapa preliminar se hidrogena de preferencia el *E*-citral, y posteriormente ocurre la hidrogenación simultánea de ambos isómeros. Es por éste motivo que al comparar las selectividades obtenidas en los catalizadores estudiados, las proporciones de geraniol y nerol, aunque similares, no son iguales. Un resumen de las selectividades obtenidas a un nivel de conversión del 10 % se muestra también en la tabla XIII. El incremento en los valores de TOF_0 en los catalizadores promovidos por iones Fe o Ge o en los catalizadores que tienen el efecto SMSI es evidente. Esto es una consecuencia de la modificación de los sitios del metal, ya sea a través del efecto SMSI o por incorporación deliberada de los óxidos Fe_2O_3 o GeO_2 , los cuales desarrollan una funcionalidad dual, requerida para la hidrogenación selectiva del enlace carbonilo.

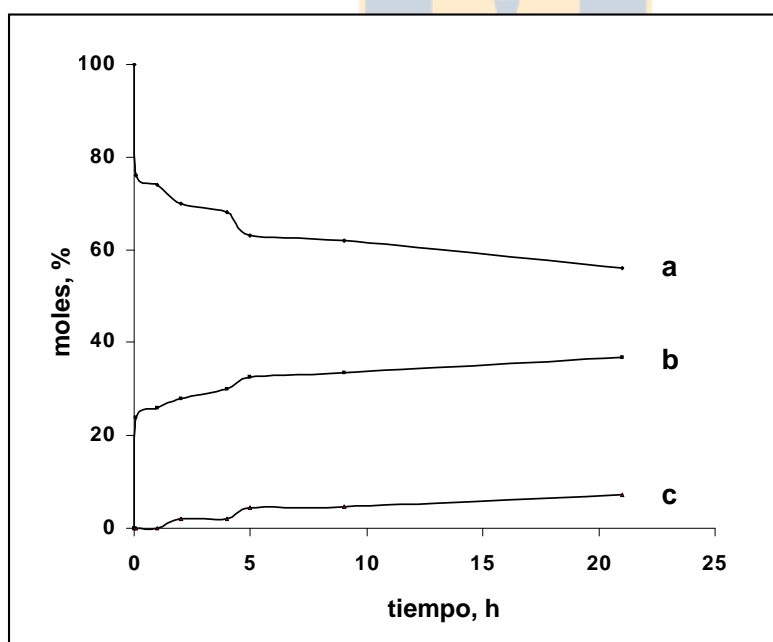
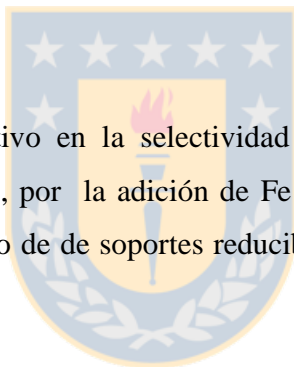


Figura 28. Hidrogenación de citral a 343 K. Evolución en moles % en función del tiempo para catalizadores Ir-Fe/TiO₂-HT. a) citral; b) geraniol; c) nerol.

3.1.7. CONCLUSIONES

- Resultados por difracción de electrones para los catalizadores de Ir Fe(1/1)/SiO₂ indican que el Fe o Ge adicionado a los catalizadores monometálicos puede encontrarse en forma oxidada originando diferentes fases como óxido, oxiclورو o junto a especies de Ir formando aleaciones. También mostró la presencia de Ir⁰, la cual fue confirmada con XPS como fase mayoritaria.
- Los resultados obtenidos permiten concluir que los catalizadores de iridio soportado pueden ser muy selectivos hacia la hidrogenación del enlace carbonilo durante la hidrogenación de citral.
- Un aumento significativo en la selectividad puede ser obtenido debido a la creación de nuevos sitios activos, por la adición de Fe o Ge como promotores presentes como iones de metal, o por el uso de de soportes reducibles tales como el TiO₂, los cuales desarrollan un efecto SMSI.
- Altas temperaturas de reducción permiten la decoración superficial de los cristalitos metálicos de Ir por especies TiO_x.
- Tanto los óxidos MO_x (M: Fe, Ge) o las especies TiO_x contribuyen a la polarización del grupo carbonilo, aumentando la reactividad hacia la hidrogenación del alcohol insaturado (geraniol o nerol). Los resultados de caracterización soportan todas las explicaciones dadas.



3.2. CATALIZADORES Fe-Ir/TiO₂. EFECTO DE LA RAZON Fe-Ir. (Serie B)

Estudiados los efectos del soporte, de las temperaturas de reducción y de la adición de un segundo metal, se resume en este apartado el efecto de diferentes cantidades de un segundo metal (Fe). Para este fin se escogió el soporte que presentó el efecto SMSI, que corresponde a TiO₂ y permitió obtener mejores resultados catalíticos.

El método de preparación al igual que los catalizadores anteriores fue el de impregnación y las condiciones de reacción las siguientes: presión de hidrógeno 8.27 bar y temperatura de reacción 363 K. Se prepararon catalizadores monometalicos de Ir HT y LT y catalizadores bimetalicos con relaciones atómicas Fe/Ir: Fe0.5-Ir; Fe (1.0)-Ir; Fe2.0-Ir; Fe(3.0)-

A continuación se presentan los resultados obtenidos en caracterización y evaluación catalítica.

3.2.1. Superficie específica, superficie metálica, razón H/Ir y tamaño de cristal metálico para catalizadores Fe-Ir/TiO₂. (Serie B).

El comportamiento observado (Tabla XIII) de un ligero decrecimiento en el valor de la superficie específica con la incorporación de especies de Fe, puede explicarse como se indicó en la sección 3.1.2.1.2 en términos de una parcial disolución de la titania al contactarla con la solución impregnante y posterior deposición de ésta en la superficie del catalizador.

En la Figura 29 se observa la isoterma de adsorción de H₂ a 298 K para uno de los catalizadores de esta serie. La cantidad de H₂ adsorbido en monocapa, se obtuvo por extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma.

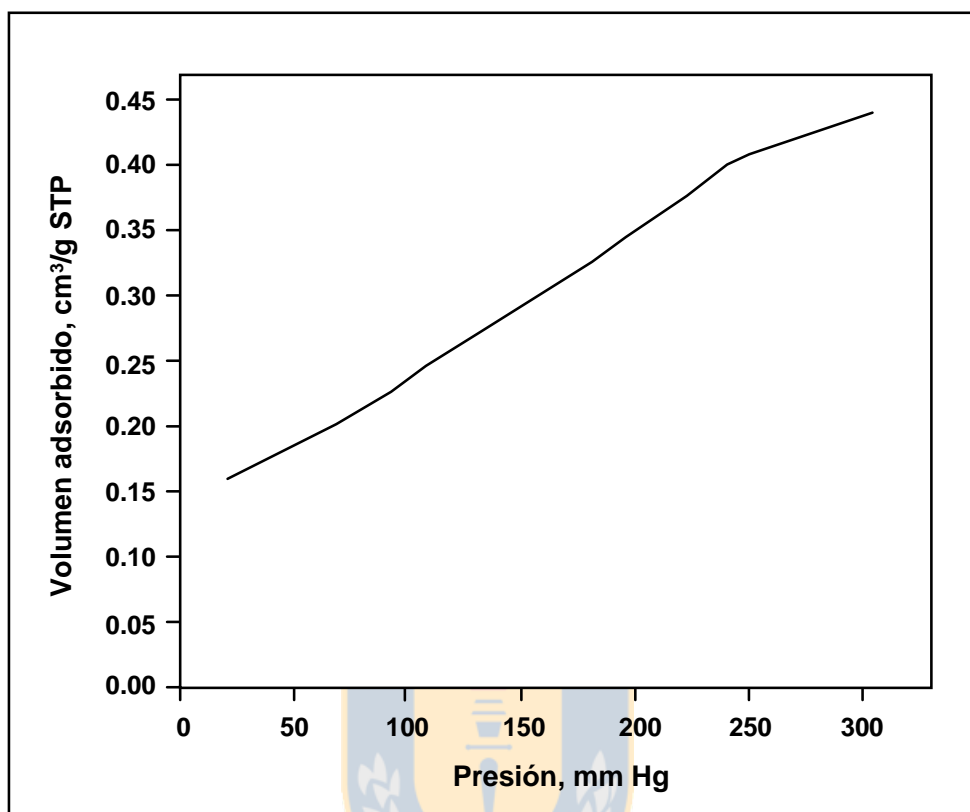


Figura 29. Isoterma de adsorción de hidrógeno a 298 K sobre el catalizador Ir- Fe (1-2)/TiO₂

En la tabla XIII se entregan también, los valores de las superficies metálicas de los catalizadores Fe-Ir/TiO₂ con diferentes relaciones atómicas, determinados por quimisorción selectiva de H₂, también la dispersión metálica y tamaño de cristal estimado a partir de éste set de datos. Los resultados de la Tabla XIII revelan que el Ir está altamente disperso. Como se observa, la relación superficial H/Ir de los catalizadores Ir/TiO₂ LT fue 0.30. Los catalizadores de esta serie mostraron una ligera caída con la adición de Fe, sólo se presentó una caída importante en la razón atómica Fe/Ir para elevadas cargas de Fe, debido al cubrimiento parcial de los cristallitos de Ir por especies oxidadas de hierro.

En la serie de catalizadores Ir-Fe/TiO₂ HT no se observó un cambio significativo en la relación H/Ir comparado con el catalizador monometálico. Esto es explicado teniendo en cuenta el bajo valor observado de la relación H/Ir exhibido por el catalizador Ir/TiO₂ HT,

debido al cubrimiento de las partículas de Ir por especies TiO_x generadas por el efecto SMSI. No se incluyó la estimación del tamaño de cristal por quimisorción H_2 , debido al efecto del recubrimiento de los cristales de Ir por especies TiO_x y iones de Fe^{3+} . En virtud de esta razón es más válida la determinación del tamaño de cristal por TEM.

El cálculo por TEM indica valores similares y su comportamiento es similar al observado en la Serie A estudiado anteriormente. A medida que se aumenta el contenido de Fe sólo aumenta ligeramente el tamaño de las partículas de Ir, posiblemente por el ligero recubrimiento de las especies de Fe para los catalizadores reducidos a LT y HT y para estos últimos además por la migración de algunas especies TiO_x .

Tabla XIII. Superficie Metálica, relación H/Ir y tamaño de partícula de Ir para los catalizadores Ir, e Ir-Fe soportados en TiO_2

CATALIZADOR	$S_{\text{B.E.T.}}$ (m^2/g)	S_{met} (m^2/g metal)	H/Ir _{QUIM}	d_{TEM} cristal, (nm)
Ir 1.0 % / TiO_2 -LT	58	72.0	0.30	2.6
Ir-Fe (1/0.5) / TiO_2 -LT	57	64.8	0.27	2.7
Ir-Fe (1/1) / TiO_2 -LT	56	60.0	0.25	2.7
Ir-Fe (1/2) / TiO_2 -LT	54	54.4	0.23	2.7
Ir-Fe (1/3) / TiO_2 -LT	54	14.4	0.06	2.8
Ir1.0 % / TiO_2 -HT	57	12.0	0.05	2.5
Ir-Fe (1/0.5) / TiO_2 -HT	56	9.6	0.04	2.6
Ir-Fe (1/1) / TiO_2 -HT	55	4.8	0.02	2.7
Ir-Fe (1/2) / TiO_2 -HT	52	2.4	0.01	2.7
Ir-Fe (1/3) / TiO_2 -HT	52	2.4	0.01	2.9

3.2.2. Reducción a temperatura programada (TPR) para catalizadores Fe-Ir/TiO₂. (Serie B).

El comportamiento de la reducción a temperatura programada, de los óxidos másicos de Iridio (IrO₂ Aldrich) y óxido de hierro (Fe₃O₄ Aldrich) se presentan en la figura 26.

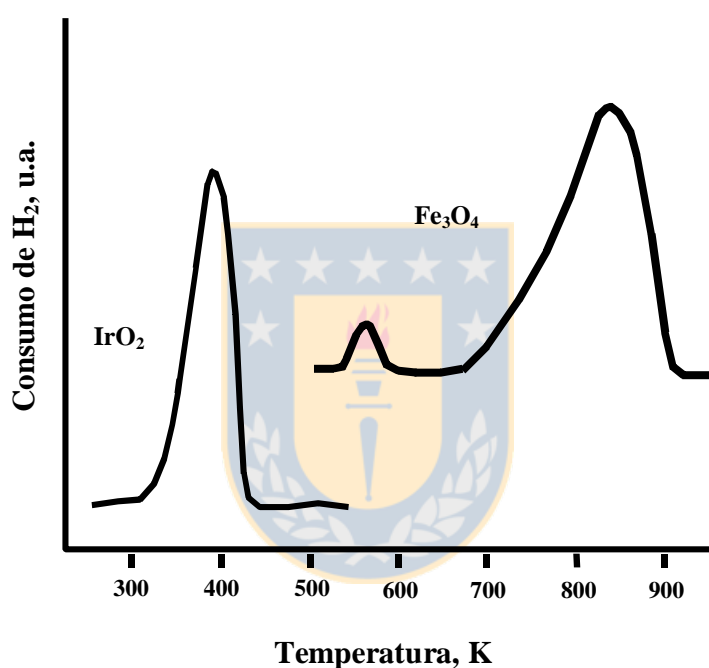


Figura 26. Perfil de reducción de óxidos de reducción masicos de IrO₂ y Fe₃O₄.

Puede observarse que el Ir presenta un único pico de reducción alrededor de 390 K y los óxidos de hierro presentan dos picos, alrededor de 573 y 840 K. El primero de ellos atribuible a la reducción de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ y el segundo que corresponde a la reducción de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Un perfil de TPR efectuado en un catalizador Ir/TiO₂ LT previamente reducido a 473 K se presenta en la figura 27. Puede observarse que no existe un apreciable consumo de hidrógeno por el Ir en un amplio rango de temperatura.

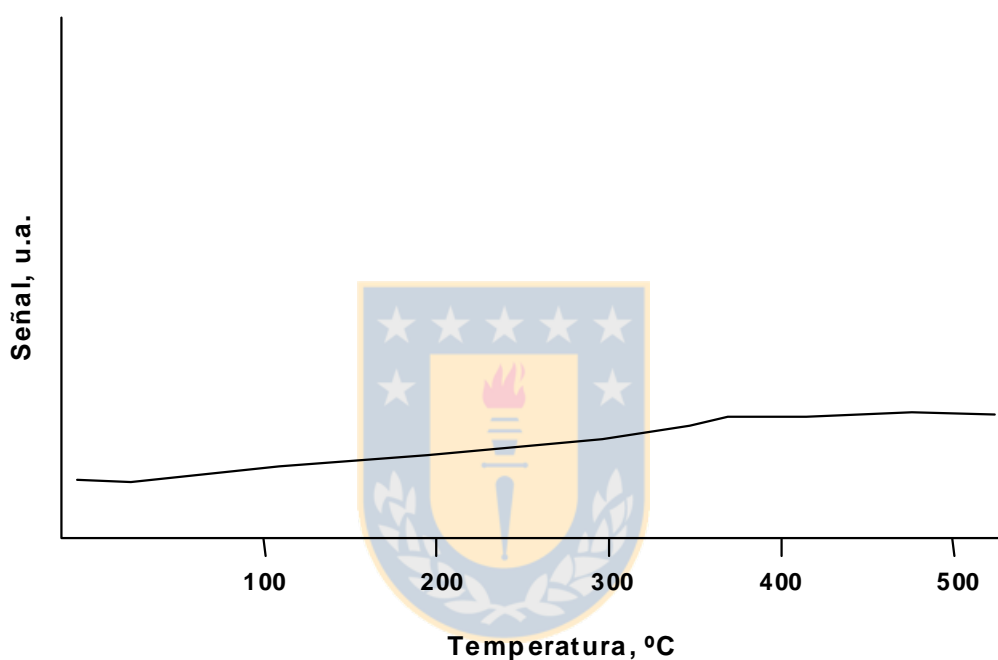


Figura 27: TPR de catalizador Ir/TiO₂ reducido a LT.

Para catalizadores HT reducidos a 773 K previo al TPR realizado, el comportamiento fue similar, sin embargo el consumo de hidrógeno en estas muestras de Ir/TiO₂ HT fue ligeramente más alto, lo cual puede explicarse por la reducción de algunas especies de TiO_x.

En la Fig. 28 a se presentan las curvas de TPR para la serie de catalizadores con diferente relación atómica Fe/Ir reducidos previamente a LT. Ella muestra dos picos de

reducción, uno pequeño, cerca de 483 K asignado a especies oxidadas de Fe (Fe_3O_4) que están cerca de partículas de Ir, el segundo cerca de 613 K corresponde a la reducción de Fe_2O_3 aislado. Se explican los desplazamientos a menores temperaturas por el spillover de H_2 desde los cristales de Ir. Adicionalmente, los resultados de TPR¹⁰⁴ permiten concluir que el Ir se encuentra reducido y el Fe oxidado en condiciones de reacción (363 K) debido a que el consumo de hidrógeno comienza a temperaturas cercanas a 473 K muy superiores a la temperatura de reacción. Un comportamiento similar fue presentado por los catalizadores Fe/Ir HT, con la diferencia principal que el segundo pico de reducción se desplaza a temperaturas cercanas a 745 K.

Al intentar cuantificar el grado de reducción de ambos componentes, se vio que prácticamente todo el Ir estaba reducido en la serie bimetalica, lo cual puede ocurrir en los instantes iniciales del experimento de TPR, durante la estabilización de la línea base. Con relación a la reducción de los óxidos de hierro, esta no es cuantitativa. Para catalizadores HT el comportamiento es similar.

Una vez efectuada la reducción en el modo programado y reoxidados los catalizadores a 673 K, se efectuó una segunda reducción como se muestra en la Figura 28 b. La figura 28 **b** muestra el espectro obtenido en la segunda reducción. Se puede observar cambios muy drásticos en los perfiles de reducción, básicamente reflejados en la aparición de un pico agudo en la zona de los 383 K debido a la reducción de óxidos de Ir. Este pico experimenta un ligero desplazamiento hacia temperaturas superiores al aumentar el contenido de Fe y al mismo tiempo un pequeño ensanchamiento. Este comportamiento puede explicarse en función de una redistribución del óxido de hierro, presentando una migración hacia las cercanías de las partículas de iridio, que a través del spillover de H_2 hacen mas fácil la reducción de los óxidos correspondientes. Al intentar cuantificar el consumo de hidrógeno en esta serie se encontró que durante este segundo proceso de reducción el % de reducción de ambos componentes es prácticamente total.

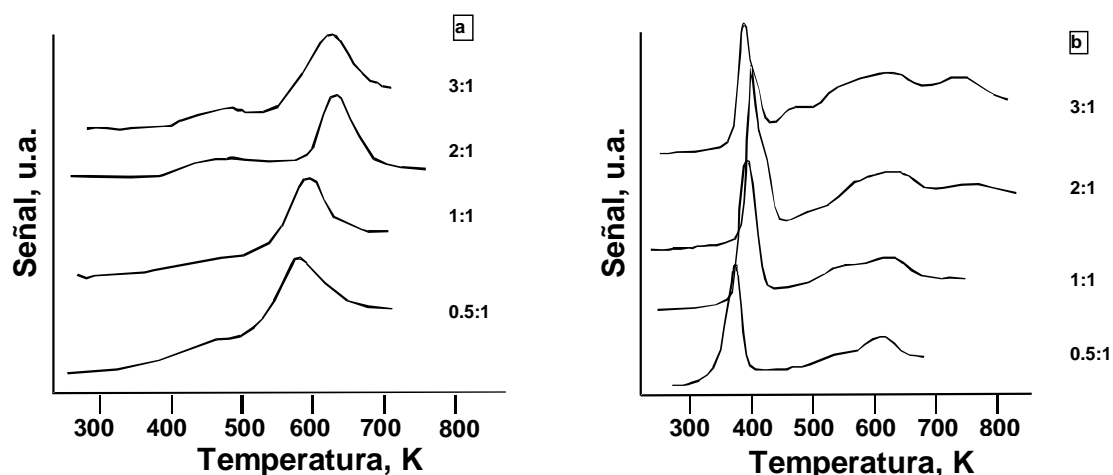


Figura 28. Perfiles de reducción de catalizadores Ir-Fe/TiO₂. . a. Primera reducción. B. Segunda reducción previa oxidación a 673 K.

3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para catalizadores Fe-Ir/TiO₂. (Serie B).

A partir de los correspondientes espectros XPS se obtuvieron las energías de enlace de niveles electrónicos para Fe, Ir y O para los catalizadores de la serie. La Tabla XIV resume las energías de enlace observadas de niveles O1s para los catalizadores estudiados, así como las razones atómicas superficiales O/Ti, Ir/Ti, Fe/Ti e Fe/Ir

A partir de la deconvolución para la señal de O 1s se obtienen dos picos, uno de ellos a 530 ± 0.1 eV correspondiente a O 1s de la red Ti-O-Ti y otro a 531.2 eV para los oxígenos superficiales TiOH. También puede verse en la Tabla XIV que la relación atómica $(O/Ti)_s$ exhibe un valor de 2.88 para el TiO₂ y esa relación decrece con la incorporación del componente metálico. Este hecho puede atribuirse al anclaje del precursor de Ir sobre la superficie de TiOH. Con relación a la señal de Ir 4f, tal como se observó en la serie A, la región en donde el nivel de energía de Ir 4f aparece es más

complejo. Así, para los catalizadores de Ir soportados aparecen tres componentes debido a que el pico de Ti 3s que proviene del soporte cae justo entre los dos niveles spin orbital (Ir 4f_{7/2} e Ir 4f_{5/2}) de Ir como se observa en la figura (29 a y b).

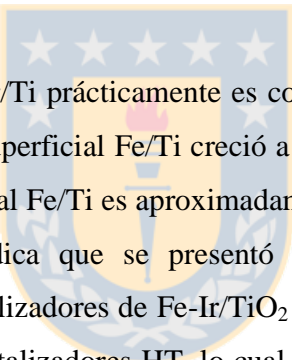
Tabla XIV. Energías de enlace (eV) de niveles O 1s y relaciones atómicas superficiales de Fe/Ir e Ir-Fe/TiO₂

CATALIZADOR	O 1s	(O/Ti) _s at/ at	(Ir/Ti) _s at/ at	(Fe/Ti) _s at/ at	(Fe/Ir) _s at/ at
TiO ₂ , H ₂ LT	530.0(71) 531.2 (29)	2.89	-	-	-
TiO ₂ , H ₂ HT	530.0 (70) 531.2 (30)	2.88	-	-	-
Ir 1.0%/TiO ₂ , H ₂ LT	529.9 (80) 530.8 (20)	2.48	0.025	-	-
Ir 1.0 %/TiO ₂ , H ₂ HT	529.9 (80) 530.8 (20)	2.42	0.016	-	-
Ir- Fe(1/0.5) /TiO ₂ LT	529.9 (73) 530.9 (27)	2.69	0.022	0.087	4.0
Ir- Fe(1/0.5) /TiO ₂ HT	530.0 (74) 531.0 (26)	2.57	0.023	0.083	3.6
Ir- Fe(1/1) /TiO ₂ LT	529.9 (84) 530.9 (16)	2.50	0.025	0.186	7.4
Ir- Fe(1/1) /TiO ₂ HT	529.9 (75) 530.9 (25)	2.42	0.021	0.130	6.2
Ir- Fe(1/2) /TiO ₂ LT	530.0 (71) 531.0 (29)	2.53	0.019	0.286	15.0
Ir- Fe(1/2) /TiO ₂ HT	530.0 (72) 531.0 (28)	2.49	0.019	0.297	15.6
Ir- Fe(1/3) /TiO ₂ LT	529.9 (74) 531.0 (25)	2.91	0.020	0.452	22.6
Ir- Fe(1/3) /TiO ₂ HT	529.9 (76) 530.9 (24)	2.68	0.025	0.462	18.5

Comparando los niveles de Ir 4f de los catalizadores Ir/TiO₂ LT y HT (Ver Fig. 29 a y b), un incremento significativo en la contribución del pico de Ti 3s respecto del componente de Ir aparece en el catalizador HT. Este hecho es indicativo de un

enriquecimiento superficial en Ti, producido por una migración superficial de especies de TiO_x sobre los cristales de Ir. Por otro lado, se confirman los resultados obtenidos para el estudio de los catalizadores de la serie A, en el sentido de que la energía de enlace para el nivel de energía de Ir $4f_{7/2}$ cerca de 60.9 ± 0.1 eV, corresponde a especies de Ir^0 .

Como puede observarse en la figura 29 c, el nivel espectral de Fe $2p_{3/2}$ está centrado a energías de enlace de 709.9 ± 0.1 eV. Este valor y la presencia de un pico satélite observado a alta energía de enlace es concluyente de que las especies presentes son las de Fe^{3+} , lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por TPR. La presencia de especies de Fe^{2+} y/o Fe^0 se descarta, pues no existe evidencia de la presencia de hombros a energías de enlace de 709.1 y 706.8 eV, característicos de tales especies¹⁰⁵.



La relación superficial Ir/Ti prácticamente es constante en todos los catalizadores (HT y LT) mientras la relación superficial Fe/Ti creció a medida que el contenido de Fe se incrementó. La relación superficial Fe/Ti es aproximadamente seis a ocho veces mayor que la relación másica, lo cual indica que se presentó un significativo enriquecimiento superficial en Fe. La serie de catalizadores de Fe-Ir/ TiO_2 LT mostró más alta relación Fe/Ir comparado a su contraparte de catalizadores HT, lo cual puede explicarse por el desarrollo del efecto SMSI en los catalizadores HT, esto implica un decrecimiento en la relación Fe/Ir, como consecuencia de la migración de especies TiO_x que recubren a los cristales de Ir^0 y particularmente a especies de Fe. En adición, el hecho que la relación superficial Fe/Ir se incrementó casi linealmente con el contenido de Fe sugiere que las especies de Fe poseen un grado de dispersión similar.

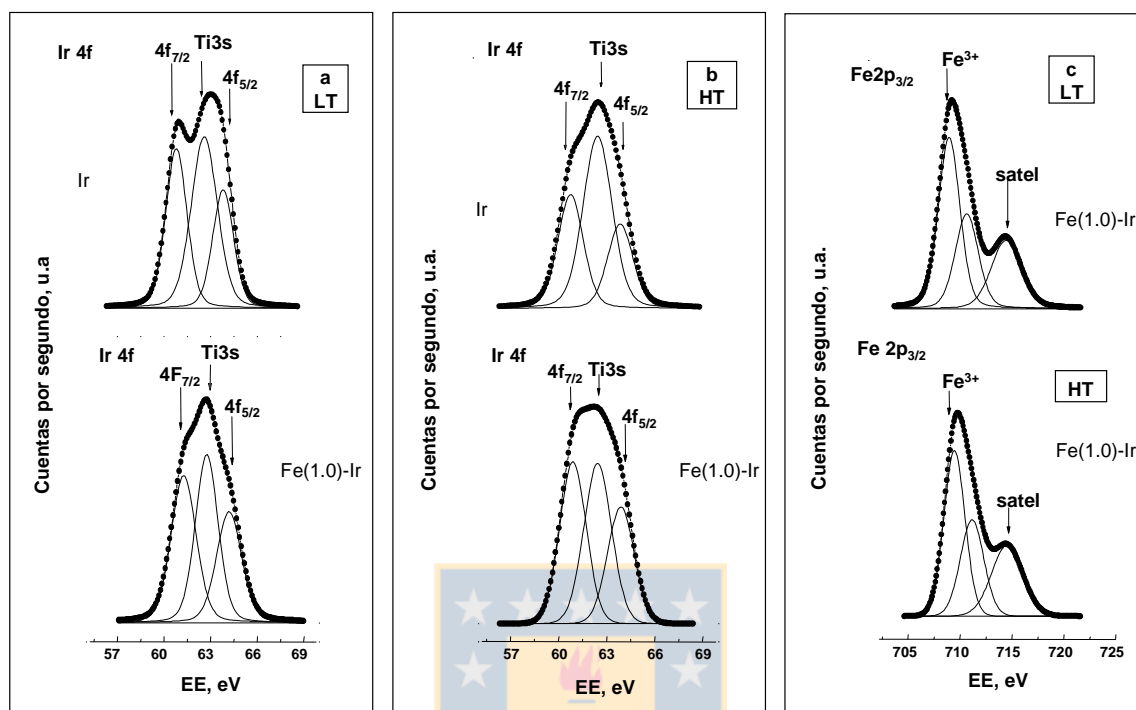


Figura 29. Espectros XPS de catalizadores Fe-Ir/TiO₂. (a) Nivel de Ir 4f para catalizadores reducidos a LT.(b) nivel de Ir 4f para catalizadores reducidos a HT y (c) nivel Fe 2p para catalizadores reducidos a LT y HT.

3.2.4. Actividad catalítica de catalizadores Fe-Ir/TiO₂. (Serie B).

Las figuras 30 a y b muestran la evolución de la conversión con el tiempo para las series de catalizadores reducidos a baja y alta temperatura.

La reacción de hidrogenación de citral fue estudiada a 8,27 bar y 363 K y durante 9 horas de reacción. Geraniol y nerol fueron los únicos productos de reacción observados durante la reacción en las condiciones experimentales utilizadas en ésta evaluación, indicando que se ha producido una hidrogenación selectiva del enlace carbonilo de la molécula de citral.

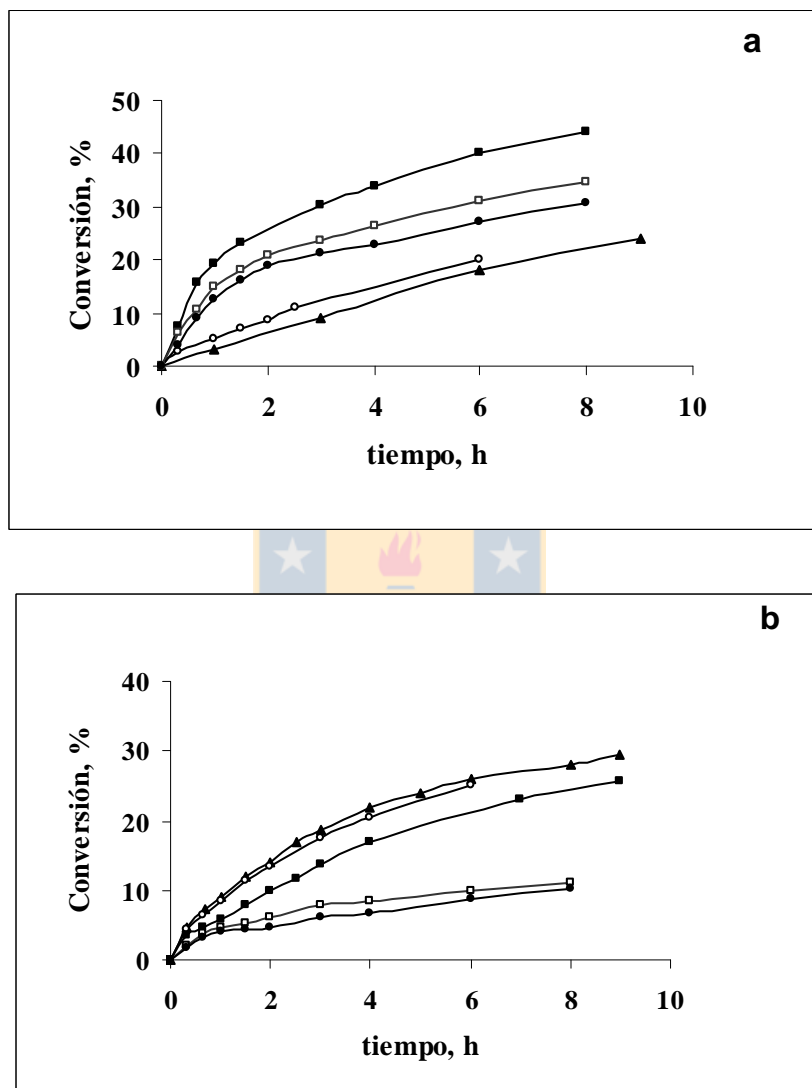


Figura 30. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferentes relaciones atómicas Fe/Ir a 8.27 bar y 363 K: (\blacktriangle), Ir ; (\circ), Fe(0.5)-Ir ; (\blacksquare), Fe (1.0)-Ir; (\square), Fe(2.0)-Ir; (\bullet) Fe(3.0)-Ir. (a) Catalizadores LT, (b) Catalizadores HT.

Todos los catalizadores exhibieron una tendencia similar. La conversión sufre un incremento significativo durante las tres primeras horas de reacción y después la velocidad decrece significativamente. Un comportamiento similar fue reportado previamente¹⁰³

El decrecimiento observado en la velocidad de reacción se ha explicado sobre la base de una fuerte quimisorción de citral sobre los sitios activos, lo cual conduce a un envenenamiento de la superficie del catalizador y /o a una quimisorción irreversible de C=O por descarbonilación de la molécula de citral¹⁰⁶. Este mismo tipo de comportamiento fue observado por Reyes et al. durante la hidrogenación de crotonaldehído en fase gas en catalizadores de Ir/soportado, seguida por estudios de DRIFTS¹⁰⁷. En la serie de catalizadores reducidos a baja temperatura (catalizadores Ir/TiO₂ – LT), la adición de hierro permite incrementar la actividad hasta alcanzar un máximo en los niveles de conversión para una relación atómica Fe/Ir =1 y luego decrece para mayores cargas de Fe. Este comportamiento es probablemente debido a la migración de especies de Fe³⁺ sobre la superficie de los cristales de iridio, generando los sitios Fe³⁺-Ir⁰ los cuales permiten que el enlace carbonilo de la molécula de citral sea polarizado. A más altas relaciones atómicas, la alta cantidad de Fe³⁺ ocasiona un decrecimiento en la fracción de sitios disponibles para la hidrogenación y consecuentemente la actividad fue más baja.

El comportamiento de los catalizadores Fe-Ir/TiO₂- HT fue diferente porque su actividad catalítica decrece continuamente con la incorporación de Fe³⁺. Esto puede ser explicado considerando que en el catalizador de Ir/TiO₂ HT las partículas de iridio son recubiertas por especies TiO_x, desarrolladas durante la reducción del catalizador a alta temperatura (efecto SMSI), y en la interface Ir-TiO_x se localizan los centros activos para la reacción o la polarización del enlace C=O³³. Cuando el precursor hierro es depositado por impregnación sobre el catalizador, las especies de Fe³⁺ pueden estar localizadas principalmente en los sitios interfaciales, destruyendo los primeros sitios activos lo que ocasiona por tanto que la actividad catalítica disminuya. Este proceso es más marcado a mayor contenido de Fe.

La tabla XV compila la actividad catalítica de ambas series expresada como nivel de conversión a un mismo tiempo de reacción. Esta comparación es apropiada para estos sistemas en los cuales la selectividad hacia los productos obtenidos por hidrogenación del enlace C = O es 100%. La figura 31 ilustra los posibles sitios activos generados en los sistemas estudiados.

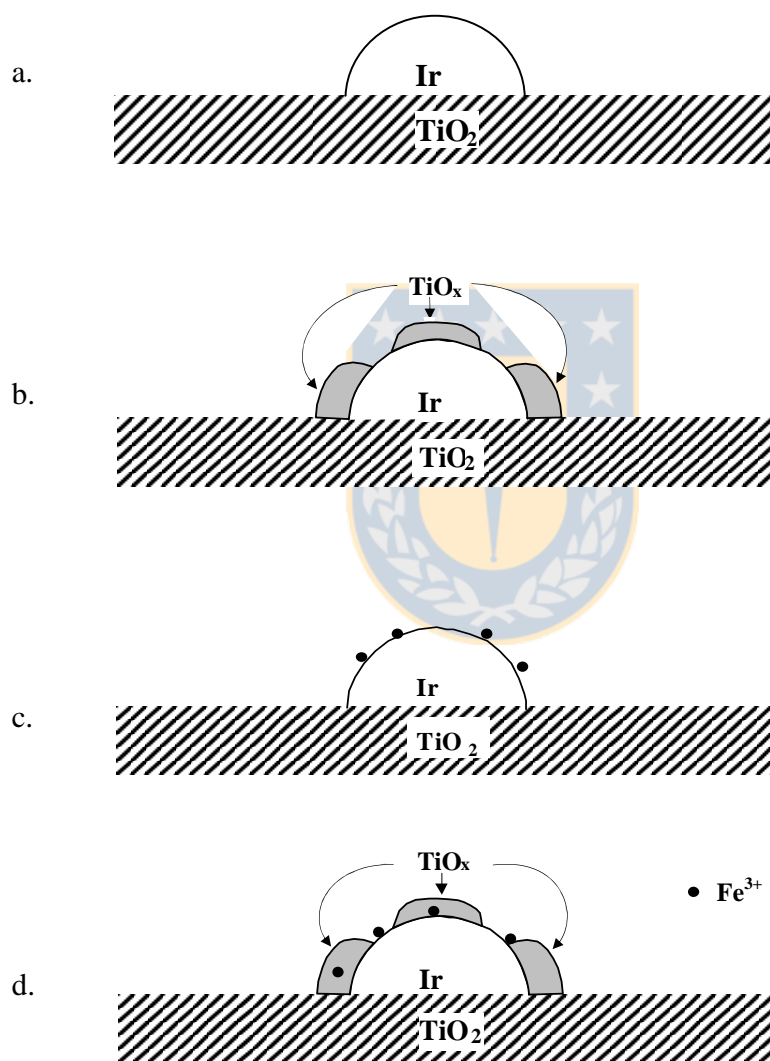


Figura 31. Posibles modelos de sitios activos en catalizadores Ir e Fe-Ir/TiO₂.

(a), Ir/TiO₂ LT; (b), Ir/TiO₂ HT; (c), Fe-Ir/TiO₂ LT; and (d), Fe-Ir/TiO₂ HT.

Tabla XV. Conversion de citral a 363 K y 8.27 bar (120 psi) sobre catalizadores Fe-Ir/TiO₂ a 1 h de reacción.

CATALIZADOR	CONVERSION, (%)	CATALIZADOR	CONVERSION, (%)
Ir/TiO ₂ , H ₂ LT	3.0	Ir /TiO ₂ HT	9.0
Fe(0.5)-Ir /TiO ₂ LT	5.3	Fe(0.5)- Ir /TiO ₂ HT	8.6
Fe(1.0)-Ir /TiO ₂ LT	19.2	Fe(1.0)- Ir /TiO ₂ HT	5.8
Fe(2.0)-Ir /TiO ₂ LT	14.9	Fe(2.0) -Ir /TiO ₂ HT	4.6
Fe(3.0)- Ir /TiO ₂ LT	12.5	Fe(3.0) -Ir /TiO ₂ HT	4.0

3.2.5. CONCLUSIONES

- Los resultados confirman que los catalizadores Ir/TiO₂ permiten una gran actividad y alta selectividad hacia el alcohol insaturado durante la hidrogenación de citral.
- Estudios por XPS y TPR revelaron que el Ir esta presente principalmente como especies de Ir⁰ mientras Ti e Fe están presentes como Ti⁴⁺ y Fe³⁺ respectivamente.
- La adición de iones Fe³⁺ induce la modificación de los sitios activos, mostrando diferente comportamiento de acuerdo a la temperatura de reducción del catalizador de Ir monometálico. En las series LT la actividad se incrementa con la adición de iones Fe³⁺, alcanzando un máximo para la relación atómica Fe/Ir = 1 y decrece a mayores contenidos de Fe. Por el contrario, en la series HT la actividad decrece continuamente con la adición de Fe. Este comportamiento es explicado en términos de la modificación producida en los sitios activos.

3.3. CATALIZADORES Ir 1%/TiO₂. (SERIE C). ESTUDIO CINETICO.

En este aparte se resume el estudio de la cinética de la hidrogenación de citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) sobre catalizadores de Ir/TiO₂ en un solvente no polar, n-heptano.

Para todas las reacciones, se usó 40 ml de una solución de citral en heptano. La ausencia de oxígeno fue asegurada por flujo de He a través de la solución, así como cuando el reactor Parr fue cargado con el catalizador y el reactivo a presión atmosférica durante 30 minutos, en todo el tiempo de la reacción se mantuvo una agitación constante de 1000 rpm. Para llevar a cabo el estudio cinético sobre ambos catalizadores (LT y HT) sólo una variable fue modificada, manteniendo constantes las demás. El efecto de la concentración de citral fue estudiado en el rango de 0.025 a 0.1 M, la presión parcial de hidrógeno de 4.13 a 10.34 bar, la temperatura de reacción entre 303 y 363 K y la masa de catalizador en el rango de 0.1 a 0.3 g.

Debe mencionarse que en todos estos estudios catalíticos llevados a cabo, sólo el enlace carbonilo fue hidrogenado. Los productos detectados fueron geraniol, y nerol.

3.3.1. Efecto de la concentración de citral para catalizadores Ir 1%/TiO₂. (SERIE C).

El efecto de la concentración de citral en la velocidad de reacción fue examinado con el uso de cuatro concentraciones diferentes de citral (0.025, 0.050, 0.075 y 0.1 M). Los catalizadores fueron previamente reducidos *in situ* a 473 y 773 K (LT y HT) respectivamente. La Figura 32 muestra para los catalizadores HT, la evolución del nivel de conversión con el tiempo a presión de hidrógeno constante (10.34 bar), temperatura (363 K) y masa de catalizador (0.3 g).

Se observa un incremento en el nivel de conversión a medida que decrece la concentración de citral, lo que sugiere que el citral y el H₂ compiten por sitios de adsorción, al ser alta la concentración del aldehído, los sitios quedan mayoritariamente cubiertos por éste, limitando la quimisorción de hidrógeno, ocasionando un envenenamiento parcial de los catalizadores. Un comportamiento similar es observado en los catalizadores LT, pero muestran menor actividad. En todas las pruebas realizadas, la selectividad fue 100 % hacía geraniol y nerol, sin embargo, se observan cambios importantes en la selectividad

(expresada como el % de geraniol obtenida en la mezcla de productos) en función del tiempo de reacción. A tiempos de reacción cortos, sólo se produce geraniol, nerol aparece a tiempos de reacción más largos y su proporción se incrementa hasta alcanzar un valor constante. Un comportamiento similar es obtenido en la gráfica de selectividad vs conversión, como se ejemplifica en el comportamiento observado en términos de la evolución de la selectividad con el nivel de conversión como se muestra en la figura 33 para la hidrogenación de citral a 363 K, 6.20 bar y con el uso de citral 0.1 M en heptano.

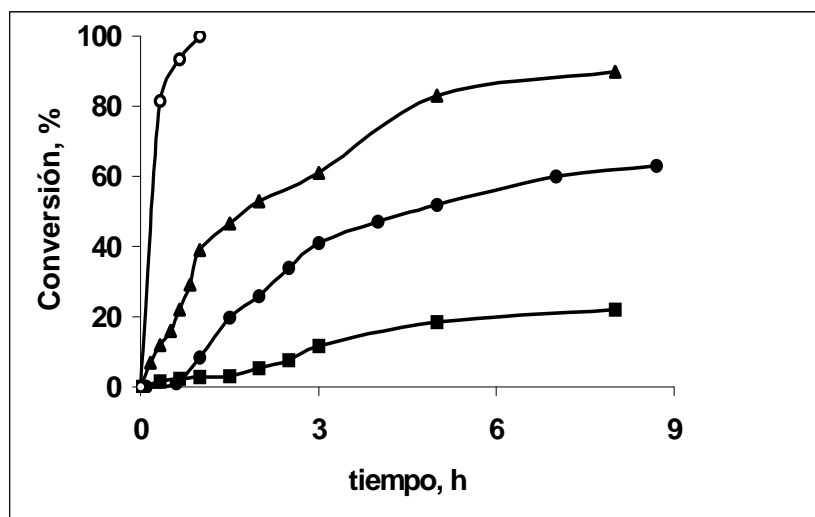


Figura 32. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferente concentración de citral a: 363 K y 10.34 bar: (O), 0.025 M; (▲), 0.050 M; (●), 0.075 M; (■), 0.1 M. Catalizadores. Ir/TiO₂ – HT.

Este comportamiento fue similar para todos los sistemas estudiados y puede ser explicado considerando que el reactivo de partida, citral es una mezcla de dos isómeros, *E* y *Z* citral, el primero es el isómero *trans* mientras el último es el compuesto *cis*. Como en el aldehído α , β insaturado el enlace C=C no fue hidrogenado el isómero *E* produce únicamente geraniol mientras el isómero *Z* produce exclusivamente nerol, hasta alcanzar la

misma proporción existente en el aldehído precursor (65 y 35 % respectivamente). Igual comportamiento fue reportado previamente por Didillon et al para catalizadores de Rh modificado por estaño y soportado en sílice¹⁰⁸. La proporción más alta de geraniol encontrada a más bajos niveles de conversión (cercana a 100%) es atribuida al hecho de que el isómero *trans* (*E*) es más fácil de hidrogenar comparado al isómero *cis* (*Z*) posiblemente debido a factores de carácter estérico que permiten que se oriente más adecuadamente.

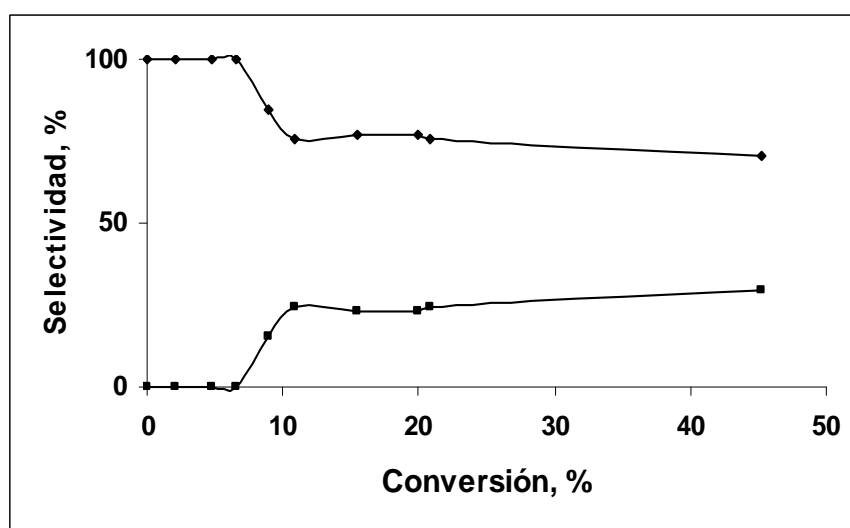


Figura 33. Hidrogenación de citral sobre catalizadores HTR Ir/TiO₂ a 363 K y 6.20 bar. Evolución de la selectividad con la conversión: (♦), geraniol; (■), nerol

Con el objeto de evaluar el orden de la reacción con respecto a la concentración de citral, se obtuvo la velocidad inicial de reacción (r_0), a partir de la pendiente en el origen del gráfico conversión vs tiempo y posteriormente, una gráfica de $\log r_0$ vs $\log [C_0]$, donde C_0 es la concentración inicial, permite obtener el orden de de la reacción a partir de la pendiente (Figura 34). Puede verse que ambos catalizadores exhiben una tendencia similar, con valores de pendiente comparables, pero con diferencias en la velocidad de reacción. En efecto, la actividad inicial por sitio (TOF_0) muestra más altos valores para el catalizador Ir/TiO₂ HT comparado a su contraparte LT. Esos resultados indican que aunque el

tratamiento a más alta temperatura de reducción produce un decrecimiento de la superficie de átomos de Ir, los nuevos sitios generados como consecuencia de la migración de las especies TiO_x sobre los cristales de Ir poseen una mayor actividad comparados con los sitios metálicos. Esos resultados mostraron que bajo las condiciones de reacción estudiados el sistema exhibió un orden de reacción de -2.0 ± 0.1 para catalizadores HT y -1.9 ± 0.1 para catalizadores LT.

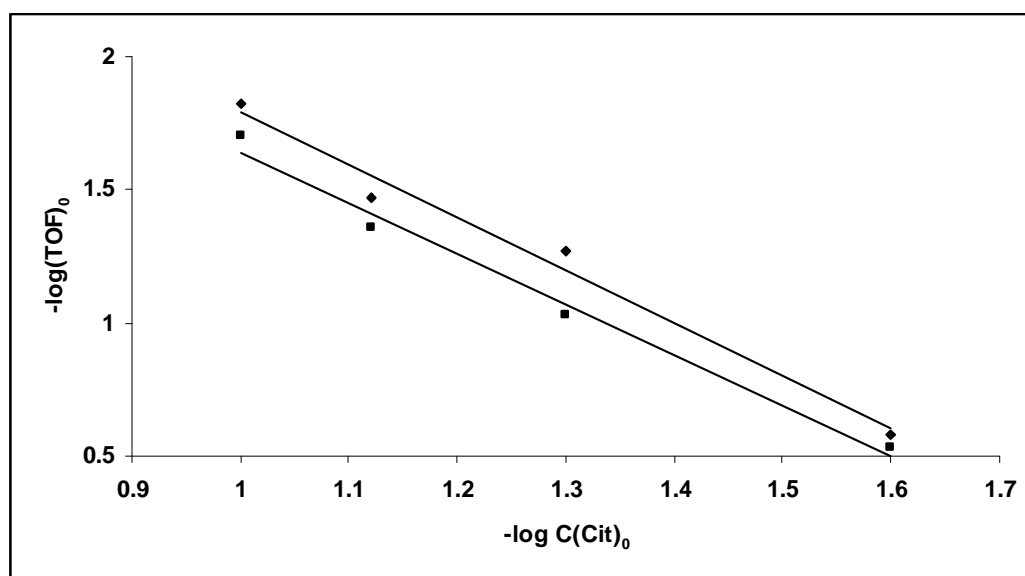


Figura 34. Hidrogenación de Citral sobre catalizadores de Ir/ TiO_2 a 363 K y 6.20 bar: $\log(\text{TOF})_0$ vs \log concentración de citral (\blacklozenge), catalizador LT; (\blacksquare), catalizador HT.

3.3.2. Efecto de la presión parcial de hidrógeno para catalizadores Ir 1%/TiO₂ (SERIE C).

Se estudió el efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad en la hidrogenación de citral variando la presión parcial (4.13, 6.20, 8.27 y 10.3 bares), y manteniendo constante la concentración de citral (0.1 M) y la masa de catalizador (0.3 g). Los catalizadores fueron previamente reducidos en hidrógeno a 473 y 773 K (LT y HT)

respectivamente. La figura 35 muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo a temperatura de 363 K para los catalizadores HT.

Puede observarse que la actividad se incrementa con aumento de la presión. Los catalizadores LT mostraron igual comportamiento, sin embargo, el incremento en la actividad fue más bajo.

Después de obtener la velocidad inicial de la reacción, una gráfica apropiada de $\log r_0$ vs \log de presión de hidrógeno (Fig. 36), permite calcular el orden de reacción con respecto a la presión parcial hidrógeno. Este procedimiento conduce a un orden de 1.0 ± 0.1 para ambos catalizadores Ir/TiO₂ LT y HT. Estos resultados difieren de aquellos reportados por Vannice et al¹⁰⁹ para la hidrogenación de citral sobre Pt/TiO₂ reducido a baja o alta temperatura. En efecto, ellos han reportado cambios en los ordenes de reacción respecto de citral e hidrógeno en los catalizadores HT y LT, encontrando un orden negativo de uno respecto de citral y cerca de orden cero respecto de la presión de hidrógeno para los catalizadores HT. Por otro lado, encontraron un orden cercano a cero respecto de la concentración de citral y primer orden respecto de hidrógeno para catalizadores LT. Esos resultados parecen indicar que para el sistema Pt/TiO₂, el efecto SMSI, influencia no sólo la velocidad de reacción sino también los parámetros cinéticos en la ecuación de velocidad, cambiando drásticamente el proceso de desactivación. Como puede observarse en la fig. 36, los valores de TOFs son más altos para los catalizadores Ir/TiO₂ HT, debido a la presencia de una mínima área metálica.

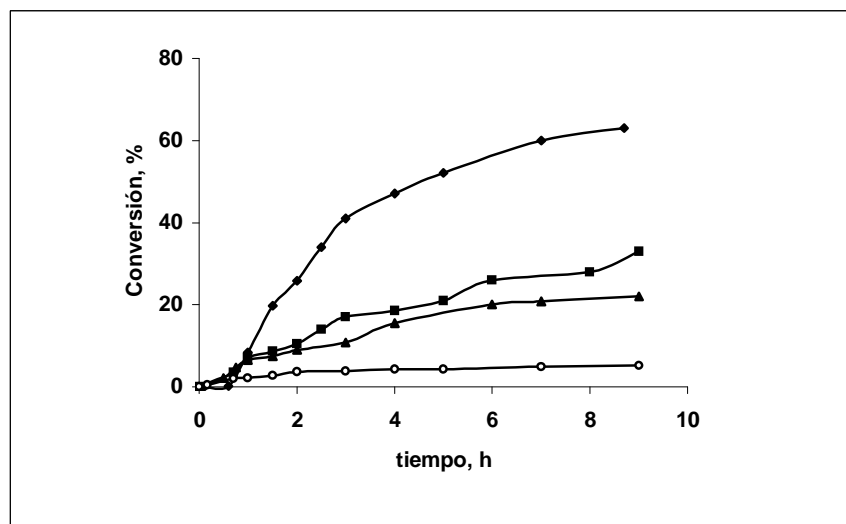


Figura 35. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a 363 K a diferente presión: (○), 4.13 bar; (▲), 6.20 bar; (■)8.27 bar; (◆),10.3 bar. Catalizador Ir/TiO₂ – HT.

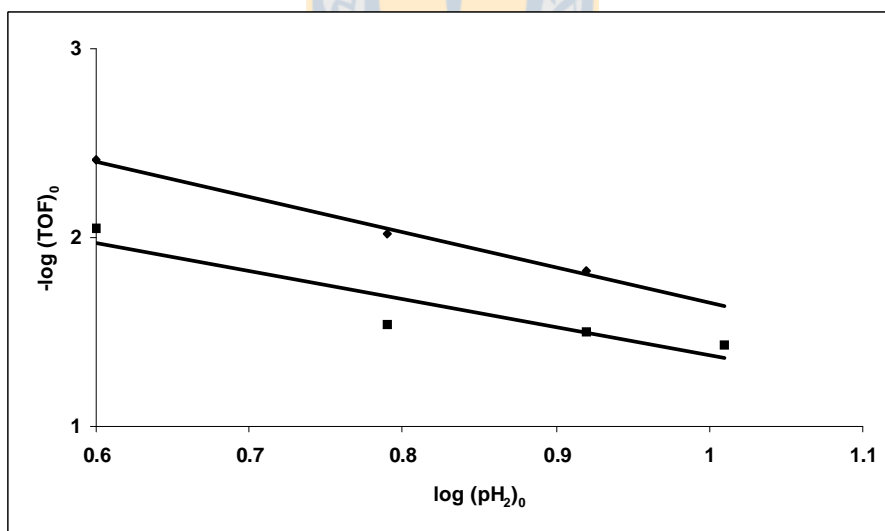


Figura 36. Hidrogenación de citral sobre catalizadores de Ir/TiO₂. a 363 K: log (TOF)₀ vs log presión de hidrógeno (■), catalizadores HT; (◆), catalizadores LT.

3.3.3. Efecto de la temperatura de reacción para catalizadores Ir 1%/TiO₂. (SERIE C).

La figura 37 muestra la evolución de la conversión con el tiempo a diferentes temperaturas de reacción para un catalizador representativo de Ir/TiO₂ HT.

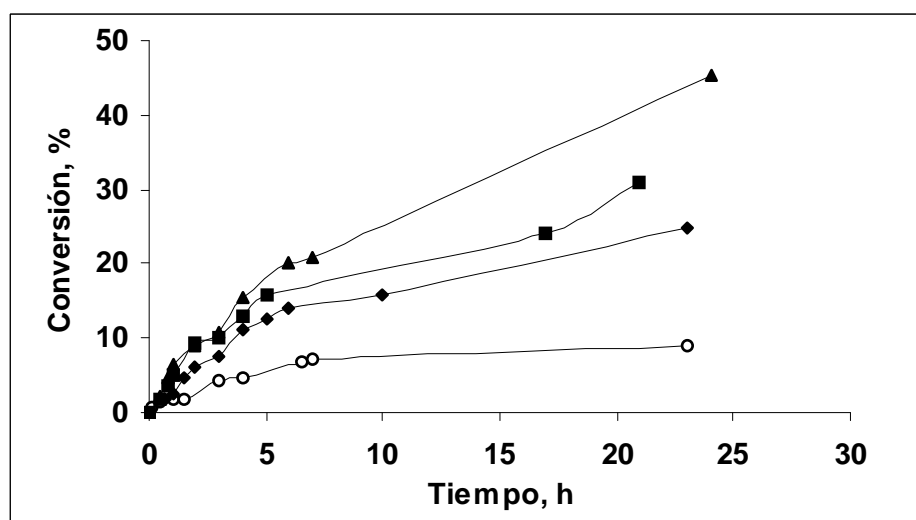


Figura 37. Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferente temperatura y 6,20 bar: (o), 303 K; (♦), 343 K; (■), 353 K; (▲), 363 K. Catalizadores Ir/TiO₂ – HT

Puede notarse un importante aumento en la actividad catalítica a medida que la temperatura de reacción se incrementa. Sin embargo, no se observó cambio en la selectividad y sólo geraniol y nerol fueron los productos obtenidos. Los catalizadores LT tuvieron un comportamiento similar, pero su actividad fue más baja. De la velocidad de reacción inicial a diferentes temperaturas, se obtuvo una gráfica de Arrhenius (Fig. 38) y la energía de activación calculada para los catalizadores LT y HT fue 15.9 y 4.6 kJ/mol respectivamente.

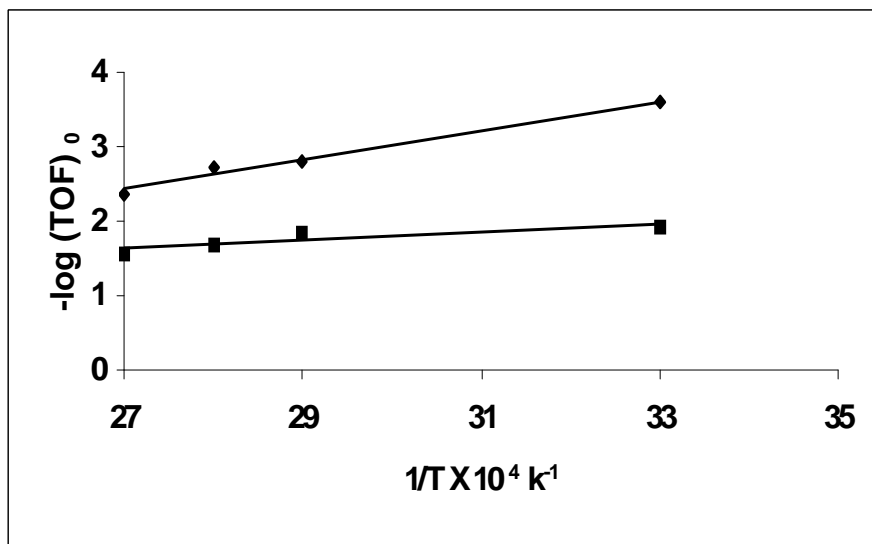


Figura 38. Gráfica de Arrhenius entre 303-363 K y 6,20 bar: (■), catalizador Ir/TiO₂-HT; (◆), catalizador Ir/TiO₂-LT.

3.3.4 Efecto de la masa de catalizador para catalizadores Ir 1%/TiO₂. (SERIE C).

El efecto de la masa de catalizador fue estudiado en catalizadores LT y HT con el uso de 0.1, 0.2 y 0.3 g de catalizador, manteniendo constantes temperatura a 363 K, presión a 10,3 bar y concentración de citral en heptano de 0.025 M.

La figura 39 muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo a temperatura constante (363 K) para un catalizador representativo de Ir/TiO₂ HT

Como es de esperar, se observa una dependencia lineal en la velocidad de reacción inicial con la masa de catalizador, como puede verse con mayor claridad en la figura 40.

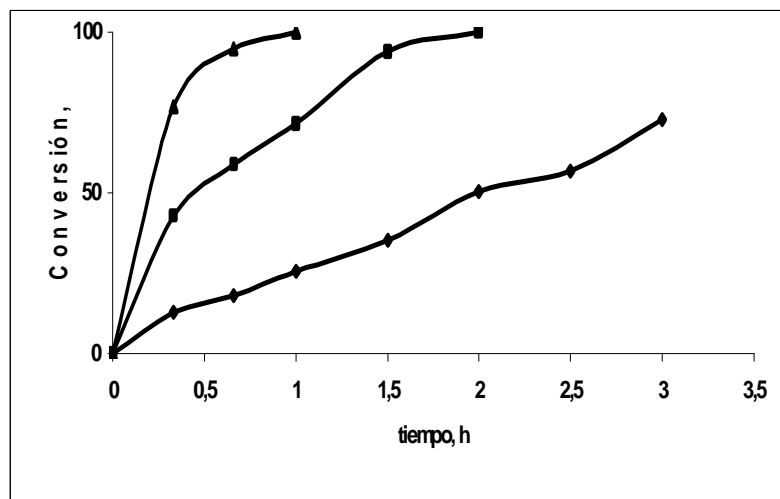


Figura 39 Evolución del nivel de conversión con el tiempo a diferente masa de catalizador a 363 K y 10.34 bar: (\blacktriangle), 0.3 g; (\blacksquare), 0.2 g; (\blacklozenge); 0.1 g. Catalizador Ir/TiO₂ – HT

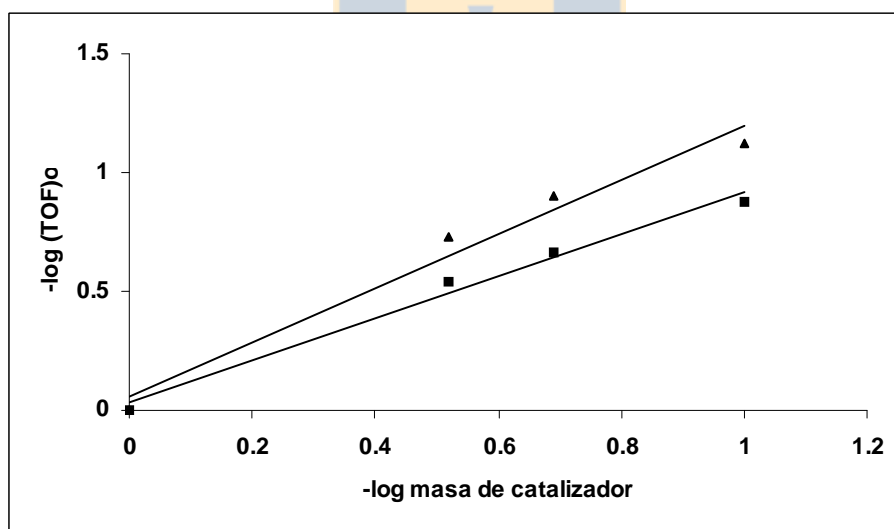
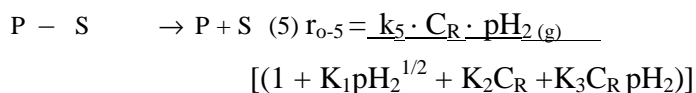
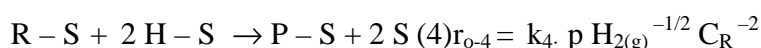
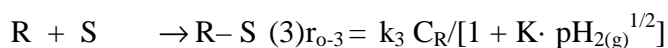
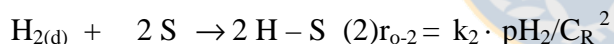
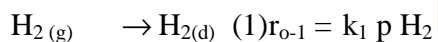


Figura 40. Hidrogenación de citral sobre catalizadores de Ir/TiO₂ a 363 K y 10.34 bar: log (TOF)₀ vs log masa de catalizador (\blacktriangle), catalizador Ir/TiO₂ - LT.; (\blacksquare), catalizador Ir/TiO₂ -HT.

3.3.5. Modelo cinético de la hidrogenación de citral sobre catalizadores Ir 1%/TiO₂. (SERIE C).

Con el objeto de identificar la etapa limitante de velocidad en este proceso catalítico, fue usado el modelo convencional de Langmuir-Hinshelwood¹¹⁰. En experimentos previos se analizó el efecto de la velocidad de agitación y del tamaño de grano del catalizador escogiendo los valores de ambos que permitan considerar despreciable las etapas físicas de difusión en fase líquida hacia los sitios activos y en el camino opuesto, debido a los valores del parámetro Weisz Prater. Este procedimiento involucra diferentes etapas elementales en donde una de ellas es la etapa limitante de la velocidad estando las otras en cuasi – equilibrio. Se eligió un modelo que consiste en una adsorción competitiva entre citral e hidrógeno. Fueron consideradas las siguientes etapas:

Etapa Velocidad inicial de reacción simplificada



Donde S son los sitios de adsorción, R el reactante (citral) y P los productos (geraniol + nerol). Los resultados cinéticos obtenidos, segundo orden negativo respecto de la concentración de citral, y primer orden respecto de la presión de hidrógeno están en

completo acuerdo con el modelo previo, que establece que la adsorción de hidrógeno sobre los sitios activos es la etapa limitante de la velocidad¹⁰⁶.

El segundo orden negativo respecto de la concentración de citral parece indicar una desactivación parcial del catalizador, presumiblemente como se ha sugerido por descarbonilación de citral¹⁰⁹.

Con el objeto de aportar mayor información, un catalizador representativo de Ir/TiO₂ usado en reacción fue reutilizado en otra mezcla de reacción fresca. Los resultados obtenidos son mostrados en la Fig.41. Se observa claramente una caída significativa en la actividad con la reutilización del catalizador, confirmando que algunos sitios activos fueron envenenados presumiblemente por trazas de CO producidas por reacciones paralelas de descarbonilación del reactante citral, tal como ha sido reportado por Vannice et al¹⁰⁹. Los análisis efectuados por cromatografía de gases permitieron detectar a bajos tiempos productos no esperados, los que probablemente están relacionados con productos de descarbonilación, los cuales no fueron identificados.

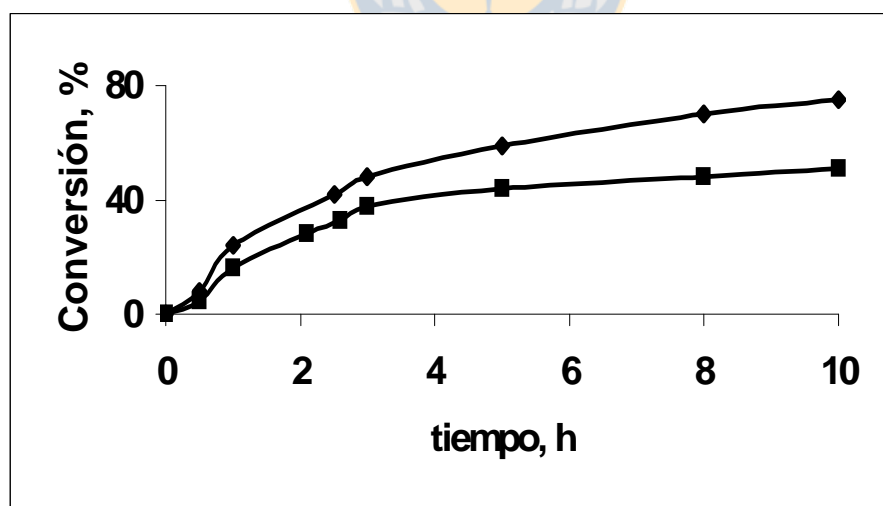
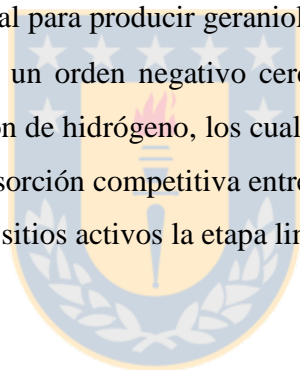


Figura 41. Evolución del nivel de conversión respecto del tiempo con un catalizador de Ir/TiO₂ LT fresco y uno usado a 263 K y 9,65 bar: (◆), catalizador fresco; (■), catalizador usado.

3.3.6. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos confirman que los catalizadores de Ir/TiO₂ son muy activos y selectivos hacia la hidrogenación del enlace carbonilo durante la hidrogenación de citral. Este hecho puede ser atribuido al uso del soporte parcialmente reducible (TiO₂), el cual desarrolla el efecto SMSI. La reducción a altas temperaturas permite la decoración superficial de los cristales metálicos de Ir por especies de TiO_x en una gran extensión comparada a la decoración exhibida por los cristales metálicos de Ir reducidos a baja temperatura.
- Las especies TiO_x contribuyen a la polarización del grupo carbonilo C=O, y este hace más fácil la hidrogenación de citral para producir geraniol y nerol.
- El estudio cinético estableció un orden negativo cercano a -2 en la concentración de citral y un orden de 1 en la presión de hidrógeno, los cuales están de acuerdo con el modelo propuesto que consiste en una adsorción competitiva entre el citral y el hidrógeno, siendo la adsorción de hidrógeno sobre los sitios activos la etapa limitante de la velocidad.



3.4. CATALIZADORES de Fe – Ir / TiO₂. (SERIE D). EFECTO DEL SOLVENTE.

El efecto del solvente en la hidrogenación de citral 0.1 M fue examinado en catalizadores de Ir. Para este efecto se seleccionaron para un estudio comparativo, los catalizadores monometálicos de Ir/ TiO₂ (LT y HT) y los catalizadores bimetalicos Ir-Fe (1/1) / TiO₂ (LT y HT). La masa de catalizador empleada fue 0.3 g y una solución de citral de 40 ml. Las condiciones de reacción fueron 363 K y 8.27 bar. Se utilizó como solventes: 1- propanol, n-heptano -1- propanol y n-heptano.

El conocimiento de estos sistemas catalíticos mediante las técnicas de caracterización expuestas y adsorción de amoníaco, permitieron estudiar el efecto del solvente y relacionarlo con el grado de acidez de los catalizadores.

3.4.1. Adsorción de amoníaco sobre catalizadores de Fe – Ir / TiO₂. (SERIE D).

La acidez superficial de estos catalizadores fue evaluada por adsorción de NH₃, de la forma como se indicó en la sección 2.2.7. En la Tabla XVI se resume la cantidad de centros ácidos (sitios débiles y fuertes), expresada como moléculas de NH₃ adsorbidos por gramo de sólido.

Las tendencias en ambas series fueron similares, pero la cantidad de sitios ácido es algo mayor en la serie reducida a alta temperatura. La acidez observada en éstos sólidos se debe a la presencia de cloro residual proveniente de la descomposición de los precursores de Ir (H₂IrCl₆) y de hierro FeCl₃ y especies TiO_x. Aunque los valores de acidez pueden estar ligeramente sobreestimados por alguna contribución de adsorción física de N₂, si se efectúa ésta corrección por sustracción de la adsorción por el soporte, los valores de cantidad de moléculas de NH₃ adsorbidas continúa siendo elevada, principalmente en los catalizadores Fe-Ir/TiO₂.

Tabla XVI. Acidez superficial de los catalizadores reducidos a LT y HT

Catalizador	Moléculas NH₃ adsorbidas /g x 10¹⁹
TiO ₂ – LT	2.56
Ir 1.0 % / TiO ₂ -LT	4.45
Ir-Fe (1/1) / TiO ₂ - LT	8.31
TiO ₂ - HT	2.55
Ir 1.0 % / TiO ₂ - HT	4.56
Ir-Fe (1/1) / TiO ₂ - HT	9.20

3.4.2. Actividad catalítica de catalizadores de Fe – Ir / TiO₂. (SERIE D).

Las Fig. 42 a y b muestran la evolución del nivel de conversión con el tiempo en la hidrogenación de citral a 363 K y 8.27 bar para los catalizadores de Ir e Ir – Fe / TiO₂ reducidos a LT en los tres solventes estudiados.

Todos los catalizadores exhibieron una tendencia similar. La conversión sufre un incremento significativo durante las dos primeras horas de reacción y después tiende a crecer más lentamente siguiendo el mismo comportamiento de reacciones anteriores. Para ambas series de catalizadores se aprecia que a medida que aumenta la polaridad del solvente aumenta el porcentaje de conversión.

Los resultados de evaluación catalítica a 1 hora de reacción, velocidad inicial y TOF son mostrados en la Tabla XVII. En todos los casos la selectividad al alcohol insaturado, geraniol más nerol fue de 100 %.

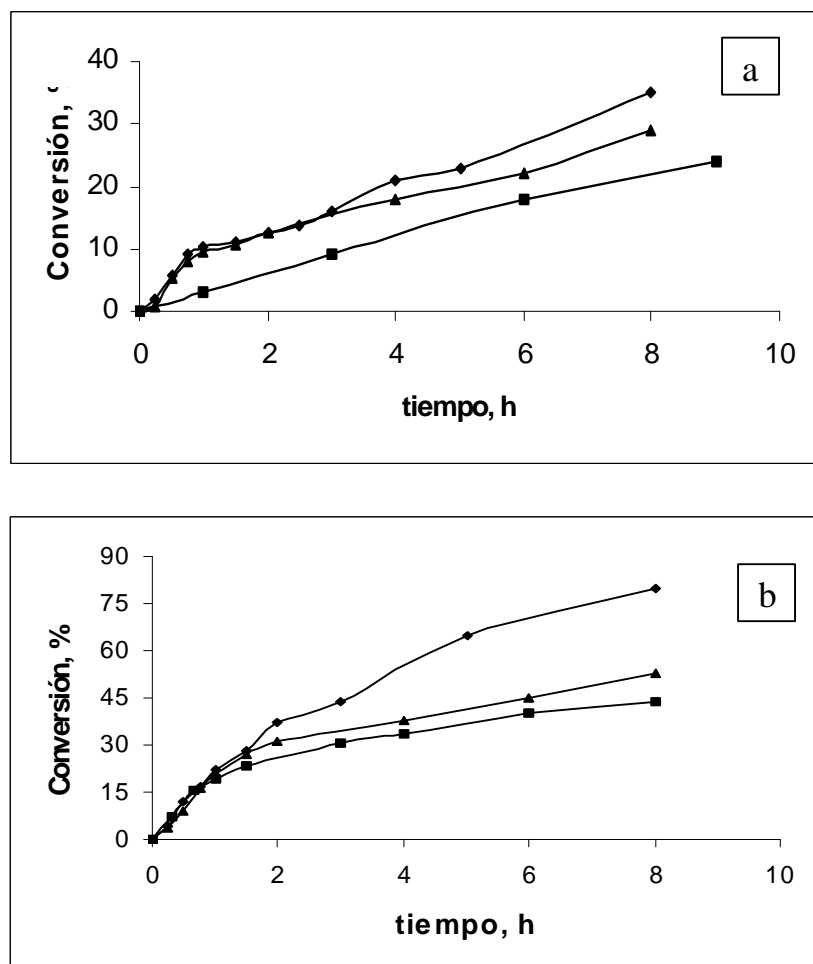


Figura 42. Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores de Ir e Fe - Ir (1-1) / TiO_2 LT usando diferentes solventes a 363 K y 8,27 bar: (◆), 1- propanol; (▲), n-heptano -1- propanol; (■), n-heptano. (a). Catalizadores Ir/ TiO_2 ; (b). Catalizadores Fe -Ir (1-1) / TiO_2 LT.

Tabla XVII. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 8.27 bar, expresado como conversión a 1 h, actividad inicial y TOF a 10% de conversión

Catalizador LT/ TiO₂	Solvente	Conv. Total (%), t= 1h	Activ.Inicial μmoles/s g_{cat}	TOF (s⁻¹)
Ir 1%	n- heptano	3	0.12	0.0095
	n-hept-1-propanol	9.5	0.35	0.027
	1-propanol	10.2	0.37	0.028
Ir Fe (1/1)	n- heptano	19.2	0.76	0.29
	n-hept-1-propanol	21	0.74	0.29
	1-propanol	22.5	0.88	0.34

Se observa un aumento en la actividad catalítica en términos de conversión total en los catalizadores de Ir LT con el aumento de la polaridad del solvente. Estos resultados contradicen los resultados obtenidos por M.A. Aramendía⁴³ quien encontró en catalizadores de Pd soportado en una mezcla (80:20) SiO₂/AlPO₄ y en sepiolitas de Vallecas (Madrid, España) para la reacción de hidrogenación de citral 0.5 M en fase líquida, que la velocidad de reducción decrece con el incremento en la polaridad del solvente. Sin embargo, el mismo y otros autores^{75,87} establecen que la naturaleza exacta del efecto del solvente sobre la reducción de citral es muy compleja y requiere de investigaciones adicionales. Los resultados obtenidos se pueden explicar, considerando que las moléculas de citral en la solución son más fácilmente polarizadas por solventes con mayor constante dieléctrica, permitiendo una más favorable adsorción al catalizador, lo que facilita en mayor medida la transformación a alcoholes insaturados. Sin embargo, como puede observarse en la tabla anterior para el catalizador Ir 1% /TiO₂, la diferencia entre la mezcla de n-heptano 1-propanol y 1-propanol no es significativa, indicando que puede existir un máximo en la curva de actividad respecto de la constante dieléctrica y a elevados valores de esta

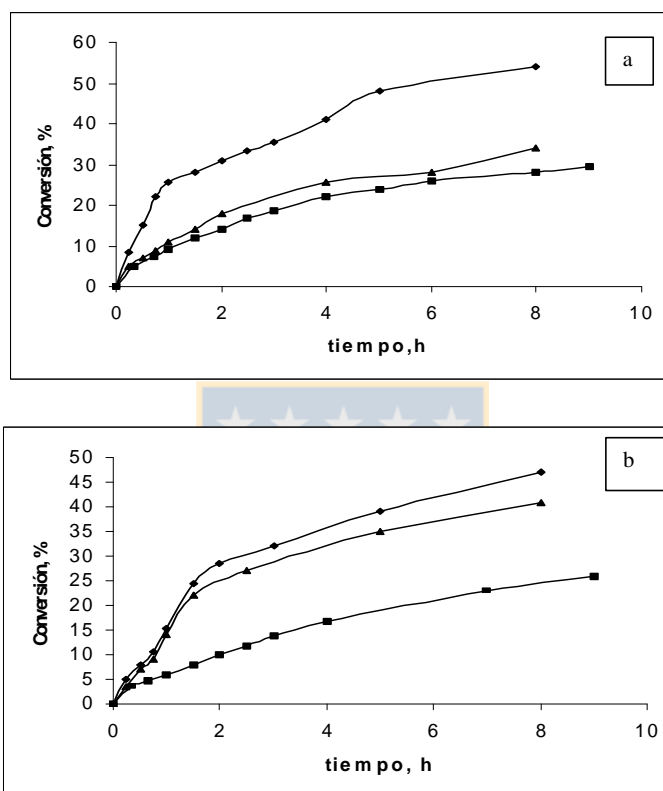
constante podría bajar la actividad, tal como encontró Aramendía que utilizó metanol como solvente. En este caso encontró que disminuye la actividad y se forman acetales como producto de condensación entre el solvente polar y el citral. Un segundo factor que puede influir en el comportamiento observado es que el alcohol insaturado formado es más fácilmente extraído desde la superficie del catalizador por solventes con mayor constante dieléctrica, permitiendo que un mayor número de sitios activos se encuentren libres y sirvan como sitio de adsorción de moléculas de citral. Cuando se adiciona Fe al catalizador, no se observa un aumento significativo en actividad inicial ni en el (TOF)_o. Cuando se utiliza n-heptano, probablemente un efecto sinérgico para polarizar el carbonilo del citral lo ejerzan las especies de hierro que se localizan sobre cristales de Ir. A medida que se aumenta la constante dieléctrica del solvente, el porcentaje de conversión, actividad inicial y TOF no presentan diferencias marcadas y muy probablemente con solventes de una mayor constante dieléctrica, se presenten menores valores de conversión con formación de compuestos de condensación. Para estos catalizadores, el efecto de extracción del alcohol insaturado por parte de solventes con mayor polaridad no es apreciable, puesto que los valores de conversión, TOF y actividad inicial son similares.

Las Fig. 43 a y b muestran la evolución del nivel de conversión con el tiempo para los catalizadores de Ir e Ir – Fe /TiO₂ reducidos a HT. Se observa un comportamiento similar al observado con el uso de catalizadores reducidos a LT, es decir se presenta mayor conversión con el aumento de polaridad del solvente.

En la tabla XVIII se presenta un cuadro de resultados de evaluación catalítica a 1 hora de reacción, velocidad inicial, TOF y se incluye el valor del rendimiento a geraniol + nerol. Parte del citral se transformó a productos ajenos al esquema de reacción propuesto, lo cual ocasiona que se modifique la selectividad hacia geraniol y nerol. Como el solvente reacciona con el citral en reacciones laterales indeseadas se calculó el rendimiento porcentual como:

$$\%R_{\text{Ger. + Ner}} = \% \text{ Conversión. X Selectividad} \quad (17)$$

Si el rendimiento y la conversión son iguales, no hay participación de reacciones laterales y si además los rendimientos son los mismos para cada solvente, puede concluirse que la velocidad de reacción no es afectada por la naturaleza del solvente.



Figuras 43. a) y b) Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores de Ir e Fe - Ir (1-1) / TiO₂ HT usando diferentes solventes a 363 K y 8,27 bar: (◆), 1- propanol; (▲), n- heptano 1- propanol; (■), n- heptano. (a). Catalizadores Ir/TiO₂; (b). Catalizadores Fe -Ir (1-1) / TiO₂.

Se observa en la Tabla XVIII que a medida que aumenta la polaridad del solvente en los catalizadores monometálicos Ir/TiO_x HT comparados a su contraparte Ir/TiO_x LT (Tabla XVII) se presenta un notable incremento en la actividad inicial y (TOF)₀. Por otra

parte, el porcentaje de selectividad hacia el alcohol insaturado en los catalizadores monometálicos Ir/TiO₂ HT disminuye con el incremento de la polaridad, confirmándose la presencia de alcoholes insaturados y la participación de reacciones laterales indeseadas que conducen a acetales y hemiacetales. Puede verse en la Tabla XVIII que el rendimiento, (R) tiene un menor valor porcentual comparado con la conversión a medida que aumenta la polaridad del solvente. En la reacción lateral indicada, se consume citral por reacción con el solvente. Se explica la mayor actividad, por el efecto SMSI ocasionado por las especies TiO_x presentes a alta temperatura de reducción.

Tabla XVIII. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 8.27 bar, expresado como conversión total y rendimiento a 1 h; actividad inicial, TOF y selectividad expresados a 10% de conversión.

Cataliz. HT/TiO ₂	Solvente	Conversión moles (%) t= 1h	Activ. Inicial μmoles/s g	TOF (s ⁻¹)	SELECTIVIDAD		Rendimiento a ger. + ner.
					Geraniol + Nerol	Acetal	
Ir 1% /	n- heptano	9	0.31	0.038	100	0	9
	n-hept-1-prop.	11	0.41	0.05	95	5	10.5
	1-propanol	25.5	1.19	0.14	75	25	19
Ir Fe (1/1)	n- heptano	5.9	0.18	0.18	100	0	5.9
	n-hept-1-prop.	14	0.46	0.45	70	30	9.8
	1-propanol	15.2	0.52	0.51	55	45	8.4

Para los catalizadores bimetalicos Ir-Fe/TiO₂ HT se observa en la Tabla XVIII un aumento en la conversión total a medida que crece la polaridad del solvente, pero esta tendencia parece disminuir con el aumento de constante dielectrica, como se puede comparar con los solventes n- heptano -1- propanol y 1- propanol. Los valores de actividad

inicial y TOF siguen la misma tendencia de la conversión total. Si se comparan los valores de conversión total y actividad inicial para el catalizador de Ir-Fe/TiO₂ HT con los obtenidos para el catalizador monometalico HT, no se observa una tendencia clara con el uso de diferentes solventes. Sin embargo puede notarse que el valor del TOF es significativamente mayor para el catalizador Ir-Fe/TiO₂ HT para los tres solventes. Este resultado indica que especies de Fe y de TiO_x promueven la reacción creando sitios más activos que los átomos de Ir superficiales y es significativamente mayor el efecto con el aumento de polaridad. Si se comparan los valores de TOF del catalizador bimetalico HT con su contraparte LT, puede observarse que a pesar de que el número de átomos superficiales de Ir es menor, como se vio en las tablas de XPS y quimisorción de hidrogeno, debido al recubrimiento de especies TiO_x y especies de Fe³⁺, los valores de TOF son mayores a medida que aumenta la polaridad del solvente, indicando que existe un efecto aditivo para la actividad por sitio ocasionado por la migración de especies de TiO_x y de Fe³⁺ que ocasionan un aumento de acidez tal como se comprobó (TablaXVI) y se desarrollan sitios más activos.

Para los catalizadores bimetalicos HT se observa un comportamiento similar en el rendimiento hacia geraniol + nerol al mostrado por los catalizadores monometalicos HT. En las figuras 44 a), b) y c). Se muestra la evolución del rendimiento a productos con el tiempo de reacción para un catalizador bimetalico Fe-Ir/TiO₂ HT con el uso de los tres solventes.

En la figura 44 a) puede verse que unicamente se produce la mezcla geraniol+nerol, mientras que las figuras 44 b) y c) muestran una tendencia a la formación de acetales y con el aumento de polaridad del solvente, originan acetales como producto lateral no deseado, por lo tanto se puede afirmar que existe un efecto del solvente.

Como se ha planteado, existe un efecto del solvente, y a mayor polaridad consume parte del sustrato por reacción con el solvente. Esta reacción tiene lugar sobre sitios ácidos, especialmente sitios ácidos de Brönsted del soporte, presentes en la cercanía de los cristales de Ir que inducen cierta acidéz al sólido. Estas especies pueden implicarse en el mecanismo de formación de intermediarios de ácidos y esterés. Ha sido reportado para

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{111}$, que durante la hidrogenación de aldehídos insaturados en etanol, el aldehído y el solvente reaccionan para producir acetales. En este trabajo reacciones competitivas llevan al geraniol y nerol (productos principales) a ser intermediarios de reacciones laterales en presencia de la mezcla heptano-1-propanol y en mayor medida en presencia de n-propanol.

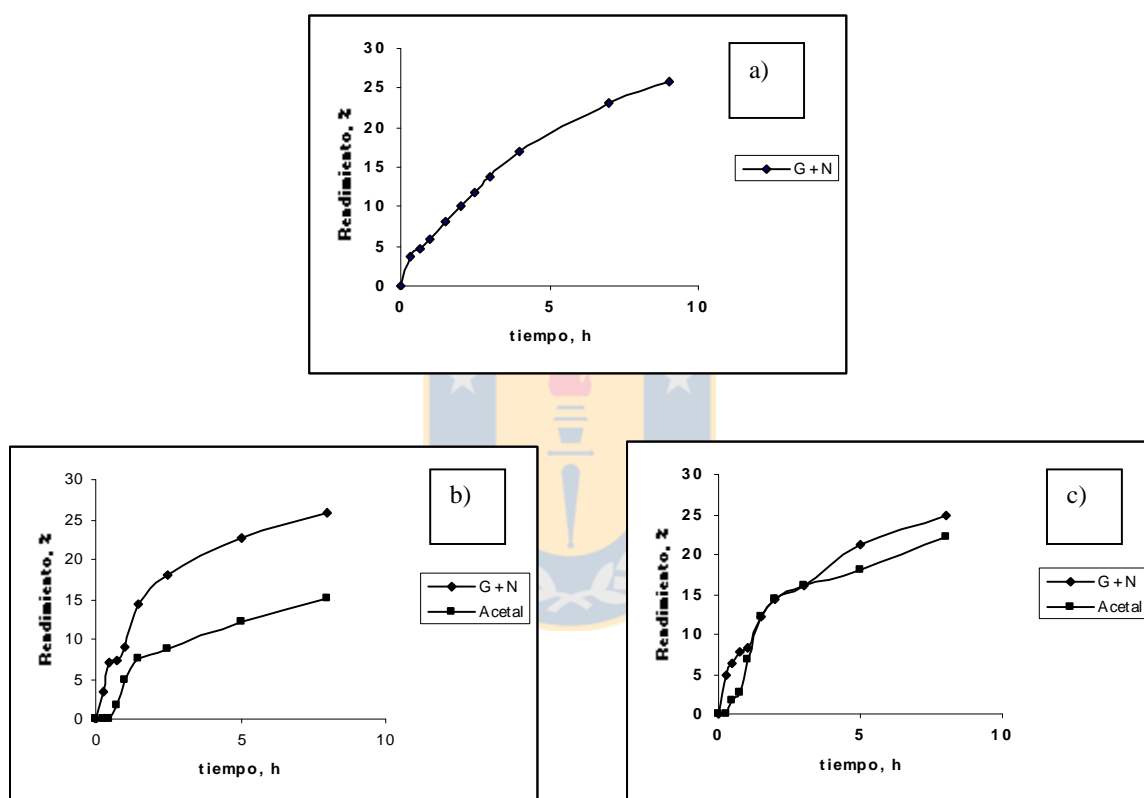


Fig 44. a), b) y c) Evolución del rendimiento a productos con el tiempo para un catalizador Fe-Ir/TiO₂ en los tres solventes usados a) n- heptano, b) n heptano –1- propanol, c) 1- propanol.

Los análisis de los productos de reacción durante la hidrogenación de citral sobre Ir Fe (1/1)/TiO₂ y empleando 1- propanol como solvente llevados a cabo por espectroscopía de masas (GC-MS) como se muestra en la figura 45, permitió la determinación de las masas moleculares $m/Z = 131, 101$ y 254 como producto principal (Figura 46).

Una posible vía para la generación de acetales sobre sitios ácidos fue reportada por Capelletti et al¹¹². Ellos propusieron un mecanismo que toma como concepto base la reacción que se sucede en fase homogénea para la formación de acetales. Se considera como etapa inicial, la protonación del átomo de oxígeno en el grupo carbonilo del aldehído por un sitio ácido desde la superficie catalítica y un subsiguiente ataque nucleofílico por una molécula de alcohol y posterior pérdida del proton de la especie intermediaria que se genera (hemiacetal protonado) con formación de una molécula de agua. Finalmente, el acetal se produce por la unión de una segunda molécula de alcohol con el carbo-catión formado. Con base en la planteado por Capellatti¹¹² se presenta en las figura 47 un posible mecanismo de formación de acetales sobre sitios ácidos de Brönsted. Debe recalcarce, que el efecto del solvente se ve reflejado en la reacción que lleva a efecto con el citral sobre sitios ácidos del catalizador.

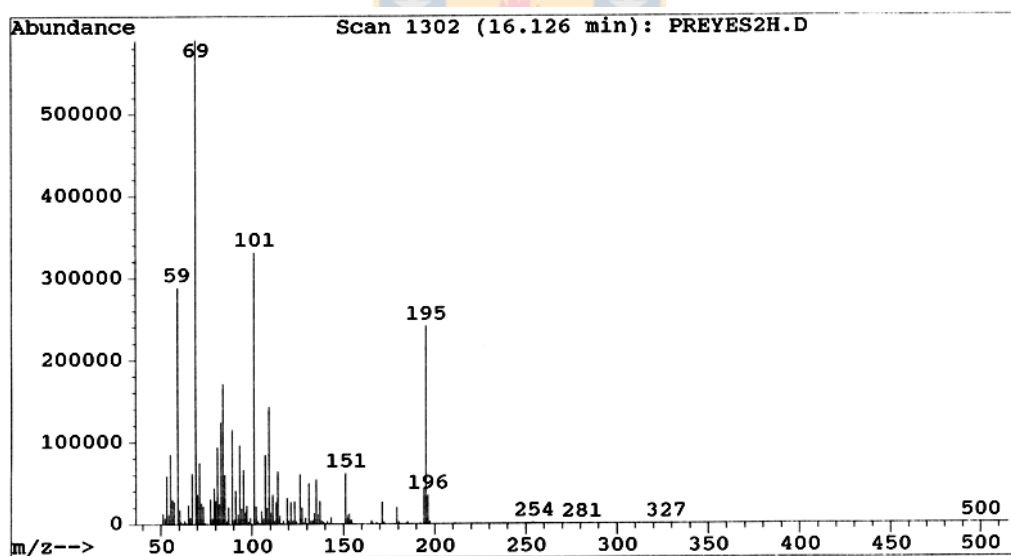


Figura 45. Espectro de GC-MS obtenido de una muestra de reacción después de 1 h de reacción con el empleo del catalizador Ir Fe (1/1)/TiO₂ y empleando 1- propanol como solvente

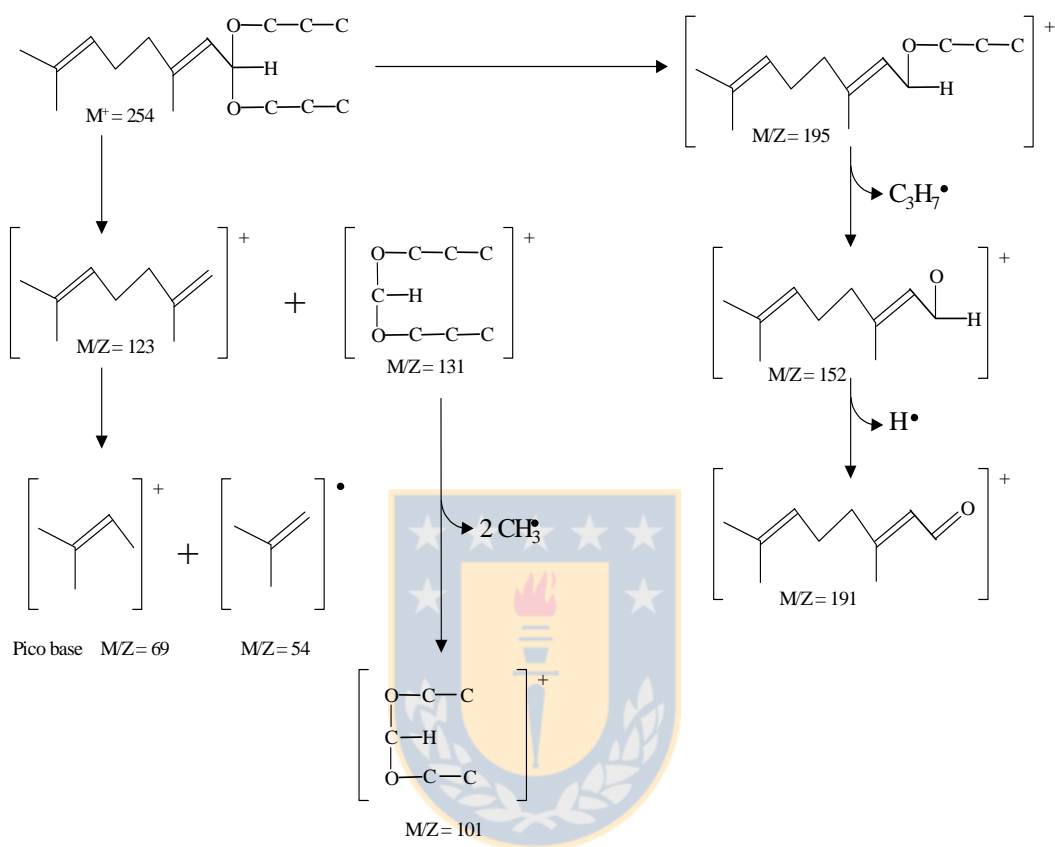


Figura 46. Esquema de fragmentación posible para la una muestra de reacción obtenida después de 1 h de reacción con el empleo del catalizador Ir Fe (1/1)/TiO₂ y 1- propanol como solvente.

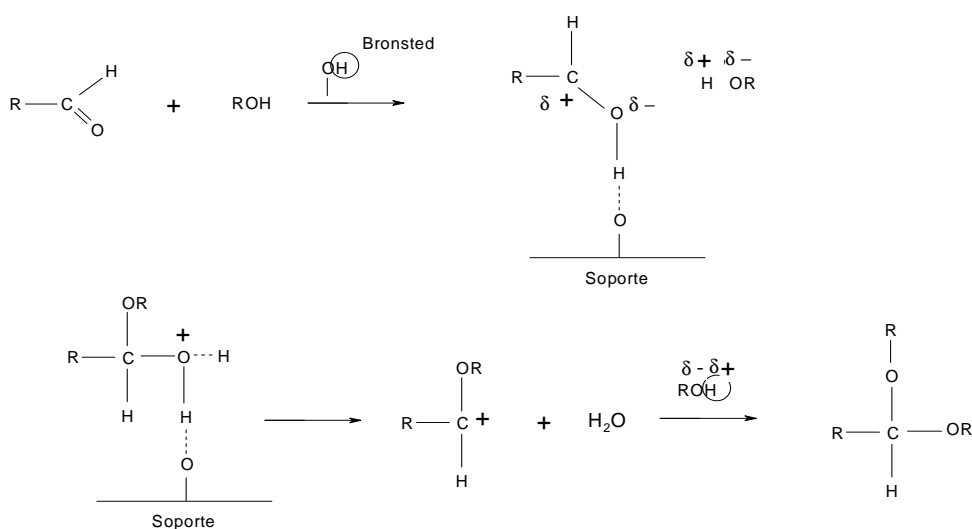


Figura 47. Posible mecanismo de formación de acetales sobre sitios ácidos de Brønsted

3.4.3 CONCLUSIONES

- Estudios de adsorción de NH_3 efectuados sobre los sistemas Ir e Ir Fe (1/1)/ TiO_2 (LT y HT), sugirieron en todos los catalizadores la presencia de cloro residual sobre el soporte, proveniente del precursor de Ir (H_2IrCl_6) y del precursor de Fe ($FeCl_3$), que se sitúan cerca de los cristales de Ir. Se encontró un ligero aumento en la cantidad de sitios ácidos en la serie HT comparada con la LT, debido a la presencia de especies TiO_x .
- En la serie de catalizadores LT, la actividad catalítica de los sólidos es incrementada tras la adición de especies de Fe^{3+} y también con el aumento de la polaridad del solvente. Estos efectos positivos se logran sin afectar la selectividad hacia el alcohol insaturado, que en todos los casos fue 100%.

- En los catalizadores HT la adición de FeCl_3 y las especies TiO_x formadas, provocan un aumento de la acidez superficial. El uso de solventes polares ocasiona la formación de acetales por reacción con citral sobre sitios ácidos de Brönsted.



3.5. CATALIZADORES DE Ir-Fe (1/1)/TiO₂ - LT (SERIE E). EFECTO DE LA REUTILIZACION DE CATALIZADORES.

Con el objeto de demostrar una posible desactivación del catalizador por efecto de CO proveniente de la molécula de citral que se adsorbe fuertemente sobre la superficie, como la desactivación se presentó en todos los catalizadores, se escogió el catalizador Ir-Fe (1/1)/ TiO₂-LT y se estudió el efecto de su reutilización en 4 reacciones sucesivas. Las condiciones de reacción fueron 0.3 g de catalizador, 40 ml de citral 0.1 M en n- heptano, presión de hidrógeno 8,27 bar y temperatura de reacción 363 K.

La figura 48 muestra la evolución de la conversión con el tiempo en cuatro reacciones consecutivas y el uso del mismo catalizador.

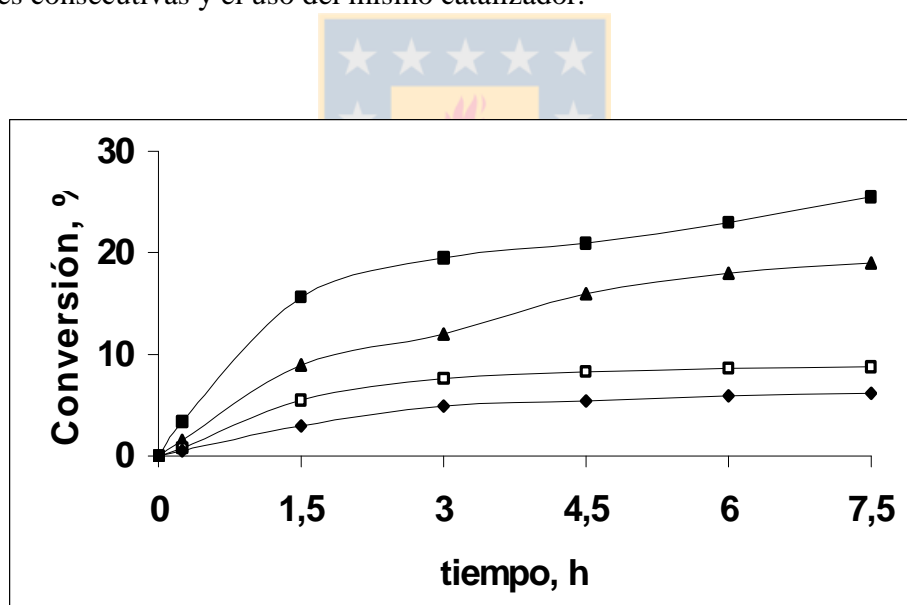


Figura 48. Evolución del nivel de conversión con el tiempo para un catalizador de Fe - Ir (1-1) / TiO₂ - LT usado en 4 reacciones consecutivas a 363 K y 8.27 bar: (■), reacción 1; (▲), reacción 2 ; (□), reacción 3; (◆), reacción 4.

Puede observarse una caída apreciable en el nivel de conversión en cada una de las reacciones después de unas dos horas de reacción, siguiendo el patrón establecido en todas las reacciones estudiadas. Se observó que el uso consecutivo del catalizador en 4 reacciones en batch consecutivos, utilizando en cada una de ellas la misma cantidad de reactivo nuevo, y previa separación del catalizador por filtración, ocasiona una disminución importante en la actividad. Este experimento indica la posible adsorción competitiva entre hidrógeno y CO proveniente de descarbonilación de las moléculas de citral, en donde el segundo se adsorbe fuertemente y ocasiona una desactivación del catalizador. Estos resultados están de acuerdo a los obtenidos por otros investigadores en reacciones de hidrogenación en fase líquida de aldehídos utilizando catalizadores de Ru/SiO₂, Pt /TiO₂ o Pt/ SiO₂. Han mostrado que a partir de sus resultados catalíticos y seguimiento por espectroscopía IR que se presenta una desactivación irreversible por adsorción de CO que bloquea sitios activos de la superficie del metal^{35,42,113}. English¹¹⁴ en la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Pt/ SiO₂ comprobó que en fase gas era posible restaurar la actividad inicial por remoción de CO via evacuación o hidrogenación a 673 K, pero para fase líquida sólo fue posible, purgando el sistema con aire, de manera de oxidar el CO a CO₂, el cual tiene una de adsorción significativamente más baja respecto de CO.

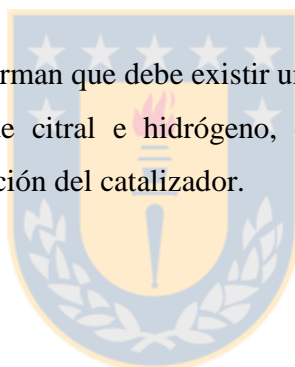
En la Tabla XIX se presenta un resumen de conversión, actividad inicial y (TOF) o a 90 minutos de reacción. Puede observarse en todos los casos una disminución de estos parámetros confirmando que el catalizador sufre desactivación al igual que se ha reportado en otras reacciones de este sistema. Sin embargo, la selectividad en todos los casos fue total hacia la obtención del alcohol insaturado.

Tabla XIX. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 8.27 bar, conversión total, actividad inicial TOF y selectividad a 90 min de reacción. Cat. Ir-Fe(1/1)/TiO₂- LT.

Test Catalítico	Conversión, moles (%) a 90 minutos de reacción.	Actividad inicial $\mu\text{moles/s g}$	TOF (s^{-1})
1	15.6	0.38	0.149
2	9	0.22	0.085
3	5.5	0.136	0.050
4	3	0.074	0.028

3.5.1. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos confirman que debe existir una adsorción competitiva entre CO proveniente de las moléculas de citral e hidrógeno, en donde el primero se adsorbe fuertemente y ocasiona desactivación del catalizador.



3.6. CATALIZADORES DE Pt/SiO₂ (SERIE F). EFECTO DE LA RAZON Fe-Pt/SiO₂.

Con el objeto de establecer comparaciones con el sistema Ir e Ir-Fe/TiO₂, en este apartado se presentan los resultados obtenidos con el uso del sistema Pt y Pt-Fe/SiO₂ usados como sistemas catalíticos para la hidrogenación de citral. El efecto de la razón Fe/Pt fue examinado para la hidrogenación de citral 0.1 M en n- heptano para los catalizadores monometálicos de Pt reducidos a HT con porcentajes de metal del 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5 y 3.0 % en peso de Pt y en los catalizadores bimetálicos Fe al 1%- Pt a los porcentajes anteriores o relaciones atómicas Fe/Pt de 7.00, 3.5, 2.33, 1.75, 1.40 y 1.16. Las condiciones de reacción fueron: 0.3 g de catalizador, presión de H₂ 8.27 bar y temperatura de reacción 363 K. El hierro fue adicionado por impregnación de FeCl₃, posterior a la reducción del correspondiente catalizador monometálico. Los resultados de caracterización y evaluación catalítica se presentan a continuación.

3.6.1. Determinación de fases por microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 49 se presentan dos patrones de difracción correspondientes a un catalizador de Pt/SiO₂ y a un catalizador de Pt-Fe/SiO₂

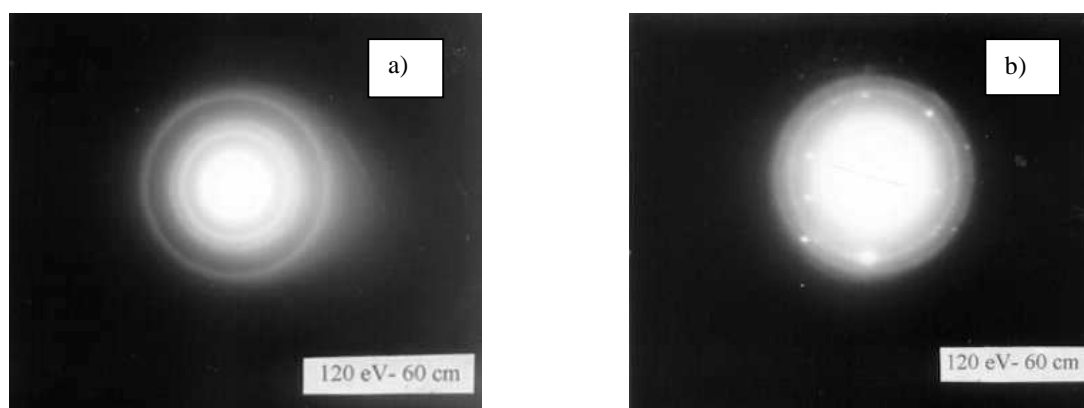


Figura 49. a) Patrón de difracción de 1.5%Pt/SiO₂. b) Patrón de difracción de 1.5%Pt-1.0%Fe/SiO₂.

Las figuras 50 a y b corresponden a una zona del catalizador bimetálico en que se observaron la fase correspondiente a Pt metálico y otras fases.

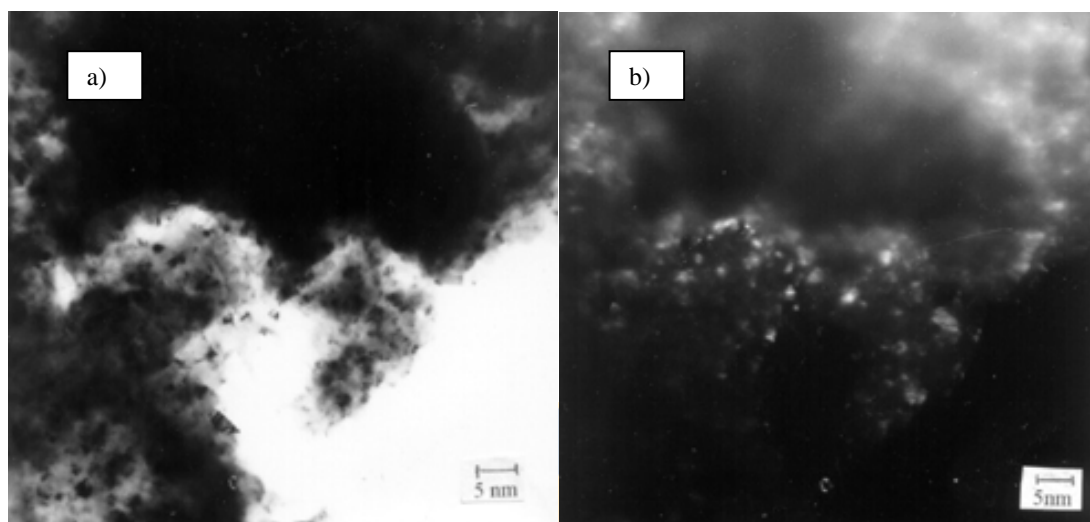


Figura 50. a) Micrografía de campo claro de un catalizador 1.5%Pt-1.0% Fe/SiO₂.
b) Micrografía de campo oscuro del catalizador 1.5%Pt-1.0% Fe/SiO₂

En las tablas XX y XXI se presentan las asignaciones de las fases calculadas a partir de los patrones de difracción anteriores.

Tabla XX. Asignación de fases presentes en el catalizador Pt /SiO₂

d calculado (Å)	Asignación de fases(Å) y planos (hkl) reportados en tarjetas ASTM
2.29 ± 0.03	Pt, d= 2.27 (111)
1.98± 0.02	Pt, d= 1.96 (200)
1.40± 0.02	Pt, d= 1.39 (220)

Tarjeta ASTM consultada: Pt 4-0802

En la Tabla XX se observa que la indexación del patrón de difracción de la Figura 50 a) indica que se trata de una fase microcristalina, que se caracteriza por la formación de anillos y corresponde a Pt metálico. A la zona más densa, homogénea y oscura de la micrografía de campo claro se le efectuó una microdifracción, y se encontró un patrón de difracción de círculos y su indexación presentó iguales planos de difracción a los de la figura 50 a) que corresponde a la fase de Pt metálico, estos se observan brillantes en la correspondiente micrografía de campo oscuro. En la región más heterogénea de la micrografía de campo claro, se observan partículas de diversos tamaños, las cuales se ven brillantes en el campo oscuro (figura 50 b) y corresponde a la presencia de fase(s) cristalina(s).

Tabla XXI. Asignación de fases en el catalizador Pt 1.5% Fe 1.0%/SiO₂

d calculado (Å)	Asignación de fases(Å) y planos (hkl) reportados en tarjetas ASTM
3.42±0.05	FeOCl, d= 3.42 (110); FeOOH, d= 3.34? (310)
2.56±0.05	FeOCl, d= 2.53 (021); Fe(OH) ₃ , d= 2.56 (311); FeOOH, d=2.50?(211)
1.98± 0.02	Pt, d= 1.96 (200)
1.40± 0.02	Pt, d= 1.39 (220); Pt-Fe, d= 1.37(220); FeOCl, d= 1.39(032)

Tarjeta ASTM: Pt,4-0802; FeOOH, 18-639; FeOCl, 24-1005; Fe(OH)₃, 22-346

En la tabla XXI aparece la asignación de las fases presentes en el catalizador Pt 1.5%-Fe 1.0%/SiO₂ correspondiente al patrón de difracción mostrado en la figura 50 b), se presume que especies de Fe se localizan en cercanías de Pt, se observa la posible presencia de fases de FeOCl, FeOOH, Fe(OH)₃, que se forman por el contacto entre la sal precursora de hierro, FeCl₃ y el soporte. No se descarta también la formación de una aleación de PtFe.

De manera más clara se observan algunos anillos de difracción que corresponden a Pt metálico.

3.6.2. Superficie metálica, relación H/Pt y tamaño de partícula determinada por quimisorción y TEM para catalizadores Pt/SiO₂ y Fe-Pt/SiO₂. (SERIE F).

En la Tabla XXII se resumen las superficies metálicas/g metal, superficie metálica/g catalizador, relación H/Pt y tamaño de cristal metálico estimado de los resultados de quimisorción y TEM de los catalizadores Pt y Fe-Pt/SiO₂.

Tabla XXII. Superficie Metálica / g Pt, superficie metálica / g catalizador, relación H/Pt y tamaño de cristal, d, de catalizadores de Pt, y Pt-Fe soportados en SiO₂

Catalizador	S _{met} (m ² /g Pt)	S _{met} (m ² /g cat)	H/Pt _{Quim}	d _{quim} (nm)	d _{TEM} (nm)
0.5 % Pt	141.6	0.71	0.52	1.6	1.6
1.0 % Pt	123.4	1.23	0.45	1.8	1.8
1.5 % Pt	95.9	1.44	0.35	2.4	2.4
2.0 % Pt	81.4	1.63	0.30	3.0	3.1
2.5 % Pt	74.1	1.85	0.27	3.1	3.1
3.0 % Pt	65.9	1.98	0.24	3.3	3.3
0.5 % Pt -1.0% Fe	44.0	0.22	0.17	5.1	1.7
1.0 % Pt -1.0% Fe	32.9	0.33	0.12	6.8	
1.5 % Pt -1.0% Fe	24.7	0.37	0.09	9.0	2.5
2.0 % Pt -1.0% Fe	19.2	0.38	0.07	11.6	
2.5 % Pt -1.0% Fe	16.5	0.41	0.06	13.5	
3.0 % Pt -1.0% Fe	13.7	0.41	0.05	16.2	3.6

Se puede observar en la Tabla XXII que los catalizadores monometálicos tienen una alta relación H/Pt y consecuentemente presentan una gran superficie metálica/g metal. La sílice con un área superficial de 150 m²/g y el procedimiento de preparación utilizado permite

dispersar adecuadamente la fase metálica. Como era de esperar, a medida que aumenta el contenido de metal disminuye tanto la superficie metálica/g como la relación H/Pt. Esto se debe a que el precursor se deposita en sitios de anclaje relativamente débiles y al aumentar el contenido, se hace más favorable la migración de las especies metálicas durante la etapa de reducción y por tanto aumenta el tamaño de cristal de Pt. En los catalizadores monometálicos se observa valores que están de acuerdo a los observados por TEM, con un incremento en el tamaño de cristal con el contenido de Pt. En los catalizadores Pt-Fe se observa una disminución de la razón H/Pt comparada con su contraparte monometálico. Sin embargo, los tamaños de cristal metálico estimado a partir de los resultados de quimisorción son sustancialmente mayores que los observados por TEM. Esto se atribuye a un parcial recubrimiento de los cristales de Pt por especies de Fe que conlleva a una disminución en la capacidad de quimisorber H_2 . En la figura 51 a y b se presentan dos micrografías en campo claro y oscuro respectivamente de un catalizador de Pt representativo, obtenidas por TEM. En ellas se observa que el tamaño de las cristalitas es relativamente uniforme, Una mayor uniformidad inclusive, fue observada en las muestras de menor contenido de Pt.

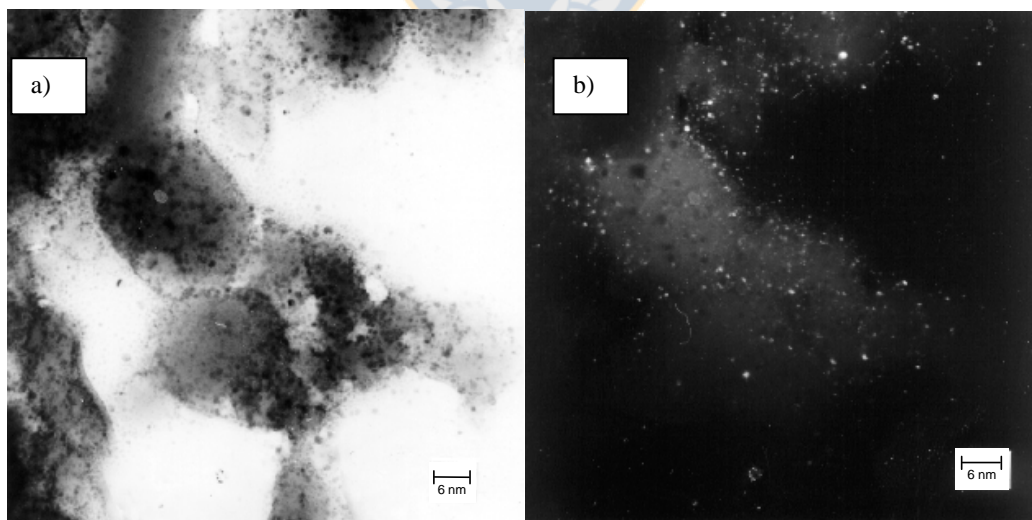


Figura 51. Micrografías a) de campo claro y b) de campo oscuro de un catalizador

3% Pt/SiO₂

En la figura 52 se observa la isoterma de adsorción de H_2 a 298 K para uno de los catalizadores de esta serie. La cantidad de H_2 adsorbido en monocapa, se obtuvo por extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma.

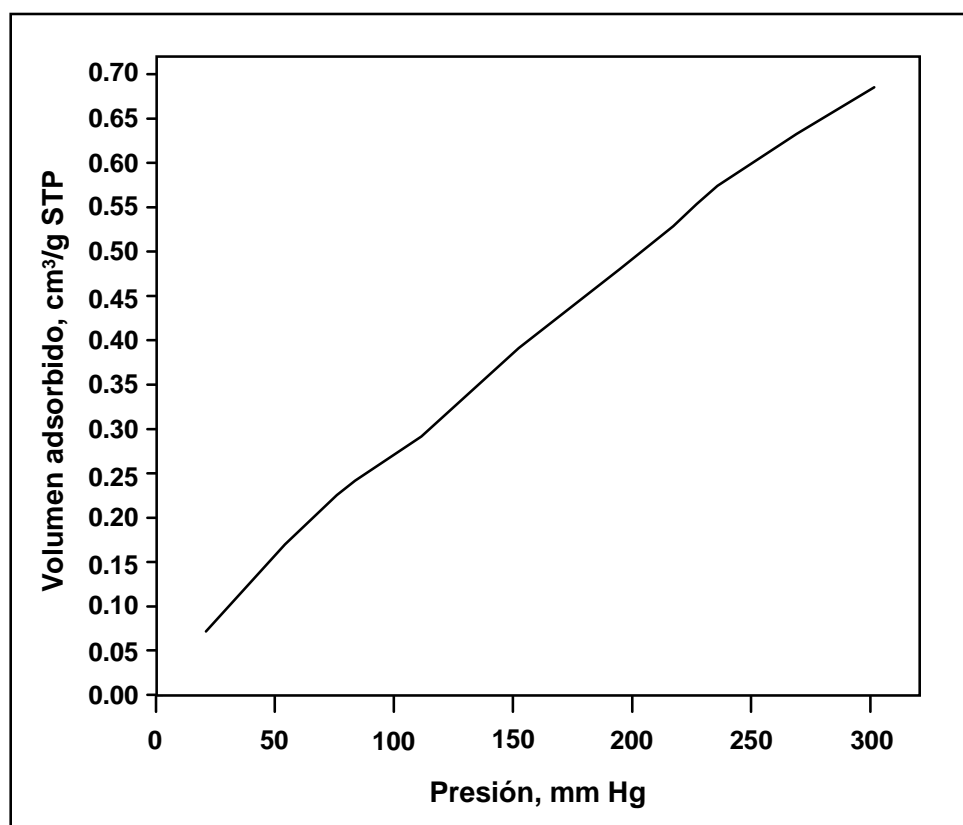


Figura 52. Isotherma de adsorción de H_2 a 298 K sobre el catalizador

0.5 Pt-1.0%Fe /SiO₂.

3.6.3.Reducción a temperatura programada (TPR) de catalizadores de Pt y Pt-Fe/SiO₂ (SERIE F).

Todos los catalizadores de Pt y Pt-Fe /SiO₂, en el mismo estado que el empleado en la reacción, fueron estudiados por TPR, es decir, tratados en hidrógeno a 363 K. Los perfiles de TPR obtenidos para todos los catalizadores monometálicos con diferente contenido de Pt/SiO₂, no presentan consumo de hidrógeno en el rango de temperaturas en

estudio del TPR, aproximadamente de 303 a 900 K, indicando que a las condiciones de temperatura de reacción (363K), el Pt se encuentra reducido.

Los perfiles de reducción para los catalizadores bimetalicos de Pt-Fe /SiO₂ en las diferentes relaciones atómicas Pt-Fe se realizaron en iguales condiciones a las indicadas. Se observó un sólo pico alrededor de 660 K correspondiente a la reducción de óxidos de hierro. Esto es indicativo que en las condiciones de reacción, el Pt se encuentra y el hierro en forma oxidada.

Una vez terminado el experimento de TPR, las muestras fueron oxidadas a 773 K y enfriadas a temperatura ambiente en flujo de gas inerte. Alcanzada esta temperatura, se sustituyó el gas por una mezcla reductora H₂/Ar y se procedió a una segunda reducción (TPR2). Este tipo de experimentos se llevó a cabo con todos los catalizadores bimetalicos. En la figura 53 se presentan los perfiles de reducción obtenidos con algunos catalizadores de Pt-Fe /SiO₂

Los perfiles de reducción presentan un pequeño pico alrededor de 480 K y un segundo pico alrededor de 660 K. Debido a que durante la oxidación de Pt se forman especies PtO_x que pueden descomponerse en Pt y PtO, es probable que la reducción de éste óxido ocurra a bajas temperaturas, por lo que el primer pico puede atribuirse a una reducción de Fe₃O₄ a Fe₂O₃. La posterior reducción de éste óxido tiene lugar alrededor de 660 K. El desplazamiento a menores temperaturas comparado con el Fe₃O₄ másico se atribuye al efecto catalítico del Pt en la reducción de éste óxido, via spillover de hidrógeno. Se observó un ligero corrimiento de este pico hacia temperaturas mayores a medida que disminuye el contenido de Fe, indicando que a medida que aumenta el tamaño de cristal metálico, éste efecto spillover es menos eficiente al aumentar la separación entre los cristalitos metálicos y la fase oxidada de hierro.

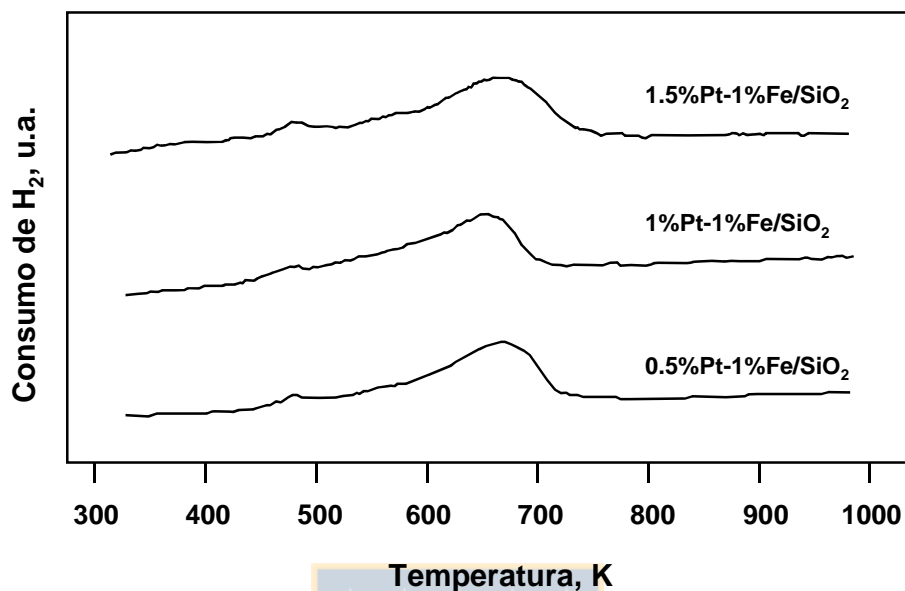


Figura 53. Perfiles de reducción obtenidos para algunos catalizadores de Pt-Fe /SiO₂

3.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de catalizadores de Pt y Pt-Fe/SiO₂ (SERIE F).

En la Tabla XXIII se resumen los valores de energía de enlace de Pt 4f, y Fe 2p_{3/2} obtenidos para los de espectros XPS.

La energía de enlace de Pt 4f_{7/2} es aproximadamente de 71.1. eV, como puede verse en la figura 54 a), que corresponde a especies de Pt⁰. Sin embargo, se presenta un ligero incremento en la energía de enlace (72.6 eV), más marcada en los catalizadores bimetalicos, lo cual sugiere la presencia de especies oxidadas. La adición de Fe presenta un espectro más complejo, como se aprecia en la figura 54 b), en donde aparecen las diferentes especies de Fe reportadas en la tabla XXIII las cuales indican diferentes estados de oxidación del Fe, incluido uno de especies de Fe⁰, aunque en muy baja proporción.

Tabla XXIII. Energías de enlace eV, de Pt 4f_{7/2} y Fe 2p_{3/2} en catalizadores Pt/SiO₂ y Pt-Fe/SiO₂

Catalizador	Pt 4f _{7/2} eV	Fe 2p _{3/2}
0.5%Pt	71.2 (90) 72.5 (10)	---
1.0%Pt	71.1	---
1.5%Pt	71.2	---
2.0%Pt	71.2	---
2.5%Pt	71.2	---
3.0%Pt	71.2	---
0.5%Pt 1.0%Fe	71.2 (80) 72.7 (20)	712.5 711.2 710.0 708.5
1.0%Pt 1.0%Fe	71.2 (85) 72.6 (15)	712.5 711.2 710.0 708.5
1.5%Pt 1.0%Fe	71.1 (90) 72.7 (10)	712.5 711.2 710.0 708.5
2.0%Pt 1.0%Fe	71.2 (85) 72.6 (15)	712.5 711.2 710.0 708.5
2.5%Pt1.0%Fe	71.1 (90) 72.7 (10)	712.5 711.2 710.0 708.5
3.0%Pt1.0%Fe	71.2 (85) 72.6 (15)	712.5 711.2 710.0 708.5

71.1 eV Pt^o, 72.7 eV Pt^{δ+}

712.5 eV óxidos de Fe hidratados; 711.2 eV FeOOH; 710.0 eV FeO+Fe₂O₃+

708.5 eV Fe^o

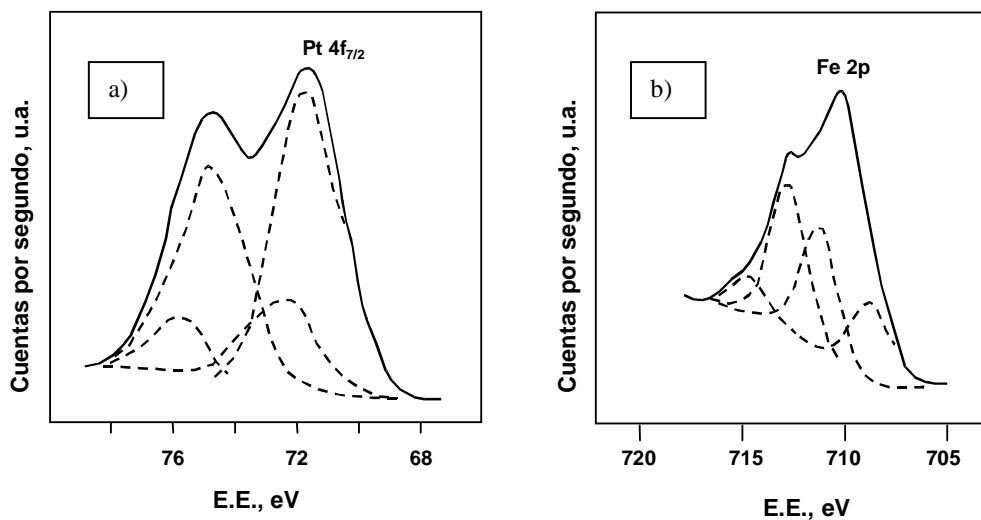


Figura 54. Espectros XPS de catalizadores Pt 1.0%/SiO₂, Fe-Pt 1.0 %/SiO₂,

(a) Nivel de Pt 4f, (b), nivel de Fe 2p.

En la tabla XXIV se presenta las razones atómicas de Pt/Si y Pt/Fe másico y superficial en los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt-Fe/SiO₂

Tabla XXIV. Razones atómicas Pt/Si y Fe/Pt másico y superficial en catalizadores Pt/SiO₂ y Pt-Fe/SiO₂

CATALIZADOR	(Pt/Si) _B 10 ³	(Pt/Si) _S 10 ³	(Fe/Pt) _S
0.5%Pt	1.55	1.70	---
1.0%Pt	3.11	3.72	---
1.5%Pt	4.68	3.98	---
2.0%Pt	6.29	4.12	---
2.5%Pt	7.89	4.75	---
3.0%Pt	9.51	5.68	---
0.5%Pt1.0%Fe	1.59	1.57	1.30
1.0%Pt1.0%Fe	3.19	3.68	1.10
1.5%Pt1.0%Fe	4.81	4.01	1.15
2.0%Pt1.0%Fe	6.44	4.16	1.25
2.5%Pt1.0%Fe	8.10	4.68	1.35
3.0%Pt1.0%Fe	9.77	5.89	1.46

Se observa que la relación Pt/Si se incrementa con el contenido de Pt. Sin embargo, este aumento es menor que el incremento de la carga total de metal. Este comportamiento se atribuye al cambio de tamaño de partícula de metal, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión y quimisorción de hidrógeno. Por otro lado, la razón Pt/Si superficial de la serie bimetalica da valores prácticamente iguales a los encontrados en los monometálicos, aunque era de esperar menores razones Pt/Si en la serie bimetalica por cubrimiento de Pt por especies de Fe. Esto sin embargo, no fue lo encontrado experimentalmente, sugiriendo que el Fe se deposita esencialmente en la interfase metal/soporte. Esto puede atribuirse a las condiciones de deposición de Fe y considerando el punto isoeléctrico de la SiO_2 es $\sim 1-2$, y el pH de la solución de Fe usada en la impregnación (pH 3).

3.6.5. Actividad catalítica de catalizadores de Pt/SiO₂ (SERIE F).

. Las reacciones catalíticas fueron llevadas a cabo en el reactor Parr a presión de H_2 de 8.27 bar, 363 K de temperatura y usando 300 mg de catalizador. Las Fig. 58 y 59 muestran la evolución del nivel de conversión con el tiempo para los catalizadores de Pt y Pt - Fe / SiO_2 .

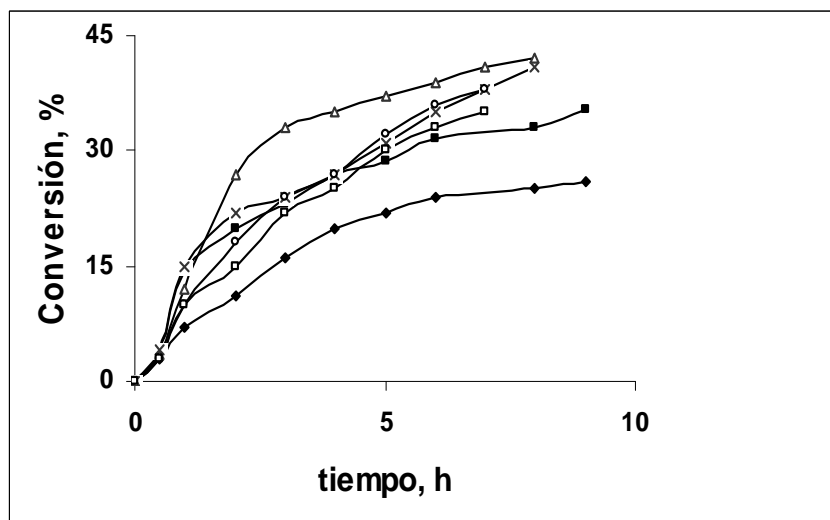


Figura 55. Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores mono metálicos de Pt/SiO₂ HT: (◆), Pt (0.5 %); (■), Pt (1.0 %); (x), Pt (1.5%); (Δ), Pt (2.0%); (o), Pt (2.5 %); (□), Pt (3.0 %)

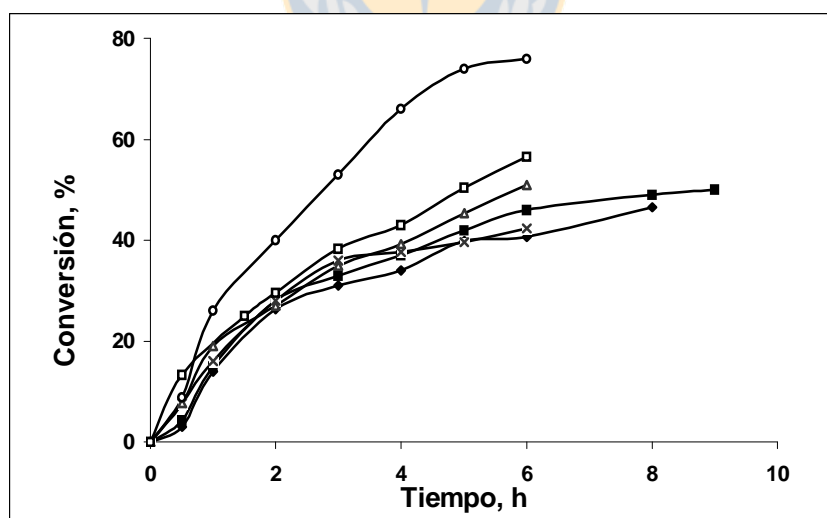


Figura 56. Evolución del nivel de conversión con el tiempo para catalizadores bi metálicos de Pt-Fe /SiO₂: (◆), Fe (7.0) /Pt; (■), Fe (3.5) / Pt; (x), Fe (2.33) / Pt; (Δ), Fe 1.75 / Pt; (o), Fe 1.40 / Pt; (□), Fe 1.16 / Pt.

Todos los catalizadores mostraron una tendencia similar, observándose una notable actividad inicial en las 2 primeras horas de reacción y luego el incremento en la conversión es menor, probablemente debido a un efecto de desactivación similar al que ocurre en los catalizadores de Ir/TiO₂.

Los resultados de evaluación catalítica a 1 hora de reacción, velocidad inicial y TOF para catalizadores monometálicos de Pt/SiO₂ son resumidos en la Tabla XXV.

En los catalizadores monometálicos se observa que en todos los catalizadores con diferente % de Pt, el grado de conversión a través del tiempo es similar, a excepción del catalizador de Pt (0.5%)/SiO₂ el cual presenta una menor actividad. Esto se puede entender teniendo presente que en todos ellos, se usó la misma masa de catalizador, ellos tenían distinta carga de metal y dispersión como se vió anteriormente. Mayores contenidos de Pt están relacionados con menores dispersiones, por lo que los cambios observados en los niveles de conversión, no son grandes. El hecho que los niveles de conversión de citral en los catalizadores de 2.5 y 3.0 %Pt sean menores a los valores observados para los catalizadores de baja carga de Pt, puede explicarse considerando que en ellos, al poseer una mayor superficie metálica, tienen también una mayor capacidad hidrogenante la cual es utilizada en continuar la hidrogenación del alcohol insaturado formado, en lugar de consumirse H₂ en la hidrogenación del C=O de nuevas moléculas de citral. Por éste motivo parece aconsejable comparar los resultados en términos de actividad por sitio, TOF. Esta actividad por sitio puede referirse a las moléculas de citral consumidas, TOF_{cit} o a las de hidrógeno TOF_{H₂} y ellas se incluyen también en la tabla XXV.

Tabla XXV. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 120 psi, expresada como conversión a 1 h, actividad inicial y TOF a 10% de conversión. Catalizadores Pt/SiO₂

CATALIZADOR	Conversión (%) t = 1h	Activ.Inic. μmoles/s g	TOF _{cit} (s ⁻¹)	TOF _{H2} (s ⁻¹)	SELECTIVIDAD	
					Geraniol +Nerol	3,7-dimetil-1-octanol
Pt 0.5 %/SiO ₂	7	0.19	0.015	0.015	100	0
Pt 1.0 %/SiO ₂	14	0.41	0.018	0.018	100	0
Pt 1.5 %/SiO ₂	15	0.43	0.016	0.016	100	0
Pt 2.0 %/SiO ₂	12	0.42	0.014	0.016	83	17
Pt 2.5 %/SiO ₂	10	0.37	0.011	0.022	0	100
Pt 3.0 %/SiO ₂	10	0.37	0.010	0.020	0	100

De los resultados obtenidos se encuentra que la velocidad de reacción no muestra dependencia con el tamaño de cristal metálico, como se espera para una reacción insensible a la estructura. Sin embargo, debido a las características de la molécula en estudio, se producen importantes modificaciones en la selectividad, al producirse la hidrogenación consecutiva del alcohol insaturado para generar el 3,7-dimetil-1-octanol. Puede además ser argumentado que el hecho de que la molécula de citral no tenga anillos voluminosos, como es el caso de la molécula de cinamaldehído, que posee un anillo aromático, permite una mayor movilidad a la molécula de citral para reaccionar fácilmente con sitios activos no específicos. Resultados que soportan esta aseveración fueron obtenidos previamente por Richard et al³⁹, en la hidrogenación de cinamaldehído y catalizadores de Pt. Encontró que la actividad y selectividad dependían fuertemente del tamaño de partícula, así grandes partículas permitían preferentemente la formación de alcohol insaturado, mientras partículas pequeñas permiten la formación de aldehído saturado. Por otro lado M. A.

Aramendía⁴³ en la hidrogenación de citral en fase líquida usando Pd al 3% soportado en la mezcla 80:20 SiO₂/AlPO₄ y sepiolita de Vallecas si bien encontró mayor TON en el catalizador soportado en sepiolita que tenía un menor tamaño de partícula, las diferencias no fueron marcadas.

El efecto estérico ocasionado por el C=C conjugado y el enlace C=C aislado fue estudiado también por Beccat el⁸³ al en la hidrogenación de esas funcionalidades, para la molécula de crotonaldehído y metilcrotonaldehído. Él encontró que la presencia del grupo metilo en lugar de un hidrógeno en el enlace conjugado C=C decreció cuatro veces la velocidad de hidrogenación del enlace C=C y se incrementó cuatro veces la velocidad de hidrogenación del grupo C=O.

Por último, Singh et⁹⁰ al. en la reacción de hidrogenación de citral usando Pt/SiO₂ con diferentes porcentajes de metal a 373 K, encontraron que a partir de *E* y *Z* citral se formaban los isómeros geraniol y nerol con selectividades del 80% a conversiones del 50% y estos no se isomerizaban para formar el aldehído citronelal, sino que continuaba la reacción hacía la formación de citronelol (ver estructuras en figura 2), indicando que el efecto estérico molecular es menor que el efecto del enlace carbonílico y del doble enlace conjugado. Adicionalmente observaron que a pesar de tratarse de un catalizador no modificado se obtenía una considerable selectividad y lo atribuyeron a la temperatura de reacción. A temperaturas menores la actividad y la selectividad fueron menores, con formación de otros productos laterales.

En cambio se observa que un aumento del contenido de Pt ocasiona una disminución de la selectividad hacia el alcohol insaturado, originando el compuesto completamente saturado. Puede explicarse por la presencia de un mayor número de sitios hidrogenantes, que facilitan la hidrogenación total de la molécula de citral.

Los resultados de evaluación catalítica a 1 hora de reacción, velocidad inicial y TOF para catalizadores bimetálicos de Fe- Pt/SiO₂ se muestran en la Tabla XXVI.

Tabla XXVI. Actividad catalítica en la hidrogenación de citral a 363 K y 120 psi, expresado como conversión a 1 h, actividad inicial y TOF a 10% de conversión.

Catalizadores FePt/SiO₂.

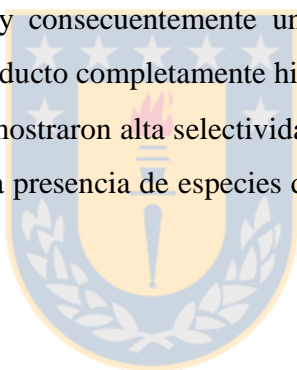
CATALIZADOR	Conversión (%) t = 1h	Activ. Inic. μmoles/s g	TOF _{cit} (s ⁻¹)	TOF _{H2} (s ⁻¹)	SELECTIVIDAD	
					Geraniol + Nerol	3,7-dimetil-1-octanol
Fe (7.0)-Pt/SiO ₂	14	0.45	0.103	0.103	100	0
Fe (3.5)-Pt/SiO ₂	15	0.48	0.075	0.075	100	0
Fe (2.33)-Pt/SiO ₂	16	0.58	0.083	0.083	100	0
Fe (1.75)-Pt/SiO ₂	19	0.61	0.085	0.107	74	26
Fe (1.40)-Pt/SiO ₂	26	0.69	0.089	0.111	75	25
Fe (1.16)-Pt/SiO ₂	18	0.98	0.127	0.149	82	18

El comportamiento es similar al observado para catalizadores monometálicos, no observándose diferencias marcadas en términos de conversión, actividad inicial y (TOF)_o. Las diferencias observadas en los TOF_{cit} y TOF_{H2} son consecuencia de la presencia de reacciones consecutivas en el caso de los catalizadores con menor contenido de Fe.

Con respecto a la selectividad hacia el alcohol insaturado se observa que a elevada relación atómica Fe/ Pt, la selectividad hacía la obtención del alcohol insaturado es total, pero esta tiende a bajar con la disminución de esta relación atómica. Puede explicarse este comportamiento por la disminución en el recubrimiento de los cristales de Pt por parte de las especies de Fe³⁺ que disminuyen el efecto de polarización del grupo carbonilo, permitiendo la presencia de mayor número de sitios hidrogenantes.

3.6.6. CONCLUSIONES

- Estudios de TEM, XPS y TPR revelan que el Pt está presente principalmente como especies de Pt⁰ mientras el Fe está presente como especies oxidadas.
- En ambas series de catalizadores, monometálica y bimetálica, la relación H/Pt decrece a medida que se incrementa la carga de Pt. La serie bimetálica muestra valores más bajos debido a cubrimiento parcial de la superficie de Pt por las especies de Fe.
- La actividad por sitio TOF en la hidrogenación de citral no cambia significativamente con el tamaño de partícula de Pt en los catalizadores monometálicos, sin embargo se producen cambios importantes en la selectividad. Así, a altas cargas de Pt, la selectividad hacia el alcohol insaturado (geraniol + nerol) decrece. Esto es atribuido a un incremento en la cantidad de sitios metálicos y consecuentemente un incremento en la capacidad de hidrogenación para generar el producto completamente hidrogenado.
- Los catalizadores Pt-Fe/SiO₂ mostraron alta selectividad hacia geraniol + nerol incluso a elevadas cargas de Pt, debido a la presencia de especies de Fe³⁺, las cuales hacen más fácil la polarización del enlace C=O.

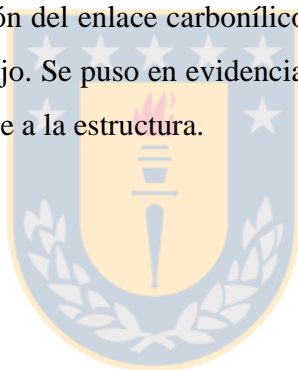


4. CONCLUSIONES FINALES

- Los catalizadores de Ir soportados en TiO_2 y reducidos a baja temperatura presentan actividades similares al soportado en un óxido inerte, SiO_2 en la hidrogenación de citral. En cambio si el catalizador metálico es reducido a alta temperatura, la actividad exhibida aumenta drásticamente. Este comportamiento se atribuye al desarrollo de fuertes interacciones metal soporte (SMSI effect).
- La adición de un promotor catiónico (Fe o Ge) conduce a un importante aumento en la actividad de los catalizadores. Este efecto se debe a la presencia de sitios de Lewis en la vecindad del centro metálico, que contribuye a la polarización del enlace carbonílico. Como consecuencia de ello, crece significativamente la actividad, manteniéndose una elevada selectividad hacia el alcohol insaturado (geraniol + nerol).
- Se encontró que en el sistema Ir-Fe/ TiO_2 , el contenido de Fe tiene un efecto importante en el comportamiento catalítico. En la serie LT, se encuentra un máximo de actividad para una razón atómica Fe/Ir = 1. En cambio, en la serie HT, la actividad decrece continuamente por la adición de Fe. Los resultados de caracterización, a través de quimisorción de H_2 permiten demostrar que ocurre un cubrimiento de los sitios de Ir por especies catiónicas de Fe. A bajos cubrimientos la existencia de sitios polarizantes adicionales favorecen la reacción. A contenidos muy elevados, se inutilizan demasiados sitios hidrogenantes y la actividad cae. En la serie HT, la adición de Fe^{3+} ocasiona la destrucción de sitios interfaciales del tipo Ir- TiO_x y por tanto al crecer el contenido de Fe, cae la actividad continuamente.
- XPS y TPR permitieron comprobar que el Ir se encuentra fundamentalmente como Ir^0 , el hierro como Fe^{3+} y el titanio como Ti^{+4} .
- Estudios cinéticos de la hidrogenación de citral, efectuados sobre catalizadores Ir/ TiO_2 mostraron que la reacción es de orden -2 respecto al citral y 1 respecto al H_2 . Se propuso un mecanismo de reacción compatible con los resultados obtenidos.
- Se encontró que la naturaleza del solvente puede afectar tanto la actividad como la selectividad de la reacción. En ausencia de *SMSI effect*, los catalizadores presentaron una

mayor actividad catalítica con el aumento de la polaridad del solvente y con la presencia de Fe^{3+} , mostrando en todos los casos una selectividad de 100% hacia el alcohol insaturado. Por el contrario, para los catalizadores Ir e Ir Fe (1/1)/ TiO_2 HT, decrece tanto la actividad como la selectividad.

- Ensayos catalíticos de un mismo catalizador en ciclos consecutivos mostraron una constante pérdida de actividad, por desactivación del catalizador. Después de 4 ciclos, la actividad era aproximadamente, 50% de la inicial.
- Estudios realizados en un sistema comparativo, Pt-Fe/ SiO_2 , permitió ampliar el conocimiento de la reacción, al poderse separar algunos efectos. Existen diferencias en actividad y selectividad al comparar los catalizadores de Ir y Pt, siendo éste último menos selectivo. El efecto de polarización del enlace carbonílico ocasionado por cationes Fe^{3+} fue también demostrado en éste trabajo. Se puso en evidencia que la reacción de hidrogenación de citral es una reacción insensible a la estructura.



5. BIBLIOGRAFIA

154

- ¹ R.A. Sheldon, *Chem. Tech.*, September, (1991), 566.
- ² P. Metivier, in "Studies in Surface Science and Catalysis", A. Corma, F.V. Melo. S. Mendioroz, J.L.G. Fierro., Eds Elsevier Science B.V., 130, (2000), 167
- ³ Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, in "Zeolite, Clay and Heteropolyacid in Organic Reactions", Weinheim (1992).
- ⁴ DP6423 (1977), US Pat. 4, 259, (1981), 533
- ⁵ K. Nomiya, S. Sasa, M. Miwa, *Chem. Lett.*, 1075, (1980).
- ⁶ Jap. Pat. 4715 and 7177, (1962).
- ⁷ K. Tanabe, in "Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties", N.Y. Academic Press (1970).
- ⁸ M.S. Seurell, *Appl. Catal.*, 34, (1987), 109.
- ⁹ W.G. Nixon, US Pat. 3, 402, (1968), 130.
- ¹⁰ A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.*, 83, (1983), 99
- ¹¹ W.F. Holderich. H. van Bekkum, *stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, (1991), 631.
- ¹² W. Kolodziejwski, V. Fornés, and A. Corma, *Solid State Nuclear Resonance*, 2, (1993), 121.
- ¹³ R. A. Sheldon, *ChemTech.*, (1991), 569.
- ¹⁴ Y. Kurusu, Y. Masuyama, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 24, (1987), 389.
- ¹⁵ J. Court, F. Janati-Idrissi, S. Vidal and P. T. Wierzchowski, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990), 379.
- ¹⁶ L. Cerventy and V. Ruzicka, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24 (1982), 503
- ¹⁷ E. Farnetti, M. Pesce, J. Kaspar, R. Spogliarich and M. Graziani, *J. Chem. Soc Chem. Comun.*, 746, (1986), 103.
- ¹⁸ P. Gallezot and R. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40, (1998), 81
- ¹⁹ D.V. Sokol'skii, A.M. Pak, M.A. Ginzburg and V.A. Zavorin, *Kinet. Catal.*, 20, (1979), 531.
- ²⁰ F. Delbecq and P. Sautet, *J. Catal.*, 164, (1996), 152.
- ²¹ S.Galvano, G. Campanelli, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.*, 64, (1991), 237.
- ²² J. Court, J. Jablonski, S. Hamar-Thibault, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 78, (1993), 155.
- ²³ M. A. Vannice and B. Sen, *J. Catal.*, 115, (1989), 65.
- ²⁴ D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir- Fendler and P. Gallezot, *Catal letter.*, 3, (1989), 53.
- ²⁵ P. Fouilloux, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41, (1988), 123.
- ²⁶ J. Barrault, M. Blanchard, A. Derouault, M. Ksibi, and M. I. Zaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 78, (1993), 203.
- ²⁷ C. G. Raab and J. A. Lercher, *J Mol. Catal.*, 75, (1992), 71.
- ²⁸ T.B.L.W. Marinelli, S. Naaburs and Ponec, *J. Catal.*, 151, (1995), 431.
- ²⁹ A. Waghroy and D.G. Blackmond, *J Phys. Chem.*, 97, (1993), 6002.
- ³⁰ E. Tronconi, C. Crisafulli, S. Galvano, A. Donato, G. Neri and R. Pietropaolo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, (1990), 1766
- ³¹ S. Galvano, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo and D. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.*, 49, (1989), 223.
- ³² P. Fouilloux, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*. M: Guisnet et al, Eds. Elsevier Sci. Publ., 123, (1980).
- ³³ M. A. Vannice and B. Sen, *J. Catal.*, 115, (1989), 65.
- ³⁴ A. Waghroy and D.G. Blackmond, *J Phys. Chem.*, 97, (1993), 6002.
- ³⁵ U. K. Singh, M.N. Sysak , M. A. Vannice, *J. Catal.*, 191, (2000), 181
- ³⁶ S. Bailey and F. King in "Fine Chemical through Heterogeneous Catalysis", R. A. Sheldon, H. Van Bekkum., Eds. Wiley-VCH., 8, (2001),352.
- ³⁷ G.C. Bond, *Platinum Metals Rev.*, 1, (1957), 87.
- ³⁸ U. K. Singh and M.A. Vannice, *J. Catal.*, 199, (2001), 73.
- ³⁹ P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, and D. Richard, *Catal. Letters.*, 5, (1990), 175.
- ⁴⁰ E. Farnetti, M. Pesce, J. Kaspar, R. Spogliarich and M. Graziani, *J. Catal.*, 102, (1986), 190.
- ⁴¹ P. Beccat, J.C. Bertolini, Y. Berthier and G. Cordier, *J. Catal.*, 161, (1996), 68.
- ⁴² M. Englisch, A. Jentys and J.A. Lercher, *J. Catal.*, 166, (1997), 25.

- ⁴³ M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano, *J. Catal.*, 172, (1997), 46.
- ⁴⁴ S. Galvano, C. Milone, A. Donato, G. Neri and R. Pietropaolo, *Catal. Letters.*, 18, (1993), 349.
- ⁴⁵ F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, 152, (1995), 217.
- ⁴⁶ C. M. Pradier, T. Birchem, Y. Berthier and G. Gordier, *Catal Letters.*, (1994), 371.
- ⁴⁷ S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 170
- ⁴⁸ A.T. Bell in "Catalyst Design. Progress And Perspectives", John Wiley and Sons USA., 103, (1989).
- ⁴⁹ M. Boudart and D. Classou, in "Kinetics Of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton University Press., 155, (1984).
- ⁵⁰ Z.G. Szabo, and Solymosi, F., *Actes. 2nd Congr. Int. Catal.*, (1961), 1627.
- ⁵¹ S.J. Tauster, Fung, S.C. and R. L. Garten., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 170
- ⁵² D. Nehring, and Dreyer, H., *Chem Tech. (Berlin)* 12, (1960), 343.
- ⁵³ B. Imelik, Naccache, C, Coudurier, G. Praliaud, H. Meriaudeau, P. Gallezot, P. Martin, G.A., and J. C Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1982), 11.
- ⁵⁴ P. Claus. *Topics in Catalysis.*, 5, (1998), 51.
- ⁵⁵ H. Yoshitake, K Asahma and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 185, (1989), 2021.
- ⁵⁶ H. Yoshitake and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 125, (1990), 227.
- ⁵⁷ P.S. Cremer, B, J, Mc Inntyre., Salmeron, Y.R. Shen and G.A. Somorjai, *Catal Letters.*, 34, (1985), 11.
- ⁵⁸ Y.R. Shen, in "The Principles of Non- Linear Optics", Eds. Wiley, New York., 1984.
- ⁵⁹ N.R. Avery, W.H. Weinberg, A.B. Anton and B.H. Toby, *Phys. Rev. Lett.*, 51, (1983), 682.
- ⁶⁰ A.B. Anton, N. R. Avery, B.H. Toby and W.H. Weinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108, (1986), 162.
- ⁶¹ C. J. Houtman and M.A. Barteau, *J. Catal.*, 130, (1991), 528.
- ⁶² N.F. Brown and M.A. Barteau, *Langmuir.*, 8, (1992), 862.
- ⁶³ M.A. Henderson, Y. Zhou and J.M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108, (1989), 1185.
- ⁶⁴ R.J. Madix, T. Yamada and S. W. Johnson, *Appl. Surf. Sci.*, 19, (1984), 13.
- ⁶⁵ R. W. Mc Cabe, C.L. DiMaggio and R.J. Madix, *J. Phys. Chem.*, 89, (1985), 854.
- ⁶⁶ F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L.G. Fierro and F. Rodriguez Reinoso, *Appl. Catal.*, A 136, (1996), 231.
- ⁶⁷ B. Coq, F. Figueras, C. Moreau, P. Moreau and Warawdekar, *Catal. Letters.*, 22, (1993), 189.
- ⁶⁸ F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *Appl. Catal.*, 148, (1996), 63.
- ⁶⁹ V. Ponc, *Appl. Catal.*, 149, (1997), 27.
- ⁷⁰ P. Reyes, M del C. Aguirre, J.L.G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti, *J. Mol. Catal.*, 184, (2002), 431.
- ⁷¹ M del C. Aguirre, P. Reyes, m. Oportus, I. Melian Cabrera, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal.*, 233, (2002), 183.
- ⁷² M del C. Aguirre, P. Reyes, J.L.G. Fierro. *J. Chem. Tech. Biotechnol. In Press* (2003).
- ⁷³ Y. Nagase, H. Hattori and K. Tanabe, *Chem. Letters.*, 16, (1983), 15
- ⁷⁴ U. Schroder and K.L. de Verdier, *J. Catal.*, 142, (1993), 490
- ⁷⁵ Coq. B. Kumbhar, P. S. Moreau, P., and F. Figueras, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 10180.
- ⁷⁶ S. Galvano, Z. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri and R. Pietropaolo, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1986), 1729.
- ⁷⁷ Z. Poltarzewski, S. Galvano, R. Pietropaolo and P. Saiti, *J. Catal.*, 102, (1986), 190.
- ⁷⁸ D. Goupil, P. Fouilloux and R. Maurel, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35, (1987), 185.
- ⁷⁹ P. Fouilloux, in "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals", M. Guisnet et al., Eds. Elsevier, *Sci. Publ.*, 123, (1988).
- ⁸⁰ Y. Nitta, Y. Hiramatsu and T. Imanaka, *J. Catal.*, 126, (1990), 235.
- ⁸¹ Y. Nitta, K. Ueno and T. Imanaka, *Appl. Catal.*, 56, (1989), 9.
- ⁸² H. Noller and W. M. Lin, *J. Catal.*, 85, (1984), 25.
- ⁸³ P. Beccat, J. C. Bertolini, Y. Gauthier, J. Massardier and P. Ruiz, *J. Catal.*, 126, (1990), 451.
- ⁸⁴ B. Coq, F. Figueras, C. Moreau, P. Moreau and M. Warawdekar, *J. Mol. Catal.*, 87, (1993), 211.
- ⁸⁵ B. Coq, P.S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau and M. Warawdekar, *J. Mol. Catal.*, 85, (1993), 215.
- ⁸⁶ B. Coq, P. S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau and F. Figueras, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 10180.

- ⁸⁷ G. Neri., L. Mercadante, A. Donato, A.M. Visco and S. Galvano, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 379.
- ⁸⁸ W. Koo-Amornpattana. and J.M. Winterbottom, *Catal. Today.*, 66 (2001), 277.
- ⁸⁹ U.K. Singh and M.A.Vannice, *J. Mol. Catal.*, 66, (2000) 233.
- ⁹⁰ U. K. Singh and M.A.Vannice, *J. Catal.*, 191,(2000), 165.
- ⁹¹ W. B. Innes in “Experimental Methods in Catalytic Research”, R.B. Anderson., Eds. Academic Press, New York, London, 84, (1968).
- ⁹² P. T. Dawson in “Experimental Methods in Catalytic Research”, R.B. Anderson., Eds. Academic Press, New York, London, vol. 2, 43, (1976).
- ⁹³ S. Brunauer, L.S Deming, W.E. Deming and E.J. Teller, *J.Am. Chem. Soc.*, 62, (1940), 1723.
- ⁹⁴ J. M. Thomas and W.J. Thomas in “Introduction to the principles of Heterogeneous Catalysis”., Eds. Academic press. Inc, 85, (1981).
- ⁹⁵ S. J. Gregg and K. S. W. Sing in “Adsorption, Surface Area and Porosity”., Eds. Academic Press, London and New York, (1967).
- ⁹⁶ J. H. De Boer, *Adv. Catal.*, 8, (1956), 18.
- ⁹⁷ Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System. *Pure Appl.Chemistry.*, 57, (1985), 603.
- ⁹⁸ “Curso internacional de Post-grado. Centros Metalicos y Centros Acidos en Catalisis Heterogenea”., Eds.Universidad de Concepción, PNUD-UNESCO, 158, (1985).
- ⁹⁹ D.C. Yates and J.H. Sinfelt. *J.Catal.*, 8, (1967), 348.
- ¹⁰⁰ C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, and L.H. Gale, *Surf. Interf. Anal.*, 3, (1981), 211.
- ¹⁰¹ P. .B. Weisz, *Z. Phys. Chem.*, 11. (1957), 1.
- ¹⁰² R.D Shanon and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, (1965), 391.
- ¹⁰³ P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal.*, A. Chem, 179, (2002), 293.
- ¹⁰⁴ P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 203, (2003), 203.
- ¹⁰⁵ D. Briggs and M.P Seah in “Practical Surface Analysis. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy”., Eds. John Wiley and Sons, (1990).
- ¹⁰⁶ P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A., General*, 248, (2003), 59.
- ¹⁰⁷ P.Reyes, M.Aguirre, I. Melián-Cabrera, M. López Granados and J.L.G. Fierro., *J. Catal.* 28(1), 229-237 (2002).
- ¹⁰⁸ B. Didillon, A. E. Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournoville, J.M. Basset, in “Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II”, M. Guisnet et al., Eds. Elsevier Sci.Pub., 137, (1991).
- ¹⁰⁹ V. K. Singh, M. A. Vannice, *J. Catal.*, 163, (2000), 233.
- ¹¹⁰ C. N. Hinshelwood in “ Kinetics of Chemical Change”., Eds. Oxford University Press, (1940).
- ¹¹¹ C. Ando, H. Kurokawa and H. Miura, *Appl. Catal. A.; General* 185 (1999) L 181.
- ¹¹² M. R. Capeletti, L. Balzano, G. De la Puente, M. Laborde and U. Sedran, *Appl. Catal. A.; General* 198, (2000), L1.
- ¹¹³ A. Waghay and D.G. Blackmond, *J. Phys. Chem.*, 97,(1993), 6002.
- ¹¹⁴ M. English, V. S. Ranade, J. A. Lercher, *Appl. Catal.*, 163, (1997), 111.