



Universidad Nacional de la Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

Trabajo de Tesis Doctoral

*"Hidrogenación selectiva de furfuraldehído en fase
líquida empleando catalizadores metálicos y
multimetálicos soportados"*

Andrea B. Merlo

Directora: Dra. Mónica L. Casella

Año: 2010

Dedico este trabajo de Tesis a mamá y a papá, esas dos personas que siempre dieron todo para que yo pueda ser y hacer y sobre todas las cosas que me enseñaron con su ejemplo lo que realmente vale en la vida... ser buena persona.

A mis hermanos, Seba y Verito, a mi cuñada y a Cata, mi sobrinita bonita que me sorprende día a día y me llena de felicidad.

Gracias familia querida por acompañarme siempre...

Andrea B. Merlo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi directora de Tesis, la Dra. Mónica Casella, por haber guiado y acompañado mi trabajo durante todo este tiempo.

Quiero agradecer, también, a la Dra. Virginia Vetere, por sus consejos, por su constante aliento, por su apoyo incondicional y por acompañarme siempre... incluso en aquellos días en los que las lágrimas no pueden contenerse y todo parece gris. Gracias amiga!!

A Cutu y a Pato, por su amistad, por su apoyo y por hacer tan divertidos los almuerzos de todos los días.

A todos mis compañeros que me brindaron un lugarcito desde el primer día que llegué y con quienes comparto y seguiré compartiendo, entre mate y mate, tanto ratitos de diversión.

A Vivi, mi amiga y casi hermana, por tantas locuras compartidas, por su constante optimismo y sobre todo por saber entenderme siempre... aún sin decir una palabra.

A Carli, Andre, Sabri, Pau, las Laus y todos mis amigos de acá y de allá, de hoy y de siempre que llenan de felicidad mi vida.

Por último, a nivel institucional, quiero agradecer a todo el personal del CINDECA, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por las becas otorgadas para la realización de este trabajo de Tesis y a la Universidad Nacional de La Plata.

RESUMEN

La tendencia a la utilización de materias primas renovables ha impulsado a los investigadores a estudiar el aprovechamiento de productos derivados de la biomasa, tendiendo a disminuir de esta manera el uso de compuestos provenientes del petróleo. A partir de estos productos químicos de origen natural se busca obtener derivados con un mayor valor agregado, siendo la catálisis heterogénea una muy buena herramienta para la obtención de los mismos en una forma más sostenible.

El furfuraldehído (furfural) es una de las sustancias química que puede ser conseguida fácilmente a partir de la biomasa, parece ser el único producto orgánico insaturado obtenido en gran volumen a partir de carbohidratos y es además un reactivo clave para la producción de compuestos no derivados del petróleo.

La familia de compuestos primarios que pueden obtenerse a partir del furfural resulta muy amplia, sin embargo el 65 por ciento de toda la producción de furfural se transforma en alcohol furfurílico. Dicho producto será centro de estudio de este trabajo de tesis dado que el mismo es posible obtenerlo a partir de la hidrogenación catalítica del aldehído α,β -insaturado mencionado.

En el desarrollo del Capítulo I se realizó un minucioso estudio bibliográfico de los aspectos relevantes que sirvieron como punto de partida para la realización del presente trabajo. Se describieron brevemente, a modo de introducción, conceptos básicos como ventajas y características de la catálisis heterogénea, tipos de catalizadores heterogéneos y su obtención (en especial para sólidos soportados), soportes, fase activa, modificadores, etc. Se detalló el uso de estos catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos, describiendo en detalle los principales aspectos a la hora de mejorar la actividad y/o selectividad de una reacción.

En el Capítulo II se describieron los aspectos fundamentales sobre el origen de la biomasa, sus derivados y las rutas que conducen a la obtención del furfural, haciendo hincapié en sus características generales y en el valor agregado de sus productos de reacción, principalmente el alcohol furfurílico.

En el Capítulo III se detallaron los métodos de preparación y caracterización de los catalizadores monometálicos soportados sobre SiO_2 y TiO_2

(M/SiO₂ (M = Pt, Ni y Rh) y Pt/TiO₂ y los sistemas bimetálicos (PtM/SiO₂ y PtSn/TiO₂ (M = Sn y Ge) utilizados en la reacción de hidrogenación de furfural.

En el Capítulo IV se analizaron los efectos del metal de base, del soporte utilizado (un óxido parcialmente reducible (TiO₂) y un soporte inerte (SiO₂)), la temperatura de reacción, las características del solvente y la posible formación de productos secundarios con el mismo. Dichos resultados nos llevaron a seleccionar las condiciones de reacción más apropiadas y a determinar el sistema monometálico que demostró ser más activo y selectivo para la reacción estudiada. El análisis se completó con el estudio de la estabilidad del mismo luego de tres ciclos de reacción.

En los Capítulos V y VI se analizó la hidrogenación del furfuraldehído empleando los diferentes catalizadores bimetálicos presentados en el Capítulo III.

En el Capítulo V la investigación se centró en los sistemas modificados con estaño (MSn_y M = Pt, Rh y Ni), con distintas relaciones atómicas y soportados sobre los sólidos mencionados en el capítulo IV, obteniéndose los mejores resultados para las relaciones atómica 0,2-0,4. Se utilizó también un precursor de Sn soluble en agua (Bu₃SnOH) con el fin de trabajar en condiciones más benignas para nuestro medio ambiente. Por último, al igual que en el capítulo IV se estudió la estabilidad de los catalizadores, analizando tanto la actividad como la selectividad de los sistemas bimetálicos que demostraron ser los más eficientes.

En el Capítulo VI se estudió el efecto del agregado de germanio (GeBu₄) sobre el catalizador monometálico Pt/SiO₂ y se los comparó con los sistemas PtSn_y/SiO₂.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I: CATALIZADORES HETEROGÉNEOS - HIDROGENACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS.	1
I-1-INTRODUCCIÓN GENERAL.	1
I-2-CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS.	2
I-2.1-Características de la especie metálica.	3
I-2.1.1-Carga metálica.	3
I-2.1.2-Propiedades del metal.	3
I-2.1.3-Efectos del tamaño de partícula y la superficie metálica.	4
I-2.2-Características del soporte.	6
I-2.2.1-Efectos de la interacción metal/soporte.	6
I-2.3-Efecto de la adición de modificadores y promotores.	8
I-3-CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS	11
I-3.1-Química Organometálica de Superficie sobre Metales (QOMS/M).	12
I-3.1.1-Preparación de catalizadores utilizando técnicas derivadas de QOMS.	12
I-3.1.2-Interacción entre los compuestos organometálicos y los soportes comunes.	16
I-3.1.3-Influencia del estado de oxidación del catalizador monometálico soportado.	17
I-3.1.4-Influencia de la temperatura sobre la cantidad de precursor fijada.	18
I-3.1.5-Características de los ligandos orgánicos.	20
I-4-HIDROGENACIÓN CATALÍTICA QUIMIOSELECTIVA.	20
I-4.1-Hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados.	21
I-5-BIBLIOGRAFÍA.	24
CAPÍTULO II: FURFURAL: OBTENCIÓN, CARACTERÍSTICAS Y PRODUCTOS DERIVADOS.	27

II-1-INTRODUCCIÓN – BIOMASA Y SUS DERIVADOS.	27
II-2-DESHIDRATACIÓN DE MONOSACÁRIDOS.	28
II-2.1-Obtención de Furfural.	29
II-2.1.1-Cómo lograr mejoras en el rendimiento y la selectividad.	30
II-3-CARACTERÍSTICAS DEL FURFURAL	31
II-3.1-Propiedades físicas del furfural.	31
II-3.2-Aplicaciones.	31
II-4-DERIVADOS DEL FURFURAL	32
II-4.1-Obtención del alcohol furfurílico.	32
II-4.1.1-En búsqueda de un buen rendimiento y una mayor selectividad.	33
II-5-CARACTERÍSTICAS Y UTILIZACIÓN DEL ALCOHOL FURFURÍLICO.	36
II-5.1-Propiedades físicas del alcohol furfurílico.	36
II-5.2-Propiedades químicas.	36
II-5.3-Aplicación industrial.	37
II-6-CONCLUSIONES.	38
II-7-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	38
CAPÍTULO III: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	40
III-1-INTRODUCCIÓN	40
III-1.1-Intercambio iónico.	41
III-1.2-Deposición fotoquímica en fase líquida	43
III-2-OBTENCIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS.	43
III-2.1-Características generales de los soportes.	43
III-2.1.1-Caracterización del SiO ₂ .	44

III-2.1.2-Pretratamiento del SiO ₂ .	44
III-2.1.3-Obtención y caracterización del TiO ₂ .	44
III-2.2-Catalizadores monometálicos soportados sobre SiO ₂ .	46
III-2.3-Catalizadores monometálicos soportados sobre TiO ₂ .	47
III-3-CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS PREPARADOS	48
III- 3.1-Determinación de la carga metálica.	48
III- 3.2-Reducción a Temperatura Programada (TPR).	48
III- 3.3-Quimisorción de H ₂ y de CO.	50
III- 3.4-Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	52
III- 4-OBTENCIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS	55
III-4.1-Reacción entre los catalizadores monometálicos soportados (M/SiO ₂ , Pt/TiO ₂) y Sn(n-C ₄ H ₉) ₄ (SnBu ₄).	55
III-4.1.1-Condiciónes experimentales utilizadas.	56
III-4.2-Reacción entre Pt/SiO ₂ y Ge(n-C ₄ H ₉) ₄ (GeBu ₄).	58
III-4.3-Reacción entre Pt/SiO ₂ y un modificador soluble en agua Bu ₃ SnOH.	59
III-4.3.1-Obtención de Bu ₃ SnOH a partir de un reactivo comercial.	59
III-4.3.2-Análisis del producto obtenido en la reacción de (Bu ₃ SnOOCCH ₃) con KOH.	61
III-5-CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS	62
III-5.1-Determinación del contenido de estaño y germanio.	63
III-5.2-Determinación del tamaño de partícula de los catalizadores Pt/Sn y Pt/Ge.	65
III-5.3-Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores Pt/SiO ₂ y PtSn/SiO ₂ .	67
III-5.4-Caracterización de los catalizadores Pt y PtSn por espectroscopia EXAFS y XANES.	70
III-5.5-Hidrogenación de cinamaldehído como test catalítico.	73
III-5.5.1-Ensayo experimental.	74
III-6-CONCLUSIONES.	81
III-7-BIBLIOGRAFÍA.	83

CAPÍTULO IV: HIDROGENACIÓN DE FURFURAL CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.	85
IV-1-INTRODUCCIÓN.	85
IV -1.1-Condiciónes experimentales.	86
IV-2-HIDROGENACIÓN CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.	88
IV -2.1-Elección del metal de base.	88
IV -2.2-Efecto de la temperatura de reacción.	91
IV-2.3-Efectos del solvente sobre la selectividad de la reacción.	93
IV-2.4-Las características del soporte y su efecto en la hidrogenación de furfural.	100
IV-3-ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR MONOMETÁLICO Pt/SiO ₂ .	102
IV-4-CONCLUSIONES.	104
IV-5-BIBLIOGRAFÍA.	105
CAPÍTULO V: EFECTO DEL AGREGADO DE ESTAÑO SOBRE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.	107
V-1-INTRODUCCIÓN.	107
V-1.1-Condiciónes experimentales.	108
V-2-HIDROGENACIÓN CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS.	109
V-2.1-Estudio del agregado de estaño sobre catalizadores soportados a base de Pt.	109
V-2.2-Influencia del metal de base en catalizadores bimetÁLicos soportados sobre SiO ₂ .	113
V-2.3-Catalizadores bimetÁLicos PtSn soportados sobre TiO ₂ : estudio de la actividad y selectividad en la hidrogenación de furfural.	116
V-2.4-Catalizadores bimetÁLicos PtSn obtenidos a partir de un precursor soluble en agua: análisis de su performance.	119

V-3-REUTILIZACIÓN DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS PtSn _y /SiO ₂ .	122
V-4-CONCLUSIONES.	125
V-5-BIBLIOGRAFÍA.	126
CAPÍTULO VI: EFECTO DEL AGREGADO DE GeBu₄ SOBRE CATALIZADORES DE Pt/SiO₂.	128
VI-1-INTRODUCCIÓN.	128
VI-1.1- Condiciones experimentales.	131
VI-2-HIDROGENACIÓN CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS PtGe.	131
VI-3-CONCLUSIONES.	134
VI-4-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	135
CONCLUSIONES FINALES	136
PERSPECTIVAS A FUTURO	140

CAPITULO I

*Catalizadores heterogéneos - Hidrogenación de
compuestos carbonílicos.*

CAPÍTULO I: CATALIZADORES HETEROGÉNEOS - HIDROGENACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS.

El diseño de un catalizador abarca todos los aspectos desde la elección de la fase activa hasta el método de formación de las partículas. Sin embargo, en muchos casos el diseño de un nuevo sólido es sólo una mejora de un catalizador industrial existente. El agregado de un promotor adecuado puede ser una de las opciones a la hora de obtener este tipo de mejoras en el rendimiento de la reacción. Estos bien podrán modificar la estructura del catalizador, y con ello su estabilidad, o mejorar las reacciones catalíticas de tal forma de aumentar la actividad y/o la selectividad de la misma [M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari; Catal. Today 77 (2003) 299].

Para el desarrollo de este capítulo se realizó un minucioso estudio bibliográfico de los aspectos relevantes que sirvieron como punto de partida para la realización de este trabajo de tesis. Se describirán brevemente, a modo de introducción, conceptos básicos como:

- ✿ Ventajas y características de la catálisis heterogénea.*
- ✿ Tipos de catalizadores heterogéneos y su obtención (en especial para sólidos soportados).*
- ✿ Características del soporte, de la fase activa, del modificador, etc. y las consideraciones a tener en cuenta al momento de elegirlos.*

Por otro lado se detallará el uso de estos catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos, prestando especial atención en aquellos aspectos que son fundamentales a la hora de mejorar la actividad y/o selectividad de una reacción.

I-1-INTRODUCCIÓN GENERAL.

Tradicionalmente, los compuestos químicos y de Química Fina han sido obtenidos mediante síntesis orgánicas no catalíticas, es decir mediante métodos estequiométricos, o aplicando catálisis homogénea. En los procesos catalíticos homogéneos, los reactivos, productos y el catalizador se encuentran en la misma fase, y estos últimos pueden ser: ácido-bases, enzimas, macromoléculas, compuestos organometálicos, etc. Sin embargo, en la mayoría de los casos, además del producto deseado, se originan entre 20 y 100 veces de residuos. Esto sumado a otros factores como, numerosos pasos de síntesis (dada la complejidad de las moléculas), escaso tiempo para el desarrollo de técnicas y altos requerimientos de pureza, hacen que las condiciones sean muy poco ecocompatibles [1].

No obstante, la aplicación de métodos catalíticos heterogéneos en la industria de compuestos químicos y en Química Fina ha ido creciendo año a año, en parte, porque la minimización de residuos tóxicos y costos de producción son cada vez más importante a la hora de obtener fármacos de alto valor y especialmente agroquímicos. En los procesos catalíticos heterogéneos en general reactivos y productos se encuentran en fase fluida (gas, líquido, gas-líquido, líquido-líquido) y el catalizador en fase sólida.

Al comparar los procesos catalíticos homogéneos con los que utilizan catalizadores sólidos, podemos concluir que estos últimos presentan las siguientes ventajas con respecto a los primeros:

✘ Los catalizadores sólidos pueden ser separados fácilmente del medio de reacción mediante operaciones físicas sencillas (decantación, filtración, etc.) y son raros los casos donde la especie catalítica se solubiliza parcialmente en el medio de reacción. En cambio en los procesos homogéneos se necesita aplicar operaciones más costosas para separar el catalizador (destilación, extracción con solvente, inmovilización del catalizador soluble, cristalización, etc.)

✘ La mayoría de los catalizadores sólidos pueden ser reutilizados (previo proceso de reactivación adecuado) en la reacción química de interés.

✘ Presentan mayor estabilidad comparados con los catalizadores homogéneos [1].

✘ El fluido de alimentación y el fluido efluente no resultan contaminados con el sólido. La contaminación en muchos casos trae serios inconvenientes, por ejemplo de corrosión.

Un catalizador heterogéneo es un material cuyas características van a depender de: (a) las cantidades relativas de los distintos componentes (especie activa, promotores, soporte), (b) la forma, (c) el volumen, (d) el volumen y la distribución de poro; (e) la superficie. Un catalizador óptimo es el que proporciona la combinación justa de propiedades (actividad, selectividad, tiempo de vida, facilidad para ser regenerado y toxicidad) a un costo razonable [2].

En general, se los puede clasificar de acuerdo con el procedimiento de preparación como: **másicos** o **soportados**. La diferencia fundamental radica en que los masivos se preparan a partir de precursores que se encuentran en una misma fase (por ejemplo acuosa o metales fundidos), dando lugar a un sólido con propiedades superficiales y globales aceptablemente homogéneas. Los catalizadores soportados son sistemas donde el sitio activo (metálico, óxido, sulfuro) se deposita sobre un soporte normalmente poroso (alúmina, sílice, titania, magnesia, zeolita, etc.).

Los catalizadores masivos responden a diferentes concepciones: metales puros, aleaciones, metales tipo Raney, coprecipitación o precipitación sucesiva, zeolitas. Las zeolitas son materiales muy importantes, no sólo como catalizadores sino también como adsorbentes.

Dado que en este trabajo de tesis se ensayarán reacciones de hidrogenación utilizando catalizadores soportados, centraremos nuestra atención en el estudio de dichos sólidos.

I-2-CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS.

Un catalizador soportado consiste en una fase activa dispersa sobre un soporte.

Es bien sabido que la forma más efectiva de reducir o eliminar la aglomeración térmica de las partículas catalíticas es fijándolas o “anclándolas” a la superficie de un soporte térmicamente estable. De esta manera se evitará la coalescencia térmica de las mismas, que conduciría a una pérdida de área superficial activa y disminuiría la eficiencia catalítica.

El grado en que las partículas metálicas se encuentren dispersas en la superficie del soporte dependerá de los siguientes factores: la carga metálica, la naturaleza del soporte y la fuerza de interacción entre el soporte y las partículas metálicas.

I-2.1- Características de la especie metálica.**I-2.1.1- Carga metálica.**

Los catalizadores que poseen una baja carga metálica generalmente están compuestos de cristalitas muy pequeños ampliamente dispersos sobre la superficie del soporte, de esta manera el metal se encuentra utilizado eficientemente, lo que resulta altamente deseable a la hora de usar materiales de elevado costo. Generalmente los catalizadores metálicos que utilizan metales preciosos tienen bajas cargas (1% o menores).

I-2.1.2- Propiedades del metal.

Como ya dijimos antes, estudiaremos catalizadores que resulten activos y selectivos en reacciones de hidrogenación, en particular en la hidrogenación de compuestos carbonílicos α,β -insaturados, donde se busca inhibir la hidrogenación del enlace C=C y/o favorecer la del grupo carbonilo.

La mayoría de los reportes encontrados en bibliografía para dichas reacciones, involucran un catalizador a base de algún metal del grupo 8, 9, 10 u 11. Algunos de estos metales de transición, aún sin ser modificados, parecen poseer cierta selectividad a los alcoholes insaturados. Tal es así que, Ir y Os son bastante selectivos (pero su costo es muy elevado), Pt, Ru y Co poseen una selectividad moderada y el Ni (aunque es el de más bajo costo) es muy poco selectivo [3]. En la Tabla I.1 podemos ver, a modo de ejemplo, el efecto del metal de base (soportado sobre carbón) en la hidrogenación de cinamaldehído. Los resultados demuestran un aumento de la selectividad al alcohol insaturado en el siguiente sentido Ir >> Pt > Ru > Rh > Pd.

Tabla I.1: Selectividades obtenidas a 25% de conversión para la hidrogenación de cinamaldehído sobre M/C [4].

Catalizador	%S al. cinámico	%S hidrocinaldehído	%S al. hidrocínámico
2,9% Ir/C	81	13	6
3,8% Pt/C	33	60	7
4,6% Ru/C	5	88	7
2,7% Rh/C	0	97	3
4,0% Pd/C	0	55	45

Cálculos teóricos realizados por Delbecq y Sautet muestran que hay una relación entre la selectividad de los metales y la expansión radial de los orbitales d [5]. Así, cuando mayor son los orbitales d del metal, mayor es la repulsión electrónica con el enlace $C=C$ y por lo tanto, menor es su probabilidad de adsorción. En los metales tomados como ejemplo, el tamaño de los orbitales d se incrementa del modo $Pd < Pt < Ir, Os$, lo que concuerda con un incremento de la selectividad de los mismos.

Además de los efectos electrónicos, que son diferentes para los distintos metales, las propiedades geométricas de las partículas metálicas pueden afectar la actividad y selectividad de hidrogenación si el tamaño de la molécula reaccionante es similar al de los cristales del metal.

Por otra parte, las propiedades electrónicas del metal activo pueden ser modificadas por la adición de un promotor. Este promotor puede ser un soporte no inerte, un segundo metal, un óxido u otro aditivo, que cambie la geometría y/o la estructura electrónica de la superficie metálica [6].

I-2.1.3-Efectos del tamaño de partícula y la superficie metálica.

Otros factores que también pueden tener influencia sobre la selectividad de los sistemas catalíticos heterogéneos son: la forma y el tamaño de las partículas metálicas, y la naturaleza de los planos cristalinos expuestos. El concepto de sensibilidad a la estructura relaciona los cambios que puede haber en la actividad y selectividad de una reacción de hidrogenación con dichos factores.

Los efectos de las características de la superficie metálica sobre la selectividad han sido ampliamente estudiados para diversas reacciones de hidrogenación, entre ellas la hidrogenación de cinamaldehído empleando catalizadores de Pt y Rh soportados sobre carbón. Los resultados encontrados indican que la selectividad al alcohol insaturado, producto generalmente buscado, se incrementa con el tamaño de partícula (por ejemplo, a 50% de conversión la selectividad aumenta de 55 a 60% para catalizadores Pt/carbón activado con tamaño de 1,3 y 8,0 nm, respectivamente), efecto que se atribuye a la dirección del grupo fenilo [4]. Giroir-Fendler y colaboradores propusieron que el grupo fenilo es repelido por la superficie metálica, impidiendo que el enlace $C=C$ se aproxime a dicha superficie (Figura I.1). De esta manera solo el grupo $C=O$ puede acceder al metal, favoreciendo su hidrogenación y la obtención del producto deseado (B). Por el contrario, el anillo no interacciona con la superficie metálica cuando el tamaño de partícula es pequeño, pudiéndose acercar tanto el enlace $C=C$ como $C=O$ (A) [7]. Sin embargo, este efecto de tamaño de partícula no se observa en la distribución de los productos de hidrogenación del citral

sobre Pt, Pd y Ru, debido a que el enlace conjugado C=C está altamente sustituido. Esto demuestra que la selectividad de una reacción no sólo depende del tamaño de partícula y/o del plano cristalino del metal, sino que las características estructurales del sustrato también deben ser tenidas en cuenta.

Los estudios cinéticos sobre catalizadores metálicos soportados realizados por Lercher y colaboradores, junto con el estudio teórico de Delbecq y Sautet y los estudios de la ciencia de superficie de Oudar y Birchem, indican que diferentes planos cristalográficos puede modificar la selectividad en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados.

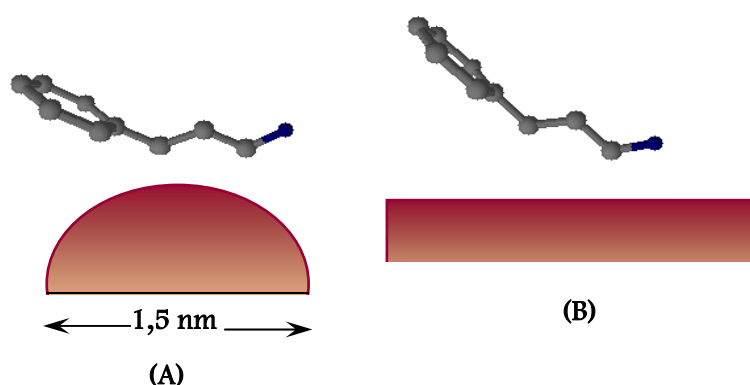


Figura I.1: Esquema de los distintos modos de adsorción de una molécula de cinamaldehído en función del tamaño de partícula metálica (Figura tomada y modificada de [4]).

Estos estudios llevados a cabo con crotonaldehído y 3-metilcrotonaldehído, mostraron que empaquetamientos compactos como el plano cristalino Pt(111) favorecen la hidrogenación del enlace C=O. Esto es debido a que la repulsión entre los grupos metilos unidos al enlace C=C impiden que este último se acerque a la superficie metálica. Por otra parte, superficies corrugadas tales como Pt (110) son más selectivas a la hidrogenación del enlace C=C. Un efecto similar se observó para la hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores de Ru soportado.

Una reacción es considera insensible a la estructura cuando para diversos planos del cristal y catalizadores con diferente tamaño de cristalitos, la actividad de la misma no varía [8].

I-2.2- Características del soporte.

En la hidrogenación de compuestos α,β -insaturados con catalizadores soportados, la influencia del soporte se atribuye a una combinación de efectos geométricos y electrónicos. Los soportes utilizados comúnmente para este tipo de reacciones son óxidos básicos (MgO) o ácidos (Al_2O_3 , SiO_2), óxidos parcialmente reducibles como el TiO_2 (con el cual se puede modificar la adsorción de H_2 en metales del grupo 8, 9 y 10, tras reducción a temperatura superior a $500\text{ }^\circ\text{C}$ [9]) y diferentes tipo de carbón (activado, grafito, etc). También suelen utilizarse para hidrogenación en fase líquida zeolitas, materiales mesoporosos y arcillas [4].

I-2.2.1- Efectos de la interacción metal/soporte.

La intensidad de estas interacciones dependerá del tamaño de las partículas metálicas. En particular, la influencia electrónica del soporte será más pronunciada con partículas metálicas pequeñas que con partículas grandes dado que hay menor cantidad de átomos metálicos sobre los que puede ejercer influencia. Contrariamente, el efecto geométrico puede ser más pronunciado sobre partículas grandes.

Las interacciones metal-soporte pueden ser débiles, moderadas o fuertes. Los óxidos metálicos no reducibles como MgO, Al_2O_3 y SiO_2 , como así también el carbón, se consideran que ejercen una interacción metal-soporte débil. Las zeolitas ejercen una interacción metal-soporte intermedia, mientras que los óxidos reducibles (TiO_2) ejercen una interacción fuerte (“strong metal-support interaction” SMSI). Para estos últimos se ha demostrado que pueden modificar la actividad y selectividad de diferentes reacciones, entre ellas la hidrogenación de compuestos carbonílicos [10].

En cuanto a los efectos electrónicos, es bien sabido que el soporte puede modificar la interacción entre los átomos de la superficie metálica y las especies reactivas adsorbidas. Esto se debe a una transferencia de carga parcial del o al soporte, con una consecuente modificación de las propiedades electrónicas del metal noble. El efecto geométrico se basa en un impedimento estérico, tal que el soporte influye en la forma que el sustrato se aproxima a la superficie de las partículas metálicas soportadas. Por otra parte, en forma indirecta puede actuar separando las partículas metálicas, por ejemplo manteniéndolas dispersas y/o reduciendo el número de sitios monometálico por formación de aleaciones bimetálicas. Un ejemplo de impedimento estérico fue evidenciado en la hidrogenación de cinamaldehído, donde se han reportado altas selectividades a 3-fenil-propenol (alcohol cinámico), para catalizadores de Pt soportados sobre zeolita Y, superando las obtenidas con Pt soportado sobre carbón activado [11].

El efecto de activación que se observa en los metales soportados sobre óxidos reducibles (SMSI), en particular para el TiO_2 , dependerá de la temperatura de reducción y se producirá principalmente a altas temperaturas. Varios autores estudiaron la conductividad eléctrica de catalizadores de Pt, Rh y Ni soportados sobre dicho óxido durante distintos tratamientos de reducción de H_2 , a baja ($200\text{ }^\circ\text{C}$) y alta ($500\text{ }^\circ\text{C}$) temperatura. Los mismos propusieron un modelo según el cual se produce una transferencia de carga deslocalizada desde el metal hacia el TiO_2 (a baja T), mientras que tras la reducción a alta temperatura se produce una transferencia localizada desde el soporte hacia el metal. Además, estos autores sugirieron que la superficie del metal se recubre con pequeñas fracciones móviles de soporte, que han sido reducidas tras el tratamiento a alta temperatura. Este modelo (efecto geométrico) explica el descenso de la capacidad para quimisorber hidrógeno por parte de los catalizadores en el estado SMSI, ya que la cantidad de átomos de Pt superficial disminuye. Sin embargo, el aumento de la selectividad y de la actividad catalítica en estos sistemas se ha atribuido a la creación de sitios especiales en la interfase metal/soporte que serían capaces de activar el enlace carbonilo mediante la interacción con el átomo de oxígeno [12].

El comportamiento de estos sistemas (reducidos a alta temperatura) se ha analizado para varias reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos (crotonaldehído, cinamalaldehído, citral, etc.), y en todos los casos la actividad específica (por átomo metálico superficial) y selectividad al enlace $\text{C}=\text{O}$ es mucho mayor que la obtenida con los mismos catalizadores, pero tratados a baja temperatura, o con catalizadores de Pt soportados sobre sílice o alúmina [13, 14,15].

En particular para la hidrogenación de crotonaldehído con catalizadores de Pt/ SiO_2 y Pt/ TiO_2 (reducido a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$) fueron reportados los siguientes resultados (Tabla I.2):

Tabla I.2: Hidrogenación de crotonaldehído con Pt/ SiO_2 y Pt/ TiO_2 [16]

Catalizador	T de red. ($^\circ\text{C}$)	TOF	% S CrOH
Pt/ SiO_2	500	0,015	8
Pt/ TiO_2	200	0,035	11
Pt/ TiO_2	500	0,23	33

La actividad y selectividad al alcohol crotilico (CrOH) se incrementa significativamente para el sistema Pt/TiO₂ sometido a alta temperatura (500 °C), atribuido a un estado especial del titanio en estos catalizadores.

La explicación que se da es la siguiente: luego de la reducción a alta temperatura especies de TiO_x “decoran” las partículas de platino e interactúan con el par de electrones libres del oxígeno del grupo C=O, disminuyendo la densidad electrónica del mismo e incrementando su reactividad. Por lo tanto, la hidrogenación selectiva tiene lugar cuando la adsorción se produce cerca de la interfase metal-TiO_x, donde el grupo carbonilo puede ser activado y reducido por el H₂ disociado en los sitios de Pt (Figura I.2).

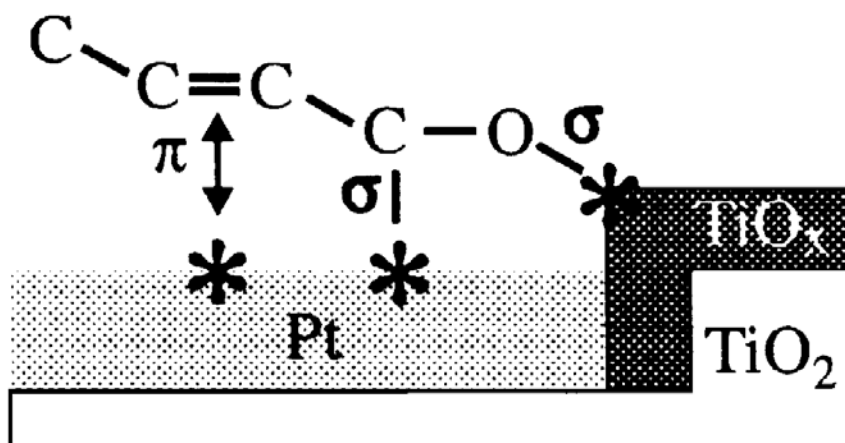


Figura I.2: Modo de adsorción propuesto para el crotonaldehído sobre el Pt/TiO₂ en estado SMSI. (Figura tomada de [16]).

I-2.3-Efecto de la adición de modificadores y promotores.

La actividad y selectividad catalítica puede verse afectada por la incorporación de modificadores en el catalizador o en la mezcla de reacción. En el primer caso el modificador es adsorbido, mientras que en el segundo este se puede disolver en la fase líquida. Los modificadores adsorbidos pueden ser sólidos ácidos, compuestos con azufre, metales alcalinos u óxidos de metales de transición. Los promotores disueltos, en general, son bases o sales inorgánicas.

En el recorrido por la bibliografía nos encontramos con un gran número de estudios donde se utilizan modificadores y promotores para mejorar la performance

de los catalizadores monometálicos en reacciones de hidrogenación. Tal es así, que nos limitaremos a citar sólo aquello que involucren sustratos (crotonaldehído, cinamalaldehído, citral, etc) o sistemas catalíticos con características semejantes a las estudiadas en este trabajo de tesis.

✖ *Modificadores adsorbidos*

En esta clase de modificadores encontramos los heteropoliácidos que han sido usados como modificadores en hidrogenaciones quimioselectivas. Ni Raney y Co Raney modificados con heteropoliácidos con estructura tipo Keggin han sido empleados en la hidrogenación de compuestos carbonílicos. Un aumento en la selectividad fue observado para la hidrogenación de furfural (en etanol y a 20 bar de presión de H₂) con catalizadores de Ni Raney modificados con Cu_{1.5}PMo₁₂, mientras que con los catalizadores de Co Raney modificados con Cu_{1.5}PMo₁₂O₄₀, se obtuvo el mismo efecto pero para la hidrogenación de cinamalaldehído (en etanol, a 10 bar de presión de H₂ y 80 °C de temperatura). En cuanto a la conversión, esta fue menor que para el catalizador monometálico [17].

El tiofeno, otro modificador que puede ser adsorbido, ha sido usado como promotor en la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Au/ZnO y Au/ZrO₂, observándose un aumento en la velocidad de formación del alcohol insaturado [18]. Sin embargo, en el caso de los catalizadores Au/SiO₂ modificados (con el mismo precursor), la velocidad disminuyó. Por lo tanto, el efecto promotor de los sulfuros depende del soporte utilizado.

Los óxidos de metales alcalinos o de metales de transición (MgO y CeO₂) han sido utilizados como promotores en la hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa y citral en fase líquida. A pesar de que el efecto promotor requiere la proximidad entre el metal activo y el óxido, el mecanismo aún no se conoce con certeza. Los catalizadores estudiados fueron: Ru-Mg y Ru-Ce soportados sobre Al₂O₃ o sobre C. Con la adición de los óxidos, la actividad de los catalizadores decrece al mismo tiempo que aumenta la selectividad al alcohol crotilico (en fase gaseosa) y al nerol y geraniol en la hidrogenación de citral en 2-propanol, con Ru-Ce/Al₂O₃, mientras que con el Ru-Ce/C, se incrementa tanto la actividad como la selectividad. La diferencia de comportamiento entre uno y otro catalizador se explica en función de la interacción del Ru con el soporte, siendo más fuerte con la alúmina que con el C. Un mecanismo de promoción posible, podría ser un aumento en la densidad electrónica del metal y la presencia de sitios ácidos de Lewis en la cercanía de las partículas metálicas [6, 19].

✦ *Promotores disueltos*

Entre los promotores solubles que han sido usados en hidrogenaciones quimioselectivas tenemos: bases inorgánicas como por ejemplo NaOH, KOH y sales como KCl, CH₃COOK, CH₃COONa, FeCl₃, KNO₃, NH₄OH. El KOH ha sido utilizado en la hidrogenación de cinamaldehído sobre Pt/grafito con tolueno/agua como solvente, mostrando una dependencia de primer orden en la velocidad inicial. La naturaleza del catión metálico es importante. La activación del doble enlace C=O aumenta con el agregado de un metal más electropositivo que el Pt (ejemplo: Li⁺>Na⁺>K⁺). Como puede verse en la Figura I.3, el cinamaldehído se adsorbe en la superficie del catalizador por medio de la donación de los electrones libres del átomo de oxígeno. Otros cationes metálicos como Fe⁺² y Co⁺² han mostrado efectos similares. Se piensa que actúan como ácidos de Lewis con el par de electrones del oxígeno [20].

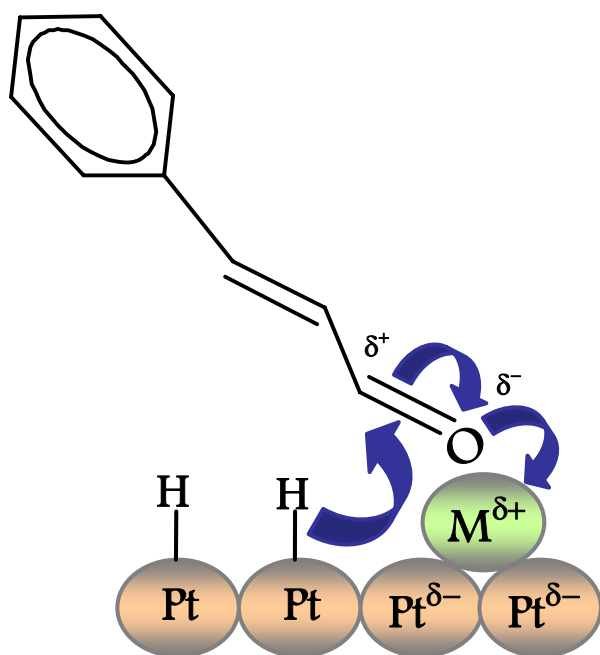


Figura I.3: Adsorción de cinamaldehído por medio de la donación de los electrones libres del átomo de oxígeno (M⁺= Li⁺, Na⁺, K⁺)
(Figura tomada y modificada de [20])

Fue estudiado, también, el efecto de sales metálicas como promotoras en la hidrogenación de cinamaldehído sobre catalizadores de Pt coloidal. En ausencia de las mismas se obtuvo una selectividad al alcohol insaturado de tan sólo 12% a un 37,5% de conversión (en etanol a 60 °C y 40 bar de presión de H₂). Cuando se agregaron sales de Zn⁺², en las mismas condiciones de reacción, la selectividad al alcohol cinámico creció a un 99,8%, pero la actividad fue tan sólo de un 13%, indicando un

envenenamiento del catalizador. Al reemplazar el Zn^{+2} por Fe^{+3} se observó un aumento en la actividad y la selectividad se mantuvo en un 98,5% [21].

Otra de las estrategias empleadas para mejorar la actividad y selectividad de un sistema catalítico, consiste en agregar un segundo metal, generando catalizadores bimetalicos como los que veremos en la sección siguiente.

I-3-CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS.

Desde su primer uso en la década del 50 los catalizadores bimetalicos soportados han sido ampliamente utilizados en la industria petroquímica, refinería y química fina. El comportamiento catalítico de estos sistemas depende de: el tamaño de las partículas metálicas, la interacción entre ellas y con el soporte, otros componentes del catalizador, etc. El segundo metal puede influenciar al primero a través de interacciones electrónicas o modificando la arquitectura del sitio activo. Muy a menudo, las interacciones entre los dos metales son complejas y en gran parte desconocidas, en consecuencia el procedimiento de preparación de los mismos influye de manera crítica en la naturaleza del sistema catalítico obtenido [22].

Las diferentes estrategias utilizadas para obtener catalizadores bimetalicos han sido clasificadas por Alexeev y Gates, que analizaron las propiedades estructurales de los distintos sistemas en función del método de preparación utilizado [23]. Las diferentes metodologías que se conocen para la obtención de catalizadores bimetalicos son:

✘ **Técnicas convencionales de impregnación o co-impregnación.** A pesar de su simplicidad, estas técnicas generalmente no logra controlar la formación de la fase bimetalica y, por tanto, rara vez son reproducibles.

✘ **Síntesis de catalizadores bimetalicos soportados utilizando clusters moleculares.** Esta técnica presenta dos desventajas importantes: complejidad operatoria y que la estequiometría del catalizador resultante depende del precursor utilizado.

✘ **“Ship - in - a - Bottle”.** Síntesis de clusters bimetalicos en zeolitas. Para este método el precursor debe ser lo suficientemente pequeño para atravesar el canal de una zeolita.

✦ **Anclaje de especies bimetálicas sobre la superficie de un óxido.** Esta técnica involucra una secuencia de reacciones superficiales dando como resultado un sistema en el cual ambos metales tienen una fuerte interacción. Una de las estrategias propuestas para obtener estos catalizadores fue desarrollada en la escuela rusa dirigida por profesor Yermakov, e implica el anclaje de un complejo de un metal noble sobre un metal soportado [24]. El procedimiento de la preparación implica varios pasos, el primero involucra la interacción de un complejo organometálico del primer compuesto (ej. $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$) con los grupos hidróxilos superficiales del soporte. El segundo componente es generalmente un metal del grupo VIII (e.g., Ni, Pd, Pt, etc.). La interacción entre los dos metales debe ser lo suficientemente fuerte como para que el complejo bimetálico se mantenga intacto después de la etapa de activación del catalizador. Aunque mediante esta técnica se obtienen sistemas estables y altamente dispersos, también se forman partículas monometálicas, producto de la interacción de la especie organometálica con el soporte. Sin embargo, alternativas que derivan de la **Química Organometálica de Superficie** han llevado a la obtención de catalizadores bimetálicos soportados altamente dispersos, donde el complejo organometálico reacciona selectivamente con una partícula o un cluster metálico soportado y no con la superficie del soporte. Estas técnicas se basan en la elección cuidadosa de dicho complejo y en el control de los parámetros de reacción [22].

I-3.1-Química Organometálica de Superficie sobre Metales (QOMS/M).

La Química Organometálica de Superficie puede ser definida como el área de la química que relaciona la química organometálica y la ciencia de superficie [25]. En 1984, Travers [26] y Margitfalvi [27] describieron simultáneamente la aplicación de QOMS para la preparación de catalizadores bimetálicos.

La aplicación de esta técnica no sólo permite preparar catalizadores que posean aleaciones bimetálicas de una composición determinada, sino que también es posible localizar adátomos o fragmentos orgánicos en la superficie de las partículas del metal de transición, mejorando de esta manera la actividad y/o selectividad de los sistemas catalíticos monometálicos, en muchas reacciones de interés [28,29].

I-3.1.1- Preparación de catalizadores utilizando técnicas derivadas de QOMS.

La utilización de estas técnicas permite controlar las distintas etapas de preparación de los catalizadores, dando lugar a sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance catalítica. Estas técnicas consisten en la

reacción entre un metal de transición, M (M = Pt, Rh, Ni, Pd, Ru), soportado (SiO₂ o Al₂O₃) y un compuesto organometálico M'R_n (M' = Sn, Ge, Pb, Sb; R = -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉ y n = 3, 4) en atmósfera de H₂. Con respecto a esto, hay distintos aspectos operativos que deben ser tenidos en cuenta (temperatura, naturaleza del soporte, estado físico del compuesto organometálico y del precursor monometálico), ya que de ellos van a depender los productos de reacción [30].

De la interacción de los compuestos organometálicos con el metal soportado, es posible obtener cuatro tipos de materiales diferentes:

✘ **Sistemas con fragmentos organometálicos remanentes sobre la superficie**, en los cuales, teóricamente, es posible controlar (a nivel atómico y molecular) la esfera de coordinación del átomo metálico activo, con los fragmentos organometálicos. Mediante cambios en las propiedades estéricas y electrónicas de estos fragmentos, ha sido posible modificar la quimio-estereo- y/o regio-selectividad de una gran variedad de reacciones catalizadas por superficies metálicas.

✘ **Sistemas en los que el compuesto organometálico ha perdido todos sus ligandos y está presente en la superficie metálica como una clase de “adátomo”**.

✘ **Sistemas en los que el compuesto organometálico se descompone completamente en adátomos, que luego se incorporan térmicamente a las partículas formando aleaciones**. En estos sistemas bimetálicos, el átomo del metal de transición catalíticamente “activo” (Pt, Rh, Ni, etc.) es rodeado por átomos del metal catalíticamente “inactivo” (Sn, Ge, etc.) dificultando la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias. No obstante, el grado de control de la “esfera de coordinación” del átomo de metal “activo” en una aleación está limitada por la composición de la misma y la naturaleza del llamado metal “inactivo”. Además, la presencia del metal “inactivo” modifica las propiedades electrónicas del metal “activo” y en consecuencia su comportamiento catalítico.

✘ **Sistemas en los que por lo menos dos de las situaciones previamente mencionadas coexisten** [31, 32].

En la mayoría de los trabajos reportados en bibliografía el complejo organometálico utilizado es del tipo tetralquil estaño (en especial SnBu_4), ya que este metal conduce a los sistemas catalíticos más eficientes. Los estudios realizados tanto para el metal soportado como para el soporte sólo, permitieron comprender mejor la reacción que tiene lugar entre el promotor mencionado y el metal de base.

Dicha reacción puede ser descripta como una sucesión de pasos [33]:

1)- Inicialmente el complejo de Sn se fisiorbe sobre la superficie del soporte (este hecho fue evidenciado por espectroscopia infrarroja), pero luego migra hacia la superficie del metal activo (Pt) y reacciona con desprendimiento del alcano correspondiente (en este caso butano). Esta reacción puede ser entendida de la siguiente manera: en el primer paso hay una interacción directa del átomo de estaño con la superficie del metal, formando un intermediario pentacoordinado (esto fue evidenciado mediante el estudio de complejos heterolépticos de Sn), que luego evoluciona a un complejo tetracoordinado y butano, por reacción con el hidrógeno adsorbido sobre el metal de base (Figura I.4) [34, 35].

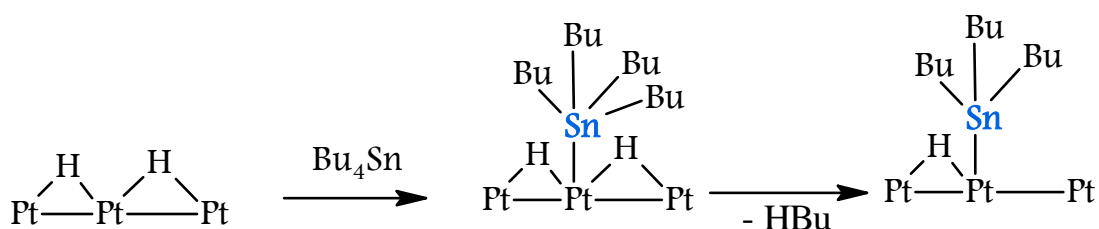


Figura I.4 (Tomada de [35]).

Dado que la hidrogenólisis del complejo de Sn ocurre a temperatura moderada (50 °C), no se observa reacción entre los grupos hidroxilos del soporte y dicho complejo.

2)- Dependiendo del metal de base y de la cantidad de precursor organometálico utilizado, el complejo superficial de Sn puede mantenerse estable o sufrir hidrogenólisis (con liberación de alcano), para dar compuestos de diferente composición $[(\text{M}_s)\text{SnBu}_3]$, $[(\text{M}_s)_2\text{SnBu}_2]$, $[(\text{M}_s)_3\text{SnBu}]$ e incluso adátomos de estaño $[(\text{M}_s)_4\text{Sn}]$. Todas las especies fueron identificadas mediante ensayos de EXAFS, para varios metales y distintos contenidos de estaño. La especie $[(\text{M}_s)\text{SnBu}_3]$ ha sido

obtenida por reacción del SnBu_4 con catalizadores de Ni/ SiO_2 [31], la $[(\text{M}_s)_2\text{SnBu}_2]$ por reacción con catalizadores de Rh soportados sobre SiO_2 [36], la tricoordinada $[(\text{M}_s)_3\text{SnBu}]$ y los adátomos con Pt [37].

3)- Por calentamiento a alta temperatura (500 °C) los adátomos de Sn migran dentro de las partículas metálicas, originando la formación de aleaciones superficiales, con propiedades catalíticas muy diferentes al metal de partida (Pt).

En la Figura I.5 se muestra una de las posibles secuencias de reacción:

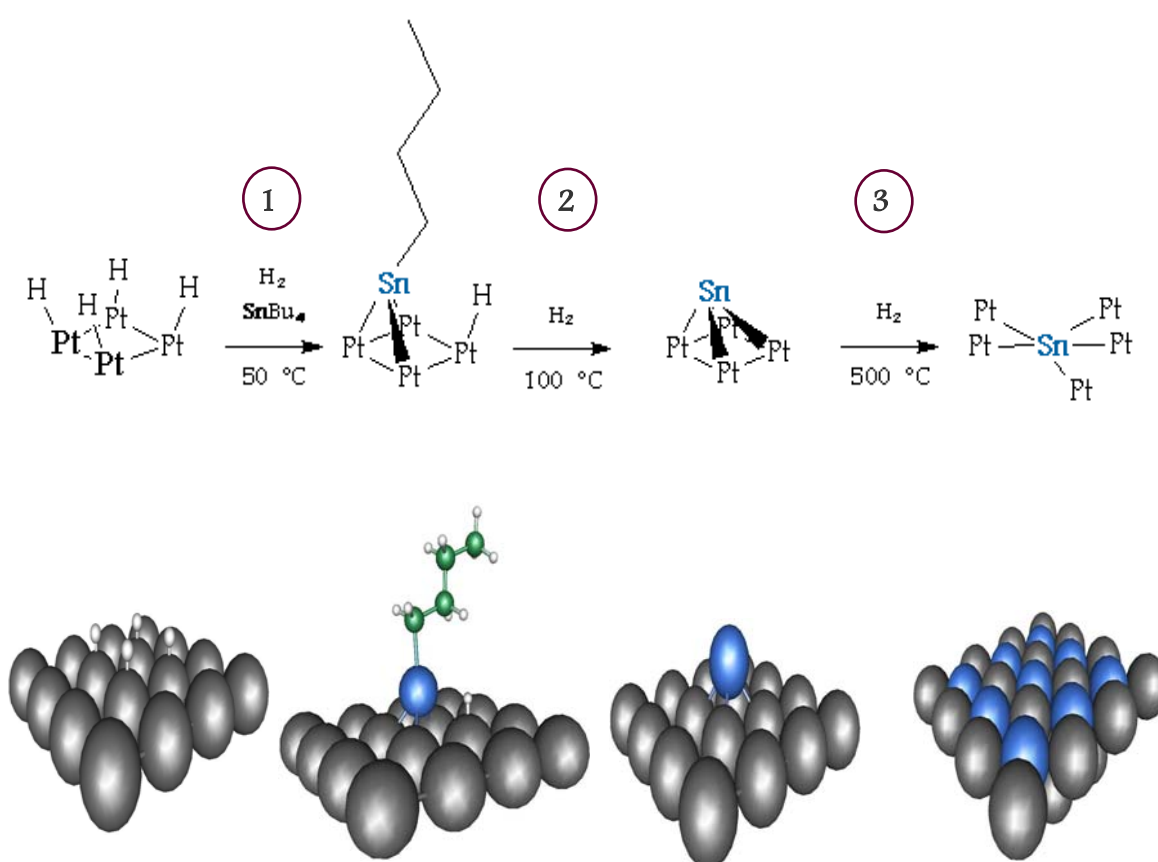


Figura I.5: Esquema representativo de las etapas involucradas en la reacción de un complejo organometálico (SnBu_4) con un metal de transición soportado (Pt) (Figura tomada y modificada de [33]).

Hasta aquí hemos detallado las etapas que han sido propuestas para interpretar un poco mejor la reacción entre un compuesto organometálico y un catalizador monometálico soportado (en particular para Pt/SiO₂ con SnBu₄ que ha dado muy buenos resultados), pero como dijimos al principio, hay distintos aspectos operativos que deben ser estudiados, (interacción con el soporte, estado físico del compuesto organometálico y del precursor monometálico, temperatura de reacción) ya que de ellos dependerá el producto de esta reacción. En nuestro caso pondremos principal atención en aquellos sistemas donde no se observa resto orgánicos (bimetálicos), ya que los catalizadores que se ensayarán en este trabajo de tesis serán del tipo MM'/soportados (bimetálicos).

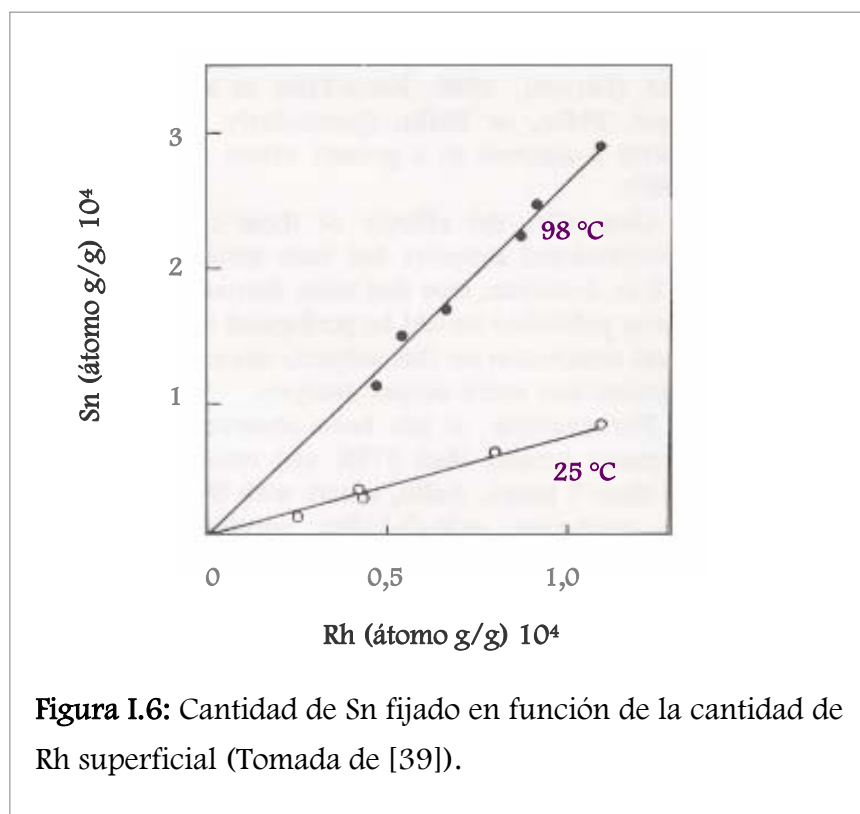
I-3.1.2-Interacción entre los compuestos organometálicos y los soportes comunes.

Este factor está directamente relacionado con la selectividad de la reacción.

Compuestos como el SnBu₄ y el GeBu₄ han mostrado una débil interacción con soportes como la α , γ -alúmina y sílica, en un rango de temperatura entre 50 y 100 °C. Para catalizadores de Rh soportados sobre SiO₂ y Al₂O₃, sólo se detectó interacción entre el SnBu₄ y el soporte después de 15 horas de reacción a una temperatura de 90 °C y con una relación Sn/Rh_s por encima de la unidad. La interacción fue evidenciada por la formación de complejos superficiales de la forma $\equiv\text{M}-\text{O}-\text{SnBu}_3$ (M = Si o Al) [38].

Por otro lado, para el PbBu₄ o SbBu₄ (particularmente este último) se ha observado una fuerte interacción con la α -alúmina [30].

La dependencia lineal entre la cantidad de precursor fijada (SnBu₄) y la concentración disponible del metal de transición (Rh/SiO₂) (Figura I.6), para 25 y 98 °C, muestran claramente la elevada selectividad del modificador por el metal soportado, confirmándose que existe una muy pequeña o casi nula interacción de dicho precursor con el soporte (SiO₂).



I-3.1.3-Influencia del estado de oxidación del catalizador monometálico soportado.

El estado de oxidación del precursor monometálico es otro de los aspectos a considerar a la hora de preparar los catalizadores bimetálicos. Puede encontrárselo de dos formas: en estado oxidado (MO_x/S) que es de la manera que se lo encuentra luego de las etapas de impregnación, secado y calcinación, o en estado reducido ($M-H/S$), obtenido por la reducción en H_2 del catalizador “oxidado”. En bibliografía encontramos numerosos ensayos realizados con el fin de analizar este efecto, entre los ejemplos podemos citar los de Rh/SiO_2 y Ni/SiO_2 con $SnBu_4$ o los de $Pd/\alpha-Al_2O_3$ con $SnBu_4$, $GeBu_4$, $PbBu_4$ y $SbBu_4$, de los cuales se concluye que de la reacción entre los precursores organometálicos y el metal de transición soportado, en estado oxidado o reducido, se obtiene generalmente la misma relación M'/M_s , ya sea en atmósfera reductora o inerte.

Por lo tanto, la reacción puede ocurrir entre el complejo organometálico y el metal soportado en cualquiera de estos tres estados:

✘ *Reducido y cubierto con hidrógeno.* Para estas muestras, los átomos del metal de base se reducen completamente bajo corriente de H_2 a alta temperatura y luego se enfría en la misma atmósfera reductora. Los átomos superficiales, cubiertos por los

átomos de hidrógeno quimisorbidos, son representados por M_s-H_x , donde la estequiometría de adsorción del hidrógeno (el valor de x) depende de la naturaleza del metal, de la temperatura de reducción y de la presión de dicho gas. En química organometálica de superficie sobre metales se prefiere esta situación, porque el hidrógeno adsorbido puede acceder más fácilmente al enlace del compuesto organometálico.

✘ *Partículas reducidas y desorbidas.* Aquí, los átomos del metal soportado se reducen completamente bajo corriente de H_2 y después se evacúan, todo a alta temperatura.

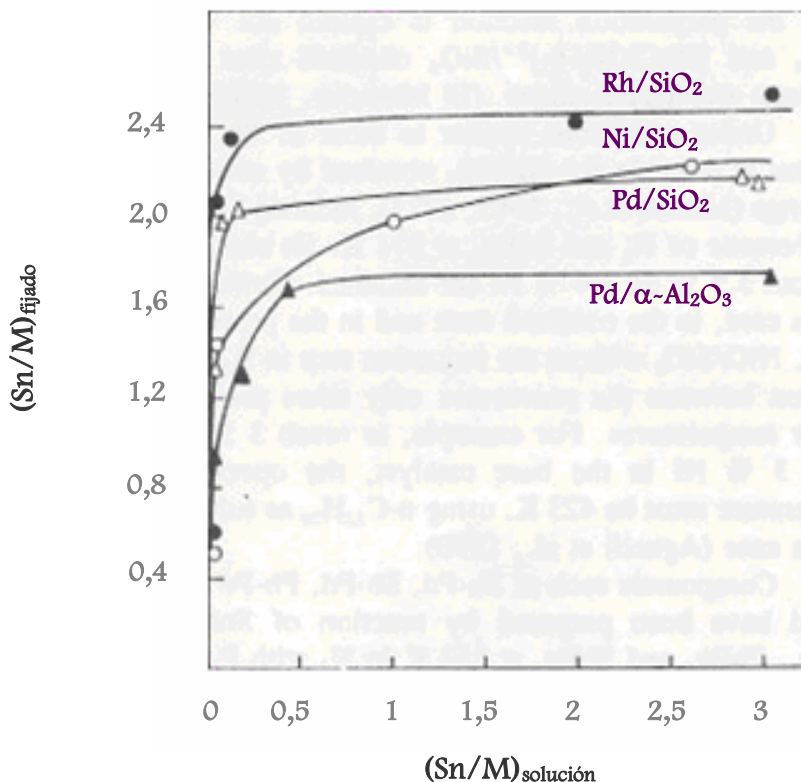
✘ *Partículas oxidadas.* Este estado se puede obtener por el tratamiento con oxígeno (o aire) de las partículas reducidas y desorbidas. Dependiendo de la naturaleza del metal y de la temperatura del tratamiento, pueden ser oxidados la totalidad (superficie y bulk) de los átomos o sólo los superficiales. En este último caso la velocidad de reacción (con el precursor) es más lenta o requiere de temperaturas más elevadas [40].

Por último, otro efecto a tener en cuenta, en lo que al metal de base se refiere, es la dispersión de dicha fase. Los estudios indican que cuando mayor es la dispersión del catalizador monometálico, mayor es también la cantidad de precursor que se fija.

I-3.1.4-Influencia de la temperatura sobre la cantidad de precursor fijada.

Varios estudios realizados para un rango de temperatura entre 90 y 98 °C, mostraron que la reacción entre el metal de transición soportado (ya sea en estado oxidado o reducido) con un modificador organometálico (ej. $SnBu_4$) en un solvente orgánico, ocurre hasta un valor de saturación de 1,8 a 2,4 átomos de Sn por átomo superficial del metal soportado (Ver Figura I.7). Todo el $SnBu_4$ de la solución reacciona hasta un valor de saturación, quedando un exceso que puede ser eliminado fácilmente por lavado con un solvente orgánico (benceno, n-heptano) [30 y ref. allí citadas].

Figura I.7: Isotermas de adsorción para el SnBu₄ con distintos metales soportados [41].



Para los modificadores GeBu₄ y PbBu₄ con Pd/α-alúmina, se obtuvieron relaciones de aproximadamente 1,5 átomos de modificador por átomo de Pd superficial [41, 42].

Como puede verse en los ejemplos citados, la relación (M'/M_s) fijado depende de la concentración de precursor organometálico utilizada, sin embargo se llega a un valor de saturación por encima del cual dicha relación se mantiene constante. No obstante, hay otra variable que debe ser tomada en cuenta, la temperatura. Esta variable operatoria tiene una gran influencia sobre la cantidad de modificador depositado.

Ensayos realizados con catalizadores de Rh/SiO₂ y SnBu₄, demostraron que el contenido máximo de estaño fijado aumenta a media que se incrementa la temperatura (Tabla I.3). Sin embargo, debe ser considerado que con el aumento de T se incrementa, también, la posibilidad de una disminución de selectividad en la formación del enlace metal-metal [43].

Tabla I.3: Valores de saturación de Sn en función de la temperatura para Rh/SiO₂.

T (°C)	25	80	90	98	250
Sn/Rh_s	0,8	1,3	1,4	2,2	2,7

I-3.1.5- Características de los ligandos orgánicos.

La naturaleza del grupo orgánico, R, no ha demostrado tener gran influencia sobre la cantidad de M' fijado para catalizadores a base de Rh. Al menos esto es lo que pudo verse, Tabla I.4, para compuestos organometálicos de Sn, tales como SnMe₄, SnEt₄ o SnBu₄ [44]. En el último ejemplo, cuando R es un grupo fenilo, la cantidad de Sn depositado se duplica. Esto puede deberse a la interacción de dicho grupo con el soporte, ya que el fenilo parece tener una gran afinidad por los –OH del mismo.

Tabla I.4: Efecto del grupo R sobre el Sn depositado en catalizadores de Rh/SiO₂, luego de 3 horas de reacción a 67 °C.

R	(Sn/Rh_s)_{solución}	(Sn/Rh_s)_{fijado}
CH₃	2	0,93
CH₃CH₂	2	0,96
C₄H₉	2	1,01
C₆H₅	2	2,01

I-4-HIDROGENACIÓN CATALÍTICA QUIMIOSELECTIVA.

La obtención de un gran número de compuestos pertenecientes al campo de la Química Fina, involucran reacciones de hidrogenación en uno o varios de los pasos de síntesis. En general no existen grandes complicaciones en la hidrogenación de compuestos monofuncionales, ni tampoco en la hidrogenación de moléculas que contengan dos grupos reducibles de reactividad marcadamente diferente, sin embargo, cuando se desea hidrogenar selectivamente un compuesto cuyas moléculas contienen dos o más grupos de reactividad comparable el proceso se hace mucho más complejo. Un claro ejemplo de este caso son las reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados.

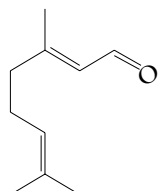
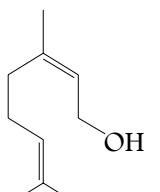
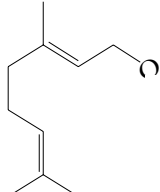
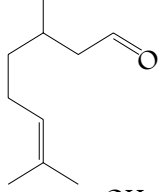
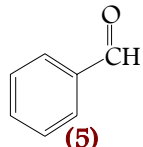
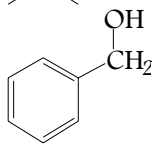
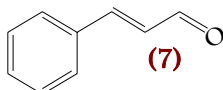
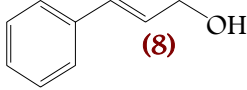
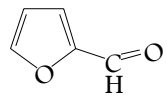
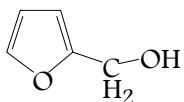
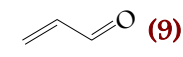
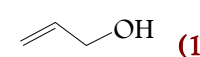
I-4.1-Hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados.

La hidrogenación quimioselectiva del enlace carbonilo en aldehídos y cetonas α,β -insaturados, a los correspondientes alcoholes insaturados, resulta ser una reacción de relevante importancia para la obtención de varios químicos finos utilizados en las industrias farmacéutica y de perfumería, o para ser empleados como intermediarios en síntesis orgánicas [45]. Sin embargo, desde un punto de vista termodinámico la reducción del doble enlace C=C se encuentra favorecida frente a la hidrogenación del grupo C=O [6, 46]. Es por esto que el diseño de catalizadores heterogéneos que sean activos y selectivos, no resulta una tarea sencilla y, como hemos visto en el desarrollo de este capítulo, son varios los factores (tamaño de la partícula metálica, precursor empleado, naturaleza del soporte, presencia de promotores, etc) que deben ser tenidos en cuenta al momento de su preparación. No obstante, hay un aspecto que aún no hemos considerado, la estructura del reactivo, y que puede afectar significativamente la selectividad hacia el producto deseado.

La ramificación en las cercanías del doble enlace etilénico favorece la selectividad a los alcoholes insaturados, lo que significa que la misma disminuye en el siguiente orden: cinamaldehído > 3-metilcrotonaldehído > crotonaldehído > acroleína [47]. Hay varias razones que pueden afectar la selectividad del producto para los distintos sustratos: efectos electrónicos e inductivos del reactivo, el modo en que el reactivo se adsorbe sobre la superficie del catalizador y las restricciones geométricas de la superficie metálica. El modo en que la molécula de reactivo se adsorbe puede variar también con cambios en la concentración inicial del mismo [48].

En la Tabla I.5 se muestra claramente como se ve afectada la distribución de productos de reacción, tanto por la estructura del sustrato como por el sistema catalítico empleado.

Tabla I.5: Máxima selectividad a los productos deseados para la hidrogenación de aldehídos lineales y aromáticos (tomada de [6]).

Reactivo	Producto	Catalizador	Selec. %	Conv. %
 <p>(1)</p>	 <p>(2)</p>	Ir/TiO ₂	100	37
		Pt/TiO ₂	100	30
		Ru/C, MgO, CeO ₂	100	98
		Ni/Al ₂ O ₃	94	100
	 <p>(3)</p>	PtSn/MgO	98	100
		Au/Fe ₂ O ₃	97	90
	 <p>(4)</p>	Pd/fibras polim.	88	95
		Pd/SiO ₂	69	5
 <p>(5)</p>	 <p>(6)</p>	Cu/SiO ₂	83	68
 <p>(7)</p>	 <p>(8)</p>	CoRaney/ α -Al ₂ O ₃	83	30
 <p>(9)</p>	 <p>(10)</p>	MoCoB	≈100	100
		CuPMo/NiRaney	98	98
		Cu/MgO	98	98
 <p>(11)</p>	 <p>(12)</p>	Au/ZrO ₂	37	5
		Pt/ZnO	80 90	<20 7

La reducción de citral (1) en fase líquida ha sido estudiada para diferentes catalizadores. Los productos de hidrogenación pueden ser: los alcoholes insaturados nerol (2) y geraniol (3) o el alcohol saturado citronelo (que no se observa en la tabla) así como el aldehído insaturado citronelal (4). Para los catalizadores Au/Fe₂O₃, CeO₂, Pt-Sn/MgO, Ir/TiO₂, Pt/TiO₂ podemos ver que la selectividades obtenida para

(2) y (3) son elevadas. En los dos últimos catalizadores, el soporte parcialmente reducible (TiO_2) cumple un rol muy importante (*efecto del soporte*). Por su parte, el catalizador bimetálico Ir-Ge/ TiO_2 , se muestra tanto activo como selectivo. Su actividad es atribuida a la presencia de especies iónicas de Ge. El tercer producto deseado (citronelo) se puede obtener con catalizadores de Ni/ Al_2O_3 , con una selectividad del 95%, en etanol y a 70 °C. El tratamiento previo en etanol de dicho catalizador es un factor importante para alcanzar altas selectividades. El citronelal, un aldehído parcialmente insaturado, que se utiliza como intermedio para la producción de fragancias, se puede sintetizar con catalizadores de Pd/fibras polim. y Pd/ SiO_2 . En general, el Pd es el metal elegido para hidrogenar aldehídos insaturados alifáticos, como el citral, obteniéndose preferentemente el aldehído parcialmente saturado.

Para la hidrogenación de benzaldehído (5) resultan selectivos el Pd/polímero y Cu/ SiO_2 , dando respectivamente un 95 y 83% de alcohol bencílico (6). Ha sido observado, también, que la velocidad de hidrogenación del 2-metilbenzaldehído es menor debido a un efecto del tipo electrónico. En el benzaldehído el grupo carbonilo es deficiente de electrones haciéndolo susceptible a la reducción, mientras que en el otro reactivo, 2-metilbenzaldehído, el grupo metilo dona densidad electrónica al anillo, retardando la reducción. *Este es un claro ejemplo de como influye la estructura del sustrato.*

Para el cinamaldehído (7), catalizadores de cobalto Raney permitieron obtener el alcohol cinámico (8) con un 83% de selectividad. En (7) el grupo fenilo, que se conjuga con el doble enlace etilénico, crea un *efecto electrónico dentro de la molécula*. Por otro lado, para el catalizador bimetálico 5%Ru-5%Sn/ SiO_2 en propanol, se alcanzó una selectividad del 85%, lo que fue atribuido a un *efecto promotor del Sn*.

La velocidad de hidrogenación del benzaldehído es más alta que para el butiraldehído (11) o la butanona sobre catalizadores de Pt/ SiO_2 . Este comportamiento es interpretado como un efecto inductivo del grupo fenilo que disminuye la interacción del grupo carbonilo en la superficie de metal. Contrariamente, para moléculas como el furfural que no poseen grupo fenilo, no es sencillo obtener el alcohol insaturado con catalizadores de Pt soportados sobre Al_2O_3 .

Dado que el principal interés de este trabajo está centrado en la hidrogenación del furfuraldehído, consideramos que el estudio bibliográfico de dicho compuesto merece un capítulo aparte.

I-5- BIBLIOGRAFÍA.

- [1]-H-U. Blazer, M. Studer; Appl. Catal. A: General 189 (1999) 191.
- [2]-M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari; Catal. Today 77 (2003) 299.
- [3]-P.N. Raylander, Catalytic hydrogenation in Organic Sintesis, Academia Press New York (1979).
- [4]-P. Gallezot, D. Richard; Catal. Rev Sci. Eng. 40 (1998) 81.
- [5]-F. Delbecq, P. Sautet; J. Catal. 152 (1995) 217.
- [6]-P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin; Appl. Catal. A: General 292 (2005) 1.
- [7]-A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot; Catal. Lett. 5 (1990) 175.
- [8]-U. K. Singh, M. A. Vannice; Appl. Catal. A: Gen. 213 (2001) 1.
- [9]-S. J. Tauster, S. C. Fung; J. Catal. 56 (1978) 29.
- [10]-N. M. Bertero; Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2007).
- [11]-G. Neri, G. Rizzo, L. De Luca, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo; Appl. Catal. A: Gen. 356 (2009) 113 y referencias allí citadas.
- [12]-G.L. Haller, D.E. Resasco; Adv. Catal. 36 (1989) 173. A. Vannice J. Mol. Catal. 59 (1990) 165.
- [13]-P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak; Appl. Catal. A: Gen. 165 (1997) 429.
- [14]-A.B. da Silva, E. Jordão, M.J. Mendes, P. Fouilloux; Appl. Catal. A: Gen. 148 (1997) 253.
- [15]-U.K. Singh, M.A. Vannice; J. Mol. Catal. A: Chem. 163 (2000) 233.
- [16]-M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher; J. Catal. 166 (1997) 25.
- [17]-B. Liu, L. Lu, T. Cai, K. Iwatani; Appl. Catal. A 180 (1999) 105.
- [18]-J.E. Bailie, G.J. Hutchings, Chem. Commun. (1999) 2151.
- [19]-B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz; Appl. Catal. A: General 205 (2001) 227.
- [20]-W. Koo-amornpattana, J.M. Winterbottom; Catal. Today 66 (2001) 277.
- [21]-W. Yu, H. Liu, M. Liu, Q. Tao; J. Mol. Catal. A: Chem. 138 (1999) 273.
- [22]-J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo; Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim (2009) p. 241 y referencias allí citadas.
- [23]- O.S. Alexeev , B.C. Gates; Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 1571.
- [24]-Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov, V.A. Zakharov; Catalysis By Supported Complexes, (1981) Elsevier, Ámsterdam.
- [25]-J.M. Basset, A. Choplin; J. Mol. Catal. 21 (1983) 95.

- [26]-C. Travers, J.P. Bournonville, G. Martino; In Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Germany (1984), p. 891.
- [27]- J. Margitfalvi, M. Hegedüs, S. Göbölös, E. Kern - Tálás, P. Szedlacsek, S. Szabó; F. Nagy; Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Germany, 4 (1984) p. 903.
- [28]-J.P. Candy, B. Didillon , E.L. Smith, T.B. Shay, J.-M. Basset; J. Mol. Catal. 86 (1994) 179.
- [29]-G.F. Santori, A.G. Moglioni, V. Vetere, G.Y. Moltrasio Iglesias, M.L. Casella, O.A. Ferretti; Appl. Catal. A:Gen 269 (2004) 215.
- [30]-O.A. Ferretti, M.L. Casella; Lat. Ame. Appl. Res. 25 (1995) 125.
- [31]-P. Lesage, O. Clause, P. Moral, B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset; J. Catal. 155 (1995) 238.
- [32]-F. Lefebvre, J.-P. Candy, C. C. Santini, J.-M. Basset; Top. Catal. 4 (1997) 211.
- [33]-J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo; Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim (2009) p. 57 y referencias allí citadas.
- [34]-M. Taoufik, M.A. Cordonnier, C.C. Santini, J.M. Basset, J.P. Candy; New J. Chem. 28 (2004) 1531.
- [35]-J. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy; Stud. Surf. Sci. Catal. 27 (1986) 373.
- [36]-B. Didillon, C. Houtman, T. Shay, J.P. Candy, J.M. Basset; J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 9380.
- [37]-F. Humblot, D. Didillon, F. Lepeltier, J.P. Candy, J. Corker, O. Clause, F. Bayard, J.M. Basset; J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 137.
- [38]-O.A. Ferretti, C. Lucas, J.P. Candy, J.-M. Basset, B. Didillon, F. Le Peltier; J. Mol. Catal. A: Chem. 103 (1995) 125.
- [39]-O.A. Ferretti; Tesis Doctoral, Universidad Pierre y Marie Curie, Paris VI (1986).
- [40]-J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo; Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim (2009) p. 60.
- [41]-H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq, F. Figueras; J. Catal. 119 (1989) 97.
- [42]-H.R. Adúriz, C.E. Gígola, A.M. Sica, M.A. Volpe, R. Touroude; Catal. Today 15 (1992) 459.
- [43]-M.A. Volpe; Tesis Doctoral Universidad Nacional del Sur, Argentina (1991).
- [44]-B. Didillon; Tesis Doctoral Universidad de Lyon I, Francia (1991).
- [45]-M. Bartók, Á. Molnár, in The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, S. Patai Ed.; Wiley, New York, (1997) p. 843.
- [46]-P. Reyes, H. Rojas; React. Kinet. Catal., 88 (2006) 363.

[47]-R.L. Augustine; Catal. Today 37 (1997) 419.

[48]-R.J. Berger, E.H. Stitt, G.B. Marin, F. Kapteijn, J.A. Moulijn; Cattech 5 (2001) 30.

CAPITULO II

Furfural: obtención, características y productos derivados.

CAPÍTULO II: FURFURAL: OBTENCIÓN, CARACTERÍSTICAS Y PRODUCTOS DERIVADOS.

En el Capítulo I hicimos un análisis bibliográfico de catalizadores soportados (mono y bimetálicos) y su utilización en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. De los aldehídos citados, el furfural o furfuraldehído resulta de interés por ser este un compuesto de origen natural derivado de la biomasa y por dar entre sus productos de hidrogenación un compuesto con alto valor agregado (alcohol furfurílico).

En este capítulo se estudiará el origen de la biomasa, sus derivados y las rutas que conducen a la obtención del aldehído mencionado. Se tendrán en cuenta sus características generales y el valor de sus derivados, principalmente el alcohol insaturado. Dicho compuesto obtenido a partir de la hidrogenación catalítica conducirá la investigación de este trabajo de tesis, donde se estudiarán una serie de catalizadores en vías de mejorar la actividad y selectividad con respecto a los sistemas convencionales.

II-1-INTRODUCCIÓN– BIOMASA Y SUS DERIVADOS.

La tendencia a la utilización de materias primas renovables ha impulsado a los investigadores a estudiar el aprovechamiento de productos derivados de la biomasa (como se muestra en la Figura II.1), tendiendo a disminuir de esta manera el uso de compuestos provenientes del petróleo. A partir de estos productos químicos de origen natural se busca obtener derivados con un mayor valor agregado, siendo la catálisis heterogénea una muy buena herramienta para la obtención de los mismos en una forma más sustentable [1].

La biomasa vegetal se genera a partir de CO_2 y H_2O , utilizando la luz solar como fuente de energía y produciendo O_2 como un subproducto (fotosíntesis). Los principales productos que se forman son azúcares de 5 y 6 carbonos, que a su vez se polimerizan para formar celulosa (por polimerización de glucosa) y hemicelulosa (un polímero de glucosa y xilosa, entre otros azúcares). Hay un tercer componente, la lignina, que es un polímero altamente reticulado formado por fenoles sustituidos y que junto con la celulosa y la hemicelulosa dan fuerza a las plantas. Además de estos compuestos mencionados, las plantas también son capaces de elaborar productos de almacenamiento de energía tales como lípidos, azúcares y almidones, y productos relativamente ricos en hidrógeno y carbono (terpenos) que se los encuentra en los aceites esenciales [2].

Si se tiene en cuenta el contenido de energía de los diferentes productos de la biomasa, los terpenos encabezan la lista, seguidos de los aceites vegetales, la lignina y los azúcares. Dado que la producción de terpenos es demasiado baja para satisfacer los requerimientos energéticos, no es sorprendente que la mayor atención se haya centrado en los aceites vegetales. Sin embargo, la limitada cantidad de triglicéridos disponibles, junto con razones éticas, ha dirigido el desarrollo a gran escala hacia la producción de biocombustibles lignocelulósicos como la fuente más interesante. Dado esto, los azúcares más valiosos, los aceites vegetales y los terpenos pueden ser empleados para la síntesis de compuestos con mayor valor agregado, como productos químicos y de química fina. En este sentido, se puede pensar en sustituir los productos químicos derivados del petróleo o hacer uso de los grupos funcionales existentes en los componentes de la biomasa para generar compuestos con propiedades mejoradas que puedan ser utilizados para nuevas aplicaciones.

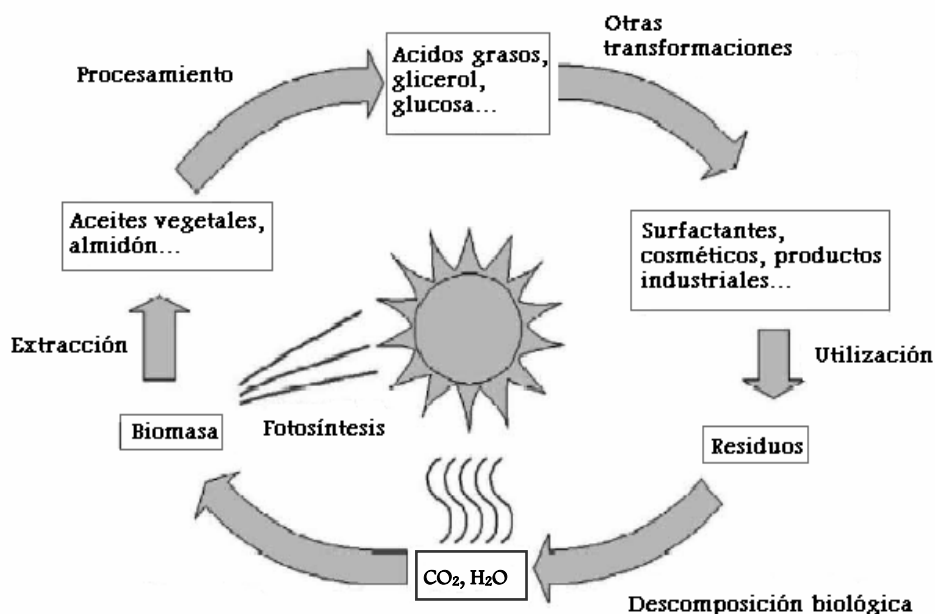


Figura II.1: Ciclo de la Biomasa [1].

La naturaleza, por medio del proceso de fotosíntesis produce 170 millones de toneladas métricas (t) de biomasa al año, de los cuales el 75% son carbohidratos y sólo un 3-4% de estos son utilizados por los seres humanos con fines alimentarios y no alimentarios. Los hidratos de carbono de la biomasa son los recursos renovables disponibles más abundantes, de los cuales hay dos tipos de azúcares que resultan muy aprovechables: hexosas (siendo la glucosa la más común) y pentosas (principalmente xilosa). Hay dos maneras de transformar estos azúcares en bioproductos: uno es el proceso de fermentación, y la otra es la transformación química [2]. En este trabajo prestaremos principal atención en la transformación química, ya que es la que se utiliza para obtener el aldehído de interés (furfural) en nuestro estudio. Uno de los procesos de transformación que se utiliza para el tratamiento de estos azúcares es la deshidratación térmica.

II-2-DESHIDRATACIÓN DE MONOSACÁRIDOS.

La deshidratación térmica de pentosas y hexosas, en medio ácido, conduce a la formación de tres productos químicos básicos, no derivados del petróleo: furfural (furfuraldehído o 2-furancarboxaldehído) obtenido a partir de la deshidratación de

pentosas, 5-hidroximetil-furfural (HMF) derivado de la deshidratación de hexosas y el ácido levulínico derivado de la deshidratación de HMF (Figura II.2).

II-2.1-Obtención de furfural.

El furfural es una sustancia química importante, que puede ser conseguida fácilmente a partir de la biomasa. Parece ser el único producto orgánico insaturado obtenido en gran volumen a partir de carbohidratos y es además un reactivo clave para la producción de compuestos no derivados del petróleo, compitiendo con el crudo.

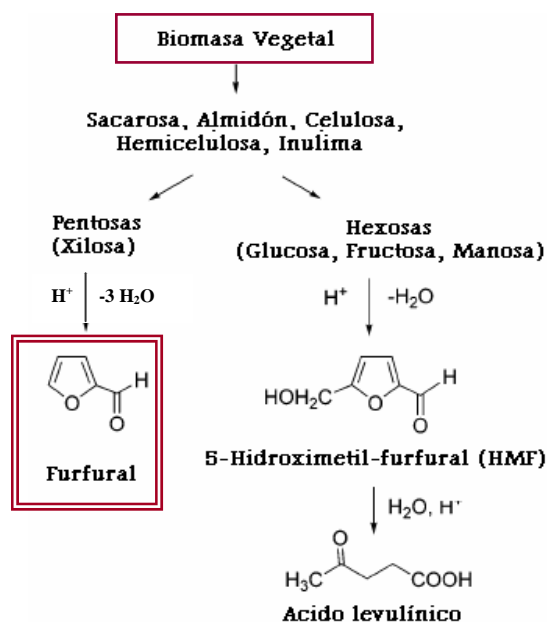


Figura II.2: Productos obtenidos por deshidratación de monosacáridos [2].

La producción anual de furfural es de aproximadamente 300.000 toneladas al año. Se produce a partir de materia prima agrícola (o residuos) rica en polímeros pentosanos (fracción de hemicelulosa) por medio de una degradación ácida. La reacción consiste en la hidrólisis de pentosanos a pentosas (principalmente xilosa), que en condiciones de alta temperatura (200-250 °C) y en presencia de catalizadores ácidos, principalmente ácido sulfúrico, sufre una deshidratación triple, dando furfural. Bajo estas condiciones, la selectividad de furfural no supera el 70%, y sólo luego de realizar sucesivas extracciones con CO₂ supercrítico se logra aumentar al

80%. De acuerdo con la literatura, el mecanismo de reacción implica la evolución irreversible de la conjugación a través de la formación de intermediarios enediol.

Se han desarrollado distintos procesos para la producción de furfural, pero el primero de ellos, que es actualmente la principal fuente de este compuesto, fue desarrollado por la Quaker Oats Co. en 1922 [3], y en el mismo se utiliza como catalizador ácido sulfúrico concentrado. Otros procesos utilizan ácido fosfórico o superfosfato en lugar de ácido sulfúrico. Este tipo de procesos presentan graves inconvenientes, relacionados con el uso de catalizadores ácidos extremadamente corrosivos y altamente tóxicos. Además presentan dificultades a la hora de la separación del producto y el reciclaje de los catalizadores utilizados, todo esto sumado al hecho de que tienen lugar varias reacciones secundarias que derivan en la pérdida de rendimiento [4, 5]. Por lo tanto, resulta necesario realizar mejoras en la tecnología, de manera tal de incrementar las posibilidades de la industria química a base de furanos.

II-2.1.1-Cómo lograr mejoras en el rendimiento y la selectividad.

Se han estudiado algunos procesos catalíticos heterogéneos para la deshidratación de pentosas, de tal manera de obtener furfural en condiciones más favorables tanto económica como ambientales. En dichos intentos por desarrollar tales procesos, Moreau y colaboradores informaron el uso de zeolitas para la deshidratación de xilosa a 170 °C, en un solvente mezcla de agua y metil-isobutil cetona o tolueno. Si bien se lograron selectividades entre el 90 y 95%, la conversión fue baja (aproximadamente 30%).

Kim y colaboradores reportaron que, utilizando catalizadores ácidos de titanía y circonia sulfatada, y CO₂ supercrítico como solvente de extracción, el furfural se sintetizó con alto rendimientos e incluso a altas conversiones de xilosa. Más recientemente, Dias y colaboradores estudiaron la deshidratación de xilosa a furfural en presencia de heteropoliácidos, MCM-funcionalizada con ácido sulfónico, y silicatos de niobio microporosos y mesoporosos como catalizadores, a 140 °C, utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) y agua/tolueno como solventes. Con la MCM funcionalizada la conversión de xilosa superó el 90%, con selectividad al furfural de alrededor del 82%, sin embargo, los rendimientos obtenidos con heteropoliácidos fueron inferiores y comparables con los alcanzados con el ácido sulfúrico y ácido p-toluensulfónico, respectivamente (58-67%). La deshidratación de xilosa sobre AM-11, silicatos de niobio microporosos, da conversiones de hasta 90% y rendimientos hasta de un 50% de furfural. Estos rendimientos son significativamente superiores a los

obtenidos en las mismas condiciones de reacción con zeolitas. Sin embargo, los silicatos de niobio mesoporosos, tipo MCM-41, fueron menos selectivos que la AM-11 (con rendimientos entre el 34 y el 39%) y también menos estable a la reutilización [2].

II-3-CARACTERÍSTICAS DEL FURFURAL.

II-3.1-Propiedades físicas del furfural [4].

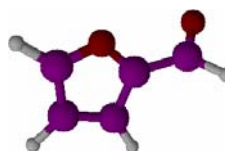
Peso molecular (g/mol) 96,1

Estado físico Líquido color amarillo o ambar.

Punto de ebullición (°C) 161,7

Punto de fusión (°C) - 36,5

Densidad relativa (agua =
1) (g/ml) 1,16



Solubilidad

La solubilidad en agua depende de la temperatura. Buena solubilidad en etanol, éter, acetona, benceno y cloroformo, etc.

II – 3.2-Aplicaciones.

El furfural tiene numerosas aplicaciones en muchos sectores químicos. Además de ser un disolvente en sí mismo, también se utiliza como materia prima para la producción de varios compuestos furánicos. En una economía de base biológica, el furfural también puede reemplazar o sustituir algunos derivados del petróleo y ser un material de partida para la producción de combustibles líquidos. De hecho, los biocombustibles furánicos últimamente han sido mencionados como una opción muy interesante para los biocombustibles actuales, mostrando cualidades ventajosas [3].

El furfural, como ya mencionamos, por ser un aldehído α,β -insaturado presenta dobles enlaces C=O y C=C. Por esta razón, resulta ser un compuesto interesante a la hora de evaluar la performance catalítica en la hidrogenación selectiva del enlace carbonílico.

II-4-DERIVADOS DEL FURFURAL.

En la Figura II.3 podemos ver toda la familia de productos primarios que pueden obtenerse a partir del furfural, sin embargo el 65 por ciento de toda la producción de furfural se transforma en alcohol furfurílico. Dicho derivado será centro de estudio dado que el mismo se obtiene a partir de la hidrogenación catalítica del aldehído α,β -insaturado [4].

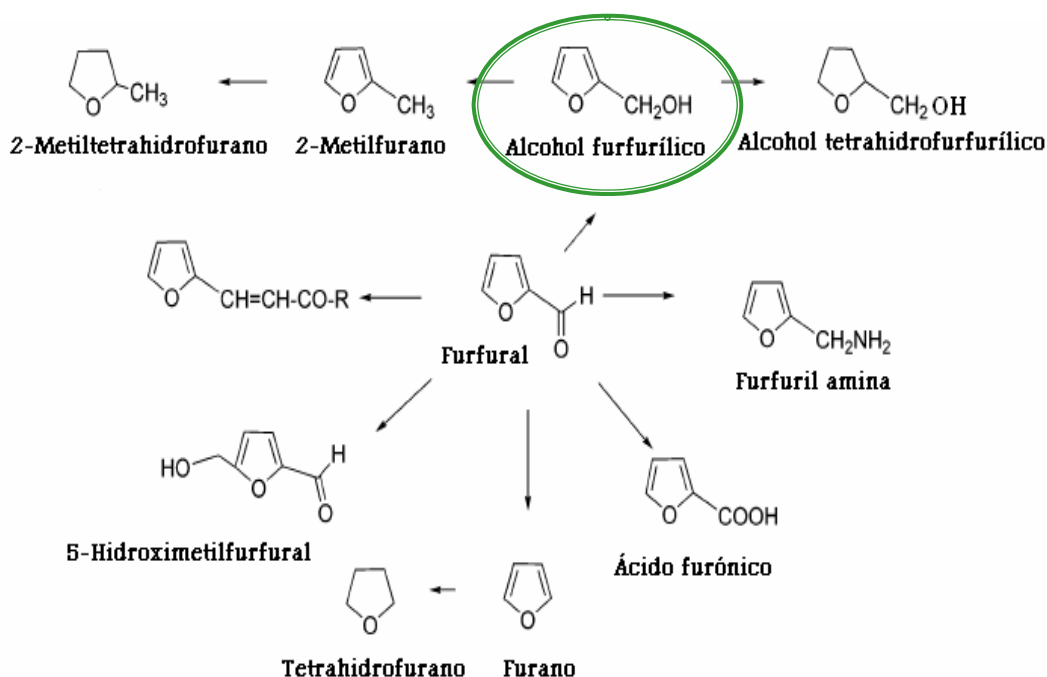


Figura II.3: Productos primarios obtenidos de la transformación directa de furfural [2].

II-4.1-Obtención del alcohol furfurílico.

La variedad de productos secundarios que pueden obtenerse (Figura II.4) y el afán por lograr buen rendimiento y selectividad al compuesto deseado, el alcohol furfurílico, hacen que esta reacción haya sido ampliamente estudiada, aunque no siempre con buenos resultados.

El alcohol furfurílico se prepara industrialmente por medio de la hidrogenación catalítica de furfural, la misma puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes: en fase gaseosa o en fase líquida. En la hidrogenación en fase líquida se requieren presiones y temperaturas de trabajo elevadas, lo cual origina la formación

de productos secundarios provenientes de la apertura del anillo furánico, deshidratación, decarbonilación, etc. Cuando la reacción de hidrogenación se realiza en fase vapor los productos obtenidos dependerán del catalizador utilizado. Además de alcohol furfurílico es posible que se obtengan productos tales como el 2-metilfurano, furano, tetrahydrofurano, alcohol tetrahydrofurfurílico e incluso productos de descomposición que involucran la apertura del anillo, tales como el pentanol y pentanediol [6]. También han sido reportados productos de condensación de elevado peso molecular [7].

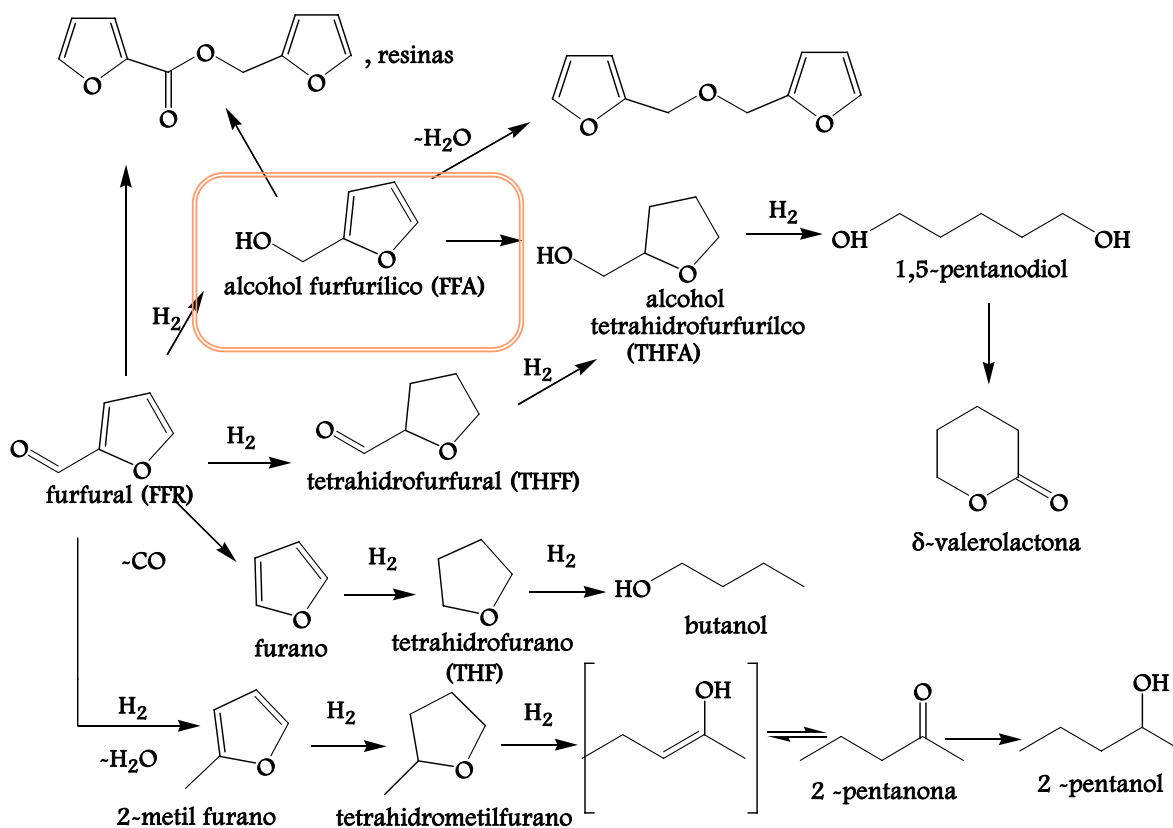


Figura II.4: Esquema de reacción completo para la hidrogenación de furfural

II – 4.1.1-En búsqueda de un buen rendimiento y una mayor selectividad.

Como ya hemos mencionado, la hidrogenación de furfural se ha llevado a cabo tanto en fase líquida como gaseosa y durante más de cinco décadas el cromito de cobre ha sido el catalizador comercial utilizado con más éxito. La reducción industrial se realiza en presencia de dichos catalizadores, a temperatura y presión elevadas, obteniéndose una actividad moderada hacia alcohol furfurílico [8, 9, 10]. Sin

embargo, el principal inconveniente que existe con estos sistemas es su toxicidad debido a la presencia de Cr_2O_3 , que provoca severos problemas de contaminación ambiental [11]. Por lo tanto, el diseño de catalizadores activos y selectivos para la obtención del alcohol insaturado es un tema de interés, que aún presenta grandes desafíos.

Para la hidrogenación de furfural en fase gaseosa se han desarrollado distintos sistemas a base de cobre soportado sobre carbón: Cu/carbón activado, Cu/polvo diamante sintético y Cu/fibras de grafito, que representan posibles sustitutos de los catalizadores de cromito de cobre comerciales. Los catalizadores fueron pretratados a dos temperaturas de reducción diferentes, 300 y 400 °C, obteniéndose una selectividad al alcohol furfurílico comparable a la de los catalizadores comerciales. Los tres catalizadores mostraron una mayor actividad después de la reducción a 300 °C que a 400°C [6]. En fase gaseosa se ha utilizado, también, catalizadores de Cu/MgO preparados por impregnación o coprecipitación, obteniéndose con estos últimos buenos resultados de actividad y selectividad al alcohol insaturado [11].

La hidrogenación de furfural en fase líquida ha sido ampliamente estudiada utilizando catalizadores a base de Ni, Co, Ru y Pd, en ocasiones con el agregado de otro metal (Ce, Fe, etc) o algún promotor para mejorar la actividad y/o selectividad [12, 13].

Con catalizadores de níquel Raney el producto que se obtiene mayoritariamente es el alcohol tetrahidrofurfurílico, sin embargo, esto logró mejorarse modificando dicho catalizador con $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24}$ o con sales de heteropoliácidos. Se consiguió (para estos últimos) conversiones cercanas al 98% y 98% de selectividad al alcohol furfurílico (en fase líquida y a una presión de 20 atm). Por otra parte, también se han utilizado para la hidrogenación selectiva de furfural en fase líquida polvos amorfos ultrafinos, como Ni-P, Ni-B, y Ni-P-B, sin embargo, las selectividades apenas superan el 80% (ver Tabla II.1).

Tabla II.1: Actividades y selectividades para los catalizadores Ni-P-B, Ni-P y Ni-B.

Catalizadores	Actividades ^a x10 ⁵ mol de furfur.(m ² de cat) ⁻¹ .min ⁻¹	Selectividad ^b (mol %)	
		Alcohol furfurílico	Alcohol tetrahidrofurfurílico
Ni _{71.4} B _{28.9}	2.68	68	32
Ni _{85.5} P _{15.0}	21.2	80	20
Ni _{72.5} P _{2.0} B _{25.5}	27.3	69	31
Ni _{74.5} P _{12.1} B _{13.4}	73.5	82	18
Ni _{72.3} Al _{27.7} (Raney)	1.02	62	38

^a Condiciones de reacción: P_{H2}=17 atm ; T=80 °C; furfural/etanol=2 mL/ 170 mL; m_{cat}=0.3 g.

^b Selectividades medidas al 50% de conversión [14].

En estos materiales se combinan los efectos de elementos metaloides y las características de una estructura amorfa ultrafina [14]. La actividad de los catalizadores Ni-B se ha logrado mejorar mediante la adición de Ce. El efecto promotor del dopante puede ser interpretado con un mecanismo de activación del doble enlace C=O. El Ce con estado de oxidación +3 actuaría sobre superficie del Ni generando sitios ácidos de Lewis con gran afinidad por el oxígeno del grupo carbonilo, causando la polarización del doble enlace, y favoreciendo así el ataque nucleofílico del carbono en el grupo carbonilo por el hidrógeno adsorbido en los sitios activos del Ni. El contenido Ce en la aleación Ni-B amorfa no debe ser demasiado alto, de lo contrario muchos de los sitios activos serían cubiertos. El contenido óptimo de Ce se determinó como 1,28% [15].

Por su parte los sistemas de Co-B amorfo dopados con Mo (Mo principalmente en la forma de MoO₃ y relación óptima 0,064.) muestran muy buenos resultados de actividad y selectividad, en la hidrogenación de furfural, en fase líquida, que puede ser atribuido a dos efectos: al aumento del área superficial del catalizador y al carácter ácido del MoO₃ [16].

Los sistemas mencionados han resultado exitosos en la reacción estudiada, sin embargo, en algunos casos la principal desventaja es que el catalizador no puede ser reutilizado [17].

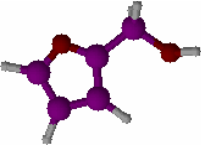
CAPÍTULO II – Furfural: obtención, características y productos derivados.

El platino, generalmente soportado, es uno de los metales más usado en reacciones de hidrogenación, aunque en la reducción de furfural ha sido mucho menos utilizado. Los sistemas más empleados fueron Pt/C y Pt/Al₂O₃ [12, 13]. Uno de los principales problemas que presenta la aplicación de catalizadores a base de Pt en la hidrogenación de furfural es que, con frecuencia, se observan reacciones secundarias (hidrogenólisis del enlace C-O, decarbonilación, hidrogenación o apertura del anillo, etc.) que disminuyen la selectividad al producto buscado (Figura II.4). En este sentido, mediante la modificación del catalizador de base, ya sea por agregado de un metal más electropositivo (Fe, Ga, Sn, Ge), por deposición de Pt sobre ciertos óxidos parcialmente reducibles (TiO₂, ZrO₂), controlando el tamaño de los cristales de Pt, etc.; se han reportado aumentos en la selectividad al alcohol furfurílico [12].

A partir del estudio bibliográfico, observamos que hay una gran variedad de compuestos que pueden obtenerse a partir de la hidrogenación del furfural, y aunque han sido muchos los catalizadores estudiados, sigue siendo un desafío el diseño de sistemas que sean altamente selectivos al producto buscado, alcohol furfurílico.

II-5-CARACTERÍSTICAS Y UTILIZACIÓN DEL ALCOHOL FURFURÍLICO.

II-5.1-Propiedades físicas del alcohol furfurílico [4].

Peso molecular (g/mol)	98,1	
Estado físico	Líquido incoloro, con olor característico, vira a amarillo o pardo por exposición al aire.	
Punto de ebullición (°C)	169	
Punto de fusión (°C)	-14,6	
Densidad relativa (agua = 1) (g/ml)	1,13	
Solubilidad	Etanol, éter, cloroformo, metanol, propanol, alcohol isoamílico, acetato de etilo. Limitada solubilidad en agua.	
Toxicidad	Está clasificado como un tóxico moderado (toxicidad menor que el furfural). Sus vapores son irritantes.	

II – 5.2-Propiedades químicas.

El alcohol furfurílico sufre las reacciones esperadas para un alcohol primario tales como oxidación, esterificación y eterificación. Aunque estable en medio básico,

es sensible a los ácidos. En presencia de un ácido fuerte la reacción es altamente exotérmica y puede ser violenta, lo cual pone restricciones en las condiciones usadas en muchas de las reacciones típicas de alcoholes.

Bajo condiciones ácidas, el alcohol furfurílico polimeriza dando productos negros y resinosos. Las co-condensaciones también ocurren con compuestos fenólicos, formaldehído y/u otros aldehídos. Aunque la polimerización es usualmente la reacción primaria del alcohol furfurílico en medio ácido, bajo condiciones controladas pueden volverse importantes otras reacciones, como la apertura del anillo y el reordenamiento para dar ácido levulínico (en medio ácido diluido).

En condiciones reductoras, la hidrogenación del alcohol puede dar como producto: alcohol tetrahydrofurfurílico, metilfurano, 2-metiltetrahydrofurano y compuestos de cadena abierta.

La resinificación catalizada por ácido es la reacción industrial más importante y con mayor utilidad, dadas las excelentes propiedades químicas, mecánicas y térmicas de dichos compuestos.

II-5.3- Aplicación industrial.

La importancia del alcohol furfurílico radica en las variadas aplicaciones del mismo en la industria química. Se utiliza como materia prima para la fabricación de alcohol tetrahydrofurfurílico pero también es un intermediario importante para la fabricación de fragancias, Vitamina C y lisina. Es utilizado principalmente para la producción de resinas (como las resinas líquidas para tuberías de sanitarios), como diluyente no reactivo para resinas epóxicas, como modificador de resinas de urea o para el laminado de resinas para equipos con fibra de vidrio. También se utiliza para elaborar fibras sintéticas, para homogenizar arenas de fundición usadas en la producción de moldes de metal colado y morteros resistentes a la corrosión. Se usa como modificador de fenoles y en la producción de solventes.

El alcohol furfurílico es también utilizado como reductor de viscosidad, antioxidante e ingrediente de sabor. Tiene un rango útil de aplicaciones en la industria farmacéutica, como fungicida e insecticida. Se lo emplea, además, como precursor en la fabricación de grafito y adhesivos, como agente humectante y disolvente de éteres de celulosa y ésteres y para las impresiones textiles [18].

II-6-CONCLUSIONES.

✿ La utilización de materias primas renovables ha impulsado el aprovechamiento de la biomasa vegetal generada a partir de CO₂, H₂O y luz solar a través del proceso de fotosíntesis.

✿ Los principales productos que conforman la biomasa son empleados para la síntesis de derivados con mayor valor agregado, como compuestos químicos y de química fina.

✿ El furfural, por ser un producto natural obtenido en gran volumen y por poseer las características de un aldehído α,β -insaturado, resulta ser un compuesto interesante a la hora de evaluar la performance catalítica en la hidrogenación selectiva del enlace carbonílico.

✿ El valor industrial del alcohol furfurílico, principal derivado de la hidrogenación de furfural, es consecuencia de su baja viscosidad, alta reactividad y de las excelentes propiedades químicas, mecánicas y térmicas de sus polímeros.

✿ A pesar de los numerosos intentos para obtener dicho alcohol con buen rendimiento, aún sigue siendo un desafío el diseño de sistemas que reemplacen las técnicas convencionales que resultan incompatibles con el cuidado del medio ambiente.

II-7-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]-P. M-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D.Y. Murzin; Catal. Rev., 49 (2007) 197.
- [2]-A. Corma, S. Iborra, A. Velty; Chem. Rev. 107 (2007) 2411 y referencias allí citadas.
- [3]- P.J. de Wild, H. den Uil, J.H. Reith, A. Lunshof, C. Hendriks, E. R. H. van Eck; Int. J. Chem. React. Eng. 7 (2009) A67]
- [4]-Zeitsch, K.J. The chemistry and technology of furfural and its many by-products, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 13.
- [5]-Y.C. Kim, H.S. Lee; J. Ind. Eng. Chem. (Seoul, Republic of Korea) 7 (2001) 424.

- [6]-R.S. Rao, R.T.K. Baker, M.A. Vannice; *Catal. Lett.* 60 (1999) 51.
- [7]-H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhua, B.-T. Teng, Z.-Q. Bai, Ch.-H. Zhang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 246 (2006) 18.
- [8]-J. Wu, Y. Shen, Ch. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang; *Catal. Comm.* 6 (2005) 633,
- [9]-R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice; *J. Catal.* 171 (1997) 406.
- [10]-L. J. Frainier, H. Fineberg, US Patent 4,302,397 (1981).
- [11]-B.M. Nagaraja, A.H. Padmasri, B. David Raju, K.S. Rama Rao; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 265 (2007) 90.
- [12]-J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska; *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 171
- [13]-D. Prakash, Vaidya y Vijaykumar, V. Mahajani; *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3881.
- [14]-S.-P. Lee, Y.-W. Chen; *Ind. Eng. Chem.* 38 (1999) 2548.
- [15]-H. Li, S. Zhang, H. Luo; *Mat. Lett.* 58 (2004) 2741.
- [16]-X. Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao; *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 13.
- [17]-N. Merat, C. Godawa, A. Gaset; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 48 (1990) 145.
- [18]-M. T. Oliva-Teles, C. Delerue-Matos, M. C. M. Alvim-Ferraz; *Analytica Chemical Acta* 537 (2005) 47.

CAPITULO III

Obtención y caracterización de los catalizadores.



CAPÍTULO III: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En el presente capítulo se describirán los métodos de preparación y caracterización de los catalizadores monometálicos y bimetálicos utilizados en la reacción de hidrogenación de furfural.

De acuerdo con los antecedentes bibliográficos expuestos en los capítulos I y II, los catalizadores elegidos para el estudio de la reacción son:

✿ *Catalizadores monometálicos soportados sobre SiO_2 que llamaremos M/SiO_2 ($M = \text{Rh}, \text{Ni}$ y Pt) y catalizadores soportados sobre TiO_2 (Pt/TiO_2).*

✿ *Catalizadores bimetálicos que denominaremos $M\text{Sn}/\text{SiO}_2$ ($M=\text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pt}$), PtGe/SiO_2 y PtSn/TiO_2 .*

III-1-INTRODUCCIÓN.

Un catalizador nunca es obtenido en un solo paso, sino que su preparación consiste de una serie de etapas, cada una de las cuales está condicionada por las operaciones que le preceden y deben ser llevadas a cabo de manera de no comprometer las siguientes. La preparación de un catalizador puede influir significativamente en su rendimiento durante la reacción química que se desea llevar a cabo, como ser la actividad, la selectividad al producto buscado, resistencia a la sinterización y al envenenamiento, etc, siendo, por lo tanto, numerosas las variables a tener en cuenta durante la misma [1].

El método de preparación y las etapas involucradas dependerán del tipo de catalizador requerido: másico, soportado, etc. Los catalizadores metálicos soportados tienen varias ventajas sobre los no soportados. Los soportes pueden utilizarse para mejorar la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la vida útil del catalizador. También aumentan significativamente el área superficial de contacto de los metales activos [1]. La preparación de estos catalizadores metálicos comprende varias etapas: impregnación del soporte con los precursores, lavado, secado y activación. Todas las etapas son muy importantes pero probablemente la primera es la que más contribuye a la estructura final del sitio activo en un sistema catalítico.

La impregnación consiste en el contacto del sólido con la solución que contiene los precursores de la fase activa. La forma en que esta etapa se lleva a cabo juega un papel fundamental en la distribución macroscópica y microscópica de los componentes, así como en la concentración final de metal depositado.

La impregnación puede ser básicamente de dos tipos: “impregnación con interacción” e “impregnación sin interacción”. La denominada impregnación con interacción involucra la aparición de una fuerte relación entre el precursor y el soporte desde la puesta en contacto de la solución con el sólido (ej. intercambio iónico). En el caso de la impregnación sin interacción, se da la situación inversa; no existen fuerzas de cohesión entre los precursores y el soporte (ej. impregnación a humedad incipiente). Cuando se manifiesta una fuerte interacción precursor-soporte, debe esperarse una alta dispersión de la fase metálica; mientras que el caso contrario, cuando no se manifiesta interacción precursor-soporte, se observa generalmente baja dispersión.

En este trabajo de tesis se pondrá especial atención en los catalizadores obtenidos por intercambio iónico, aunque en el marco de la misma se ha trabajado en conjunto con el Laboratorio de Catálise e Materiais (LCM), Laboratório Associado

LSRE/LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, donde se puso en práctica un método de deposición fotoquímica que permite obtener catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre TiO₂.

III-1.1- Intercambio iónico.

El intercambio iónico es un ejemplo típico de un proceso de impregnación con interacción. Este método genera una fuerte interacción precursor-soporte, conduciendo a buenos niveles de dispersión en la fase metálica activa. La técnica consiste en intercambiar un ión ligado al soporte con otro ión, que contiene al precursor de la fase catalítica, presente en la solución de contacto. Muchos sólidos se comportan como intercambiadores naturales (zeolitas, resinas de intercambio), otros presentan un carácter anfótero, como ocurre con algunos soportes cuya superficie es portadora de grupos OH⁻. La variación en la carga de la superficie puede describirse por la siguiente ecuación:



Esto significa que si se agrega un ácido en el medio, la reacción se desplaza hacia la derecha, dando como resultado un sólido cuya superficie está formada por especies Z⁺, lo que lo convierte en un intercambiador aniónico. Por el contrario, si se agrega una base, la reacción se desplaza hacia la izquierda, la superficie del sólido se encuentra como Z-O⁻ y en este caso actúa como intercambiador catiónico. Estos grupos superficiales cargados (debido a la protonación o deprotonación de los grupos Z-OH) son los sitios de adsorción del ión activo en el intercambio y su concentración determina la cantidad de especies positivas o negativas que pueden ser adsorbidas sobre la superficie del sólido. Existe un pH para el cual la resultante de cargas sobre la superficie es nula; esto es, la cantidad de grupos superficiales cargados positivamente, del tipo Z⁺ es igual a la cantidad de grupos cargados negativamente, Z-O⁻. A este valor de pH se lo conoce como punto isoeléctrico (pI). En la Tabla III.1 se presentan Puntos isoeléctricos para sólidos de interés en catálisis. Para valores de pH>pI el soporte se comporta como intercambiador catiónico (Z-O⁻) y si el pH<pI, se comporta como intercambiador aniónico (Z⁺).

Como dijimos antes prepararemos catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂ (M/SiO₂), para los cuales utilizaremos el método de intercambio iónico (Figura III-1). Según puede verse en la Tabla III.1, el pI del SiO₂ es 2, lo que indica que a pH>2 la superficie del sólido presenta mayoritariamente cargas negativas, sin embargo esto llega a ser significativo a valores de pH por encima de 5. Por otra parte,

a $\text{pH} > 11$ ocurre una disolución significativa del SiO_2 . Por lo tanto, dicho sólido resulta un excelente intercambiador catiónico a pH entre 9 y 11 [2, 3].

Tabla III.1: Punto isoeléctrico para sólidos de interés en catálisis.

Sólido	P.I.	Tipo de intercambio
Sb_2O_5	< 0.4	catiónico
WO_3	< 0.5	catiónico
SiO_2	1-2	catiónico
MnO_2	3.9-4.5	aniónico o catiónico
SnO_2	5.5	aniónico o catiónico
TiO_2	6	aniónico o catiónico
Fe_2O_3	6.5-6.9	aniónico o catiónico
ZrO_2	6.7	aniónico o catiónico
CeO_2	6.8	aniónico o catiónico
Cr_2O_3	6.5-7.5	aniónico o catiónico
Al_2O_3	7-9	aniónico
ZnO	8.7-9.7	aniónico
La_2O_3	10.5	aniónico
MgO	12.1-12.7	aniónico

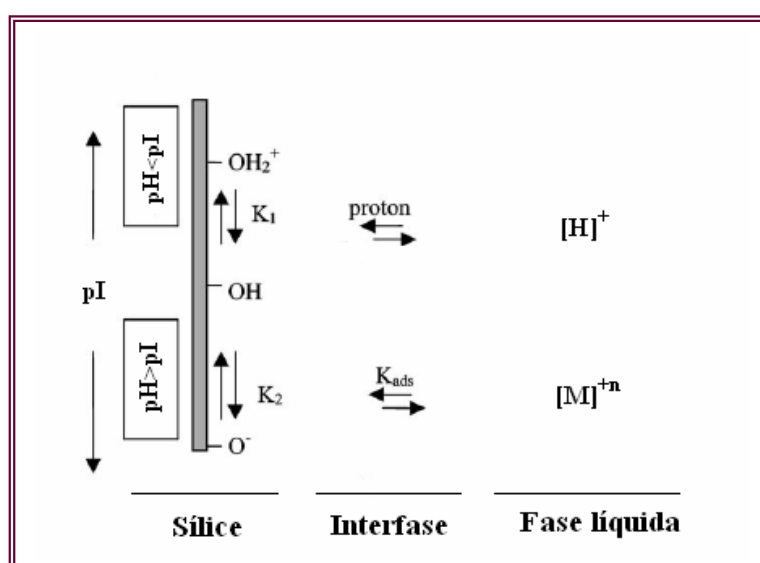


Figura III.1: Equilibrios involucrados en el intercambio iónico entre SiO_2 y M^+ .

III-1.2- Deposición fotoquímica en fase líquida.

En las secciones anteriores hemos mencionado alguno de los métodos típicos (impregnación, intercambio iónico, adsorción y deposición por precipitación) para la preparación de catalizadores metálicos soportados, y las etapas principales que deben tenerse en cuenta: (i) la preparación del soporte, (ii) la introducción de los precursores metálicos en dicho soporte, y (iii) la activación. En alguno de estas técnicas hay involucrados un gran número de parámetros que hacen más complejo el control del tamaño de las partículas metálicas. Por otra parte, existen otros métodos tales como la deposición química en fase vapor (CVD) que han tomado especial importancia debido a su reproducibilidad, simplicidad y flexibilidad, sin embargo, para su implementación se requiere equipamiento especializado y costoso ya que se opera a alta temperatura, presión y se manipulan compuestos tóxicos. Este contexto lleva a investigar nuevas alternativas, surgiendo así métodos tales como el de deposición fotoquímica en fase líquida. Este método permite integrar la preparación del soporte y la deposición directa de las especies metálicas activas, mediante el uso de equipos simples y poco costosos. Este tipo de prácticas están adquiriendo gran importancia, no solo por su sencillez (se opera a temperatura y presión ambiente), sino porque permite controlar el tamaño de partícula y el estado de oxidación del metal depositado [5]. Esta técnica se describirá con mayor detalle en la siguiente sección.

III-2-OBTENCION DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS.

III-2.1- Características generales de los soportes.

Los soportes son sólidos, normalmente porosos, que deben presentar determinadas características: 1) ser capaces de estabilizar la fase metálica en un estado de dispersión elevada, dado que las propiedades catalíticas en sistemas heterogéneos son función de la superficie expuesta; 2) poseer propiedades texturales adecuadas, son generalmente deseables altas superficies, puesto que se busca extender el área disponible para el metal activo; 3) presentar buenas propiedades mecánicas; 4) poseer estabilidad y ser generalmente inertes (aunque algunas veces juega un papel importante sobre la actividad y selectividad de la reacción); 5) presentar buenas propiedades en transferencia del calor y geometrías adecuadas; 6) tener un bajo costo [6].

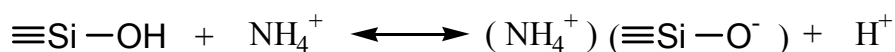
En la bibliografía podemos encontrar varios sólidos que poseen las características mencionadas. Sin embargo, dado que las condiciones de reacción no son severas (temperaturas y presiones moderadas) resultan apropiados soportes como SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, C, etc. De los cuales, teniendo en cuenta estudios previos, hemos seleccionado SiO₂ y TiO₂.

III-2.1.1- Caracterización del SiO₂.

Como ha sido mencionado en la sección 2.1, uno de los soportes elegidos es el SiO₂ comercial, fabricado por Evonik (anteriormente Degussa). Una fracción de este sólido fue sometida a análisis con el objetivo de determinar su isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C. A partir de dicha isoterma se obtuvo la superficie específica mediante el método BET, siendo esta de 180 m²/g. Dicho valor se aproxima al declarado por el fabricante (Sg = 200 m²/g).

III-2.1.2- Pretratamiento del SiO₂.

El SiO₂ utilizado se calcinó a 500 °C a fin de eliminar impurezas volátiles que pudieran estar presentes en el mismo. Por otra parte, como ya fue mencionado, el pH óptimo al que el SiO₂ es un buen intercambiador catiónico está entre 9 y 11. Por lo tanto, con el objeto de funcionalizar el soporte, se lo sometió al procedimiento publicado por Dalmon y Martín [7]. Por cada 20 g de sólido se agregaron 100 ml de una solución de NH₄OH de pH = 10,6 y se lo mantuvo en continua agitación a 25 °C, en un baño termostatzado, durante 30 min. La siguiente ecuación representa la reacción que ocurre en esta etapa:



El sólido se separa de la solución por filtración al vacío, quedando en forma adecuada para poder ponerlo en contacto con la solución del ión a intercambiar.

III-2.1.3- Obtención y caracterización del TiO₂.

El segundo sólido escogido para usar como soporte es el dióxido de titanio (TiO₂). Este es el más popular de los materiales semiconductores aplicado en fotocatalisis, principalmente debido a su fuerte poder oxidante, a su alta estabilidad química y a su no muy elevado costo. Dicho sólido existe en diferentes formas cristalinas, tales como anatasa, rutilo y brokita. Anatasa y brokita son

termodinámicamente metaestables y a altas temperaturas pueden ser transformados, en forma irreversible, en la especie más estable (rutilo). La forma más utilizada de este soporte, dada su eficiencia, es la P25 de Evonik (anteriormente Degussa), que contiene una relación en peso de 75% anatasa-25% rutilo. Ha sido reconocido que la eficiencia fotocatalítica de este material está relacionada con la superficie y las características estructurales de los semiconductores, tales como la estructura del cristal, superficie, distribución de tamaño de partícula, porosidad, etc. La resistencia y la tensión mecánica son también de importancia cuando se trata de una aplicación industrial.

El TiO_2 puede adquirirse en forma comercial (P25) o ser preparado por distintos procedimientos, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Entre los métodos en fase líquida el sol-gel es uno de los más utilizados cuando se quiere preparar films delgados, polvos o membranas. Esta técnica tiene muchas ventajas sobre otras técnicas de preparación, incluyendo la facilidad de procesamiento, control sobre la composición, pureza y la homogeneidad de los materiales obtenidos [8].

En este trabajo, el TiO_2 se obtuvo por un método sol-gel catalizado en ácido y utilizando un alcóxido como precursor [9, 10]. La preparación se realizó a temperatura ambiente mediante la adición de 30 ml (0,1 mol) de isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (Aldrich, 97%) a 125 ml de etanol (Panreac PA, 99%). La solución se agitó durante 30 min antes de la adición de 1 ml de ácido nítrico (Panreac, 65%) y luego se la mantuvo bajo agitación constante hasta la formación de un gel homogéneo. El gel se lo dejó envejecer en contacto con el aire durante una semana antes de ser transformado en un polvo fino ($d < 0,1$ mm). Finalmente, el sólido se calcinó. La estructura y el tamaño de los cristallitos de TiO_2 presentan una marcada dependencia con la temperatura, tal es así que el tamaño de dichos cristallitos aumenta con la temperatura de calcinación. El tratamiento térmico de los geles de TiO_2 también promueve la transformación de la fase anatasa (termodinámicamente metaestable) a una fase más estable y condensada, rutilo. En este trabajo el sólido se calcinó a 400°C , durante 2 h en corriente de N_2 , con el fin de obtener TiO_2 anatasa [8].

Para la caracterización del soporte obtenido se realizó la isoterma de adsorción de N_2 (condiciones similares a las descritas en III-2.1.1) y se la comparó con el soporte comercial. Los resultados encontrados pueden verse en la Tabla III.2:

Tabla III.2: Caracterización del TiO₂.

Soporte	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _A (nm)	f _A (% p/p)	d _R (nm)	f _R (% p/p)
TiO ₂ (sol-gel)	100	9,7	100	-	0
TiO ₂ (P25)	47	20,9	81	28,2	19

Nota: (d_A) tamaño de los cristalitas de anatasa, (d_R) tamaño de los cristalitas de rutilo con las correspondiente fracciones en peso (f_A, f_R).

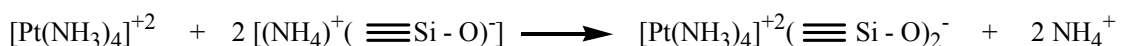
III-2.2-Catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂.

Como se mencionó al comienzo de este capítulo, los metales elegidos para el estudio de la hidrogenación de furfural fueron: Rh, Ni y Pt. Los mismos se seleccionaron en función de su potencial capacidad para hidrogenar el grupo C=O (Rh, Ni y Pt), el bajo costo del precursor empleado (Ni) y su baja tendencia hacia reacciones indeseables (Pt).

Un punto a tener en cuenta en la preparación de estos catalizadores fue la elección de la carga metálica. Este valor resulta de importancia dado que de él dependen varias características del catalizador final, como ser la dispersión metálica, la actividad catalítica, etc. En lo que respecta a la dispersión, los valores más elevados se alcanzan para concentraciones de metal depositado que estén por debajo del valor de saturación. Por otro lado, valores bajos en la concentración de la fase activa soportada presentan la desventaja de una menor concentración metálica accesible (menor actividad por masa de catalizador), provocando además, mayores dificultades para su caracterización. Es por esto, que el hecho de elegir una concentración metálica adecuada resulta un compromiso entre la composición total, dispersión y homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula.

Teniendo en cuenta lo anterior, y tomando como referencia las isoterms de intercambio a 25 °C, realizadas en trabajos previos [11], se prepararon catalizadores con contenidos metálicos alrededor de 1% para Rh/SiO₂ y Pt/SiO₂ y 2% para Ni/SiO₂.

La preparación del catalizador Pt/SiO₂ se realizó mediante un intercambio catiónico entre el soporte (SiO₂ Evonik), previamente tratado con solución amoniacal pH=10,6 (ver III-2.1.2), y una solución acuosa del precursor metálico ([Pt(NH₃)₄]Cl₂ Aldrich 99 %) de concentración adecuada para obtener aproximadamente una carga de 1% p/p de Pt sobre el soporte.



Luego de 24 horas de intercambio a temperatura ambiente y con agitación continua, el sólido se separó por filtración, se lo lavó, se lo secó en estufa a 105°C y posteriormente se lo redujo en H₂ (caudal utilizado 30 cm³/min) a 500°C durante 2 horas para lograr su activación.

Por su parte, los catalizadores Rh/SiO₂ 1% p/p y Ni/SiO₂ 2% p/p se obtuvieron en condiciones similares a las empleadas para el Pt y utilizando como precursores [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂ y [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂ respectivamente, pero presentando una variante en la etapa de activación. El Rh/SiO₂ se redujo en corriente de H₂ (caudal = 30 cm³/min) durante 3 h a 400 °C y el Ni/SiO₂ 4 h a 650 °C, en función de los resultados obtenidos del análisis de los TPR que se mostrarán en la sección 3.2.

III-2.3-Catalizadores monometálicos soportados sobre TiO₂.

En función de los resultados obtenidos que se detallarán en el Capítulo IV, se eligió el Pt entre los metales ensayados para el análisis con catalizadores monometálicos soportados sobre TiO₂, y de esta manera evaluar el efecto del soporte en la reacción estudiada.

El sólido TiO₂ (obtenido vía sol-gel) fue utilizado en la preparación de catalizadores de Pt por el método de deposición fotoquímica, conteniendo una carga metálica aproximada de 1% (p/p). Para ello se preparó una solución disolviendo la cantidad adecuada de H₂PtCl₆.6H₂O (Alfa Aesar, 99,9%) en CH₃OH (Riedel de Haen, 99,8%) y se le agregó el TiO₂. Después de someterlos a un baño ultrasónico durante 30 minutos con el fin de mejorar la dispersión, la suspensión se llevó a un reactor de vidrio, donde se irradió con una lámpara UV de vapor de mercurio de baja presión, (Heraeus TNN 15/32), con una línea de emisión a 253,7 nm (alrededor de 3 W de flujo radiante). Luego de 2 h, el sólido se separó de la solución por filtración, observándose una coloración grisácea indicativa de una reducción eficiente del Pt en la superficie del soporte.

El efecto de activación que se observa en los metales soportados sobre óxidos reducibles (SMSI), en particular para el TiO₂, dependerá de la temperatura de reducción y se producirá principalmente a altas T. Con el fin de estudiar dicho efecto, previo a ser utilizado en la reacción de hidrogenación se lo redujo en corriente de H₂ durante 2 horas a 500 °C.

III-3-CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS PREPARADOS.

III-3.1-Determinación de la carga metálica.

El contenido metálico de los catalizadores M/SiO₂ y Pt/TiO₂ se determinó por Absorción Atómica (Varian Spectra AASS), obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla III.3:

Tabla III.3: Contenido metálico de los catalizadores monometálicos soportados.

Catalizador	% p/p de M
Rh/SiO ₂	1,0
Ni/SiO ₂	2,2
Pt/SiO ₂	1,0
Pt/TiO ₂	1,0

III-3.2-Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La técnica de TPR consiste en la reducción de un sólido por un gas a medida que la temperatura del sistema varía en forma predeterminada. De esta manera, se obtiene un diagrama (reducción vs. T) que presenta una serie de picos, cada uno de los cuales representa el proceso de reducción de una especie química particular en el sólido. La posición del pico en el diagrama queda determinada por la naturaleza de dicha especie y su entorno, y el área de los picos refleja la concentración de la especie en el sólido [12].

Con el objeto de determinar la temperatura de activación de los catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂, los sistemas catalíticos preparados según III-2.2 (previamente calcinados durante 2 h a 500 °C) fueron sometidos a experimentos de reducción a temperatura programada. Los perfiles de reducción (ver Figura III.2) se obtuvieron en un equipo Quantachrome, modelo Quantasorb Jr, utilizando una corriente de 25 cm³/min de H₂(5%)/N₂(95%) y aplicando una rampa de temperatura desde aproximadamente 25 °C (T ambiente) hasta 850 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

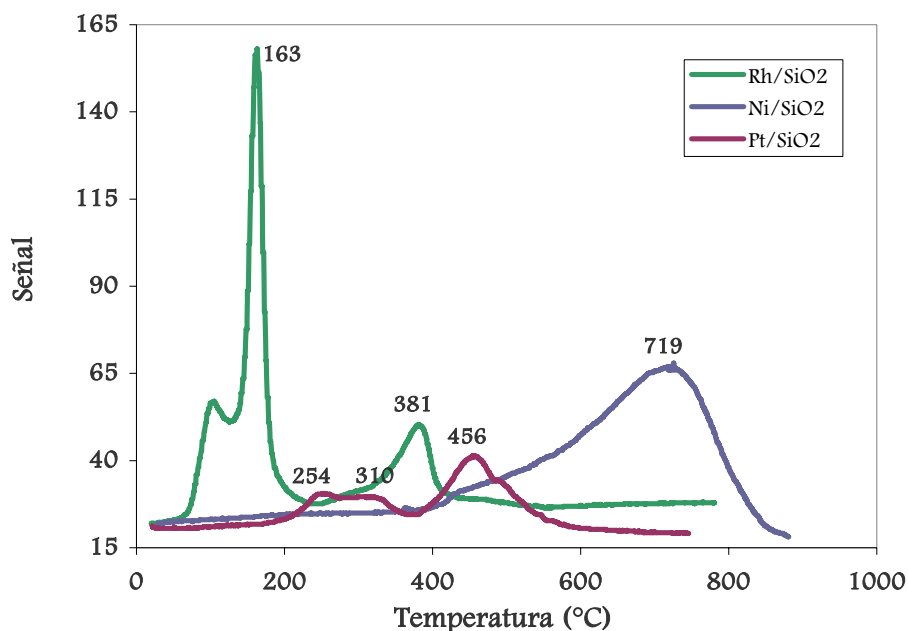


Figura III.2: Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados M/SiO₂ (M = Pt, Rh y Ni).

En la Figura III.2 se muestran los resultados de TPR obtenidos para los sistemas M/SiO₂ (M = Pt, Rh y Ni). Como puede verse el diagrama del Pt presenta dos picos, uno a aproximadamente 254 °C y otro a 456 °C. De acuerdo con la literatura, el pico a menor T es atribuido a la presencia de especies de Pt (IV), generadas durante el pretratamiento de calcinación. Por su parte, el pico a mayor temperatura puede ser asignado a especies del tipo Pt-(O-Si≡)_y^{n-y} (n = 2⁺ o 4⁺), formadas a partir de la interacción del precursor metálico y el soporte [13]. Los picos obtenidos son anchos y presentan hombros, lo cual podría deberse al entorno de los iones en la superficie del soporte. En el caso del catalizador Rh/SiO₂, el perfil de TPR nos muestra un pico principal a los 163 °C, probablemente debido a la reducción de Rh (III), presente como Rh₂O₃. A los 381 °C se observa también un pico, pero de menor intensidad [14]. Finalmente, el ensayo de TPR para el catalizador de Ni/SiO₂ presentó un pico ancho de consumo de H₂, centrado alrededor de los 700 °C, el cual se asocia con el método de preparación empleado, que llevaría a la formación de hidrosilicatos altamente estables y con una elevada temperatura de reducción [15]. Datos de literatura reportan que estos hidrosilicatos probablemente existan como estructuras del tipo antigorita,

$\text{Ni}_3(\text{OH})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$, o talc, $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$. Estos resultados podrían explicar también la menor dispersión obtenida para este catalizador [16].

En la Tabla III.4 se resumen las temperaturas obtenidas en los ensayos de TPR y a partir de los cuales se establecieron las condiciones para la activación de cada uno de los catalizadores: Pt/SiO₂ 2 h a 500 °C, Rh/SiO₂ 3 h a 400 °C y Ni/SiO₂ 4 h a 650°C (de acuerdo al perfil obtenido para el Ni, la T debería haber sido superior, lo cual no es recomendable porque podría verse afectada la distribución del tamaño de partículas).

Tabla III.4: Temperaturas correspondientes a los máximos en la curva de consumo de H₂ en los ensayos de TPR.

Catalizador	T _{max} (°C)
Rh/SiO ₂	163, 381
Ni/SiO ₂	719
Pt/SiO ₂	254, 456

Ensayos posteriores a la activación de los catalizadores no evidenciaron un consumo significativo de H₂, lo cual indica que dicho procedimiento se desarrolló en forma satisfactoria.

III-3.3-Quimisorción de H₂ y de CO.

Como es bien sabido, la quimisorción de gases (H₂ y CO en este caso) es un método simple y muy utilizado en la caracterización de catalizadores metálicos. Este involucra la medición de la cantidad de gas requerida para formar una monocapa sobre la superficie del metal. El gas se encuentra químicamente adsorbido a la superficie del metal, a diferencia del método BET, en el que el gas está físicamente adsorbido. La quimisorción puede utilizarse para medir la dispersión metálica que es la relación entre el número de átomos superficiales y los totales de una muestra, siendo los átomos superficiales los que se puede cuantificar a partir de la adsorción del gas seleccionado.

Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano

a 1 nm o menor, en cuyo caso la gran mayoría de las partículas metálicas se encuentran en la superficie.

Existen al menos dos métodos comúnmente empleados para llevar a cabo la quimisorción: método de quimisorción estático y quimisorción por pulsos. En nuestro caso se empleó el primero de ellos.

En el método de quimisorción estático se mide la presión de un volumen de gas determinado, luego el gas se expande en el interior de un volumen conocido previamente evacuado, el cual incluye al catalizador, y se mide nuevamente la presión. De esta manera se hacen diversas medidas con un aumento progresivo en la presión (hasta alcanzar un *plateau*) y se construye una curva conocida como isoterma de adsorción. Debido a que parte del gas se adsorbe débilmente sobre el metal y el soporte, el catalizador generalmente se evacua al final de la primera serie de mediciones, y la misma se vuelve a repetir. De esta forma se obtienen dos isotermas, las cuales se extrapolan a presión cero y se restan. Esta diferencia es la cantidad de gas que está fuertemente adsorbido en la superficie, a partir de la cual se calculan la cantidad de átomos expuestos, si la estequiometría de adsorción es conocida. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad. Por otro lado, su principal desventaja es la lentitud de la medición [1].

En este trabajo se utilizaron H₂ y CO como moléculas sonda. El H₂ se adsorbe disociativamente sobre Pt, Rh y Ni, siendo la estequiometría de adsorción sobre estos metales igual a 1 (H/M = 1, para M = Pt, Rh y Ni) [17].

En el caso del CO se observan diferencias con respecto a uno y otro metal. Para el Pt la estequiometría sigue siendo 1 (CO/Pt = 1), pero para el Rh y el Ni resulta ser más compleja, observándose la formación de más de una especie [17]. La adsorción de CO sobre Rh soportado puede dar lugar a la formación de tres especies, Rh_xCO (x ≥ 2), RhCO y Rh(CO)₂. Para el caso del Ni se ha reportado la presencia de dos especies NiCO y Ni_xCO (x = 2, 3, 4), y en ciertos casos Ni(CO)₄. La formación de una u otra especie depende de la dispersión del metal, lo cual genera un inconveniente a la hora de utilizar esta técnica.

Las medidas de quimisorción se realizaron en un equipo de caracterización de catalizadores RXM-100 (Advanced Scientific Designs Inc., USA), para las cuales los catalizadores fueron previamente reducidos en corriente de H₂ (Pt/SiO₂ 2 h a 500 °C, Rh/SiO₂ 3 h a 400 °C y Ni/SiO₂ 4 h a 650 °C). Los resultados de dispersión obtenidos pueden verse en la Tabla III.5:

Tabla III.5: Resultados de quimisorción de H₂ y CO y tamaño de partícula.

Catalizador	H/M	CO/M	d _{TEM} (nm)
Rh/SiO ₂	0,64	1,00	<1,5
Ni/SiO ₂	0,16	-	2,8
Pt/SiO ₂	0,65	0,55	2,0
Pt/TiO ₂ (sol-gel)	-	-	4.4
Pt/TiO ₂ (P25)	-	-	4.1

La alta dispersión de la fase metálica alcanzada para los catalizadores de platino y rodio, es consecuencia de la fuerte interacción entre el precursor metálico y el soporte, típica de una impregnación por intercambio iónico.

III-3.4-Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión es otra de las herramientas utilizadas a la hora de caracterizar sistemas catalíticos heterogéneos, la cual nos permite obtener información directa sobre la morfología y estructura del catalizador.

En general, un microscopio electrónico de transmisión cuenta con una fuente de electrones generados a partir de un filamento caliente de tungsteno (en algunos casos por un cátodo de LaB₆), que son acelerados a través de un voltaje de 100-200 kV. Un sistema de lentes condensador da una imagen reducida de la fuente sobre la muestra, luego un lente objetivo agranda la imagen de la muestra (aproximadamente x100) y finalmente un sistema de lentes de proyección magnifica la imagen intermedia (10³-10⁶) sobre una pantalla fluorescente. La magnificación total varía entre 10⁴-10⁶. El espesor de la muestra debe ser muy fino de manera que sea posible transmitir el haz de electrones. La experiencia se lleva a cabo en vacío (10⁻⁶ torr) para no perturbar el haz de electrones. La formación de la imagen puede realizarse con el sistema de campo claro o de campo oscuro. En el primer caso los electrones transmitidos sin difracción forman la imagen, en el segundo la imagen se forma con un rayo difractado. El uso de una u otra técnica depende fundamentalmente de las características de la muestra y de la información que se desee obtener.

La técnica de TEM ha sido usada ampliamente en la determinación de tamaño promedio y distribución de tamaño de partícula. A partir de la imagen obtenida se representa en forma de histograma (ver Figura III.3) la distribución de tamaño de

partícula. Siendo n_i el número de partículas en un intervalo dado d_i , pueden calcularse y graficarse distintos tipos de distribuciones [17]:

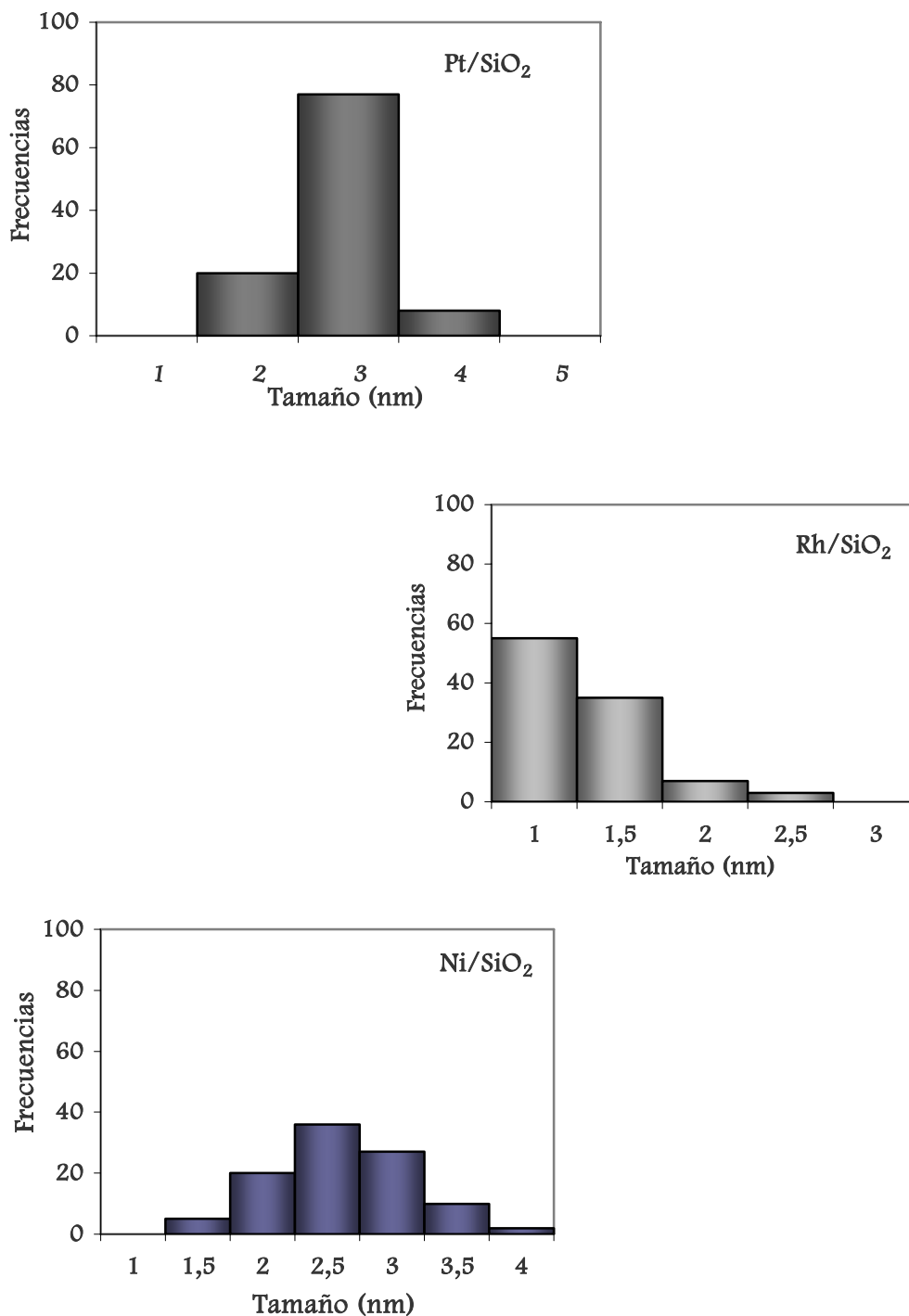


Figura III.3: Histogramas de distribución del tamaño de partícula para los catalizadores soportados sobre SiO₂ (M/SiO₂ M = Pt, Rh y Ni).

✘ La distribución de número es obtenida graficando n_i en función de d_i , donde el diámetro promedio es:

$$d = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

✘ La distribución de área se obtiene graficando $n_i d_i^2$ en función de d_i con un diámetro medio superficial igual a:

$$d_{sp} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

La determinación de la distribución de área suele ser mucho más útil que la distribución de número debido a la estrecha relación, que se sabe que existe, entre las propiedades catalíticas y el área superficial. Además estos datos se relacionan directamente con medidas obtenidas por quimisorción.

✘ Por último, puede obtenerse también un diámetro medio de volumen, que si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos x.

$$d_v = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3}$$

La distribución del tamaño de partícula de los catalizadores monometálico estudiados se determinó en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100 Cx, perteneciente a CRIBABB (Bahía Blanca) con resolución de 6 Å y un voltaje acelerador de 100 kV. Las magnificaciones de trabajo fueron 80000 y 100000. Previo al análisis los catalizadores se redujeron (condiciones similares a las utilizadas en III-2.2), luego se tomaron 10 mg, previamente molidos, se suspendieron en unos mililitros de agua bidestilada y se colocaron 5 min en un baño ultrasónico. Finalmente se colocaron gotas de esta solución sobre una grilla de cobre, provista de un film, y se la dejó secar a temperatura ambiente durante 1 hora. El estudio se realizó en campo claro, obteniéndose una imagen directa del catalizador.

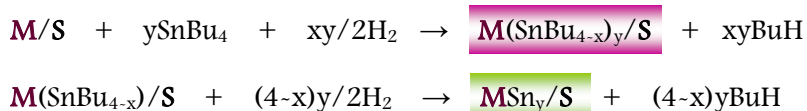
En la Figura III.3 se muestran en forma de histograma las distribuciones obtenidas para los catalizadores soportados sobre SiO₂, información que se completa en la Tabla III.5, donde se informa el diámetro promedio de partícula para todos los catalizadores monometálicos obtenidos.

III-4-OBTENCIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS.

Los sistemas bimetalicos fueron preparados a través de reacciones superficiales controladas, empleando técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Esta técnica, que consiste en la reacción entre un metal de transición soportado con un compuesto organometálico (de metales como Sn, Ge, Pb) en atmósfera de H₂, permite un control de las distintas etapas de la preparación de los catalizadores, dando lugar a sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance catalítica. En el desarrollo de este trabajo de tesis se prepararon catalizadores bimetalicos del tipo MSn/SiO₂ y PtSn/TiO₂, utilizando como precursor tetrabutilestano (SnBu₄), y catalizadores PtGe/SiO₂ a partir del compuesto organometálico tetrabutylgermanio (GeBu₄). Se estudió, también, la obtención de PtSn/SiO₂ a partir de un precursor soluble en agua (hidróxido de tributilestano Bu₃SnOH), con el fin de trabajar en condiciones más amigables con el medio ambiente [18, 19, 20].

III-4.1-Reacción entre los catalizadores monometálicos soportados (M/SiO₂, Pt/TiO₂) y Sn(n-C₄H₉)₄ (SnBu₄).

La técnica utilizada para la preparación de estos catalizadores consiste en el agregado de una solución del compuesto organometálico (en este caso SnBu₄ Merck >97%) en un solvente parafínico, sobre el catalizador monometálico previamente reducido (catalizadores M/SiO₂ iguales condiciones que las utilizadas en 2.2 y Pt/TiO₂ 2 h a 500 °C). Esta reacción transcurre en dos etapas: en la primera tiene lugar la formación de un compuesto organobimetalico (MSn-OM), y en la segunda la formación del compuesto bimetalico buscado (MSn-BM).



Con **M** = Pt, Rh y Ni y **S** = SiO₂ y TiO₂.

La temperatura de reacción y el tiempo de contacto entre el catalizador monometálico y el compuesto organoestánico son dos variables fundamentales a la hora de obtener un sistema catalítico con una relación Sn/M determinada. Es por esto, que basándonos en estudios previos realizados en nuestro grupo de trabajo consistentes en la determinación de la cantidad de Sn fijada sobre diferentes metales de transición soportados, fue posible establecer la temperatura de trabajo y el tiempo

de reacción necesarios para lograr cada una de las relaciones Sn/M deseadas (ver Tabla III.6). En dicho estudio, se determinó también que la concentración inicial de la solución de SnBu₄ que se pone en contacto con el catalizador monometálico no tiene efecto sobre la máxima cantidad de Sn fijada, así el valor de saturación depende solo de la temperatura, incrementándose cuando esta aumenta [11, 21]

Como se puede ver en la Tabla III.6, hay diferencias en cuanto a temperatura y tiempos de reacción, para obtener cada uno de las relaciones Sn/M (y) deseadas. En el caso del Rh se requiere una menor T, para el mayor valor de y, mientras que el Ni necesita un tiempo de reacción más prolongado que el Pt. Estos resultados están relacionados con las diferencias que existen en la dispersión de los catalizadores monometálicos utilizados, lo cual parece razonable si se tiene en cuenta que la reacción entre dicho catalizador y el SnBu₄ ocurre en la superficie del metal [22, 23].

Tabla III.6: Temperaturas y tiempos de reacción seleccionados para la obtención de los catalizadores con relación Sn/M deseada.

Catalizador monometálico	T *(°C)	tiempo** (h)	Sn/M (y)
Pt/SiO ₂	90	4	0,2
	90	4	0,4
	120	4	0,6
	150	4	0,8
Rh/SiO ₂	90	2	0,2
	90	4	0,8
Ni/SiO ₂	90	6	0,2
	150	6	0,8
Pt/TiO ₂	90	4	0,4
	150	4	0,8

Nota: * Temperatura de la primera etapa de reacción.

** Tiempo de reacción de la primera etapa.

III-4.1.1- Condiciones experimentales utilizadas.

En primer lugar se realizó un blanco de reacción con el fin de analizar la especificidad de la misma. Para esto, se tomó una cantidad determinada de soporte y se puso en contacto con una solución de SnBu₄. El ensayo de realizó a distintas

temperaturas (90, 120 y 150 °C) y para los dos soportes utilizados (SiO₂ y TiO₂). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.7.

Tabla III.7: Resultados de los blancos de reacción para el SiO₂ y TiO₂, con los distintos compuestos organometálicos utilizados.

Catalizador	T (°C)	Cantidad de SnBu ₄ fijada (%)	Cantidad de GeBu ₄ fijada (%)
SiO ₂	90	< 1	< 1
	120	<1	<1
	150	<1	1
TiO ₂	90	60	
	150	95	

No se obtuvieron los catalizadores bimetálicos PtGe/TiO₂

Como podemos ver para el SiO₂ la cantidad de modificador fijado (SnBu₄ o GeBu₄) es inferior al 1%, lo cual confirma que tanto el estaño como el germanio se depositan específicamente sobre el metal de base [24]. En el caso del TiO₂, la cantidad de Sn fijado sobre dicho soporte está entre 60 y 95 %, dependiendo de la temperatura de reducción utilizada. Estos resultados demuestran que existe una fuerte interacción entre el soporte y el complejo organometálico, y por lo tanto el depósito de Sn no se produce de manera selectiva sobre el metal (Pt). Sin embargo, es probable que en presencia de platino el complejo organometálico se fije sobre el TiO₂ en un menor porcentaje.

Para el desarrollo de la reacción propiamente dicha, el catalizador monometálico se pone en contacto con una solución de SnBu₄ en n-heptano o n-decano (según la temperatura utilizada). La primera etapa transcurre entre 90 y 150 °C (ver Tabla III.6) y genera como producto un sistema bimetálico con grupos orgánicos anclados a la superficie. Finalizada dicha etapa (entre 2 y 6 h) el catalizador se lava varias veces con n-heptano y se seca en corriente de N₂ a 105 °C. Durante la segunda etapa el catalizador MSn-OM se reduce en corriente de H₂ a 500 °C durante 2 h. Finalmente se obtiene la fase bimetálica con pérdida de todos los grupos orgánicos (en este caso butano).

En la Figura III.4 se puede ver un esquema del equipo utilizado para la preparación de los catalizadores.

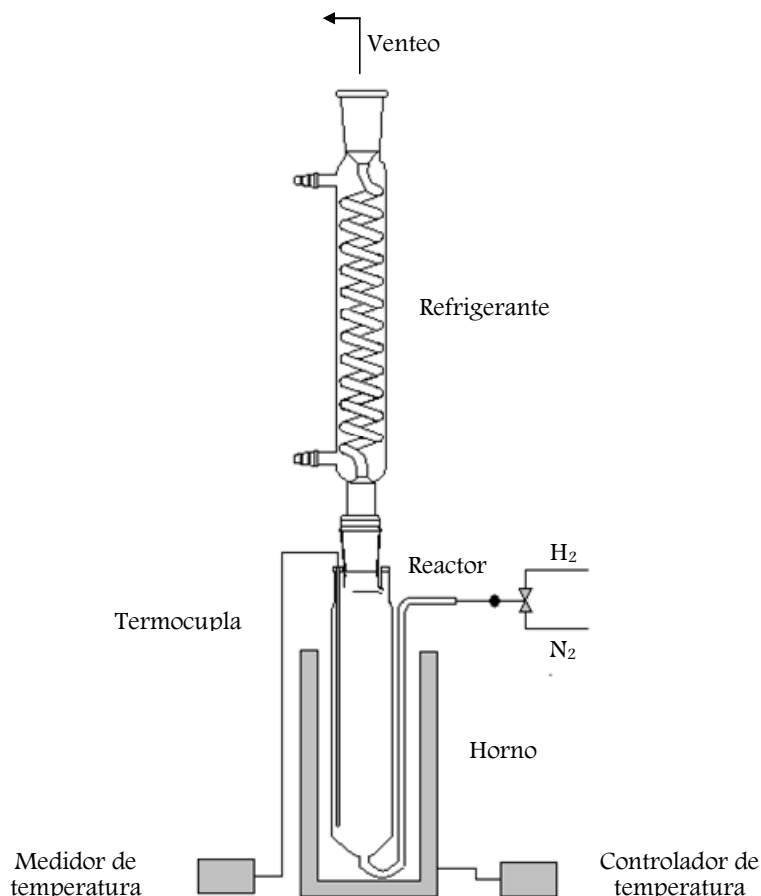
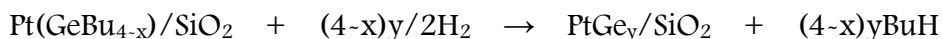
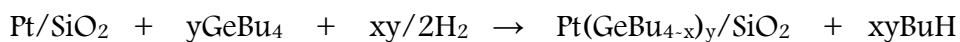


Figura III.4: Esquema del equipo de preparación de los sistemas catalítico (figura tomada y modificada de [17]).

III-4.2-Reacción entre Pt/SiO₂ y Ge(n-C₄H₉)₄ (GeBu₄).

Según lo publicado en bibliografía, otros de los compuestos organometálicos típicos utilizado en las técnicas QOMS/M, son aquellos que poseen Ge como base metálica. Dado esto se decidió, también, probar el efecto de los catalizadores bimetálicos obtenidos a partir de GeBu₄.

Las condiciones experimentales empleadas fueron similares a la descripta en III-4.1.1, pero sólo para el catalizador monometálico a base de Pt soportado sobre SiO₂.



En la Tabla III.8 podemos ver las relaciones Ge/Pt que se lograron obtener aplicando las mismas condiciones que en la reacción con SnBu₄.

Tabla III.8: Temperatura y tiempos de reacción seleccionados para la obtención de los catalizadores PtGe/SiO₂.

Catalizador monometálico	T *(°C)	tiempo** (h)	Ge/M (y)
Pt/SiO ₂	90	4	0,2
	120	4	0,4
	150	4	0,6

Nota: * Temperatura de la primera etapa de reacción.

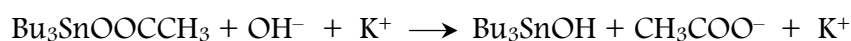
** Tiempo de reacción de la primera etapa.

III–4.3-Reacción entre Pt/SiO₂ y un modificador soluble en agua Bu₃SnOH.

En vista de adaptar las técnicas QOMS/M utilizadas convencionalmente, a un solvente ambientalmente compatible (H₂O), decidimos probar como precursor de Sn un modificador soluble en agua, Bu₃SnOH. Dado que este reactivo no se encuentra disponible en forma comercial, se lo obtuvo mediante una reacción química [25].

III–4.3.1-Obtención de Bu₃SnOH a partir de un reactivo comercial.

El hidróxido de tributilestano se sintetizó a partir del reactivo comercial tributilacetato de estaño, Bu₃SnOOCCH₃ (Aldrich) en solución acuosa de KOH a pH = 10.



Para llevar a cabo esta reacción (se utilizó un equipo como el que se muestra en la Figura III.5) se pesó una cantidad determinada del reactivo sólido Bu₃SnOOCCH₃ (75 mg para el PtSnA y 60 mg para el PtSnB) y se la disolvió en 10 ml de solución de KOH de pH = 10. Posteriormente, la solución se calentó a reflujo y se la dejó reaccionar durante 6 h bajo agitación constante. Luego de transcurrido dicho tiempo, se detuvo la agitación y se dejó enfriar el producto de reacción hasta temperatura ambiente.

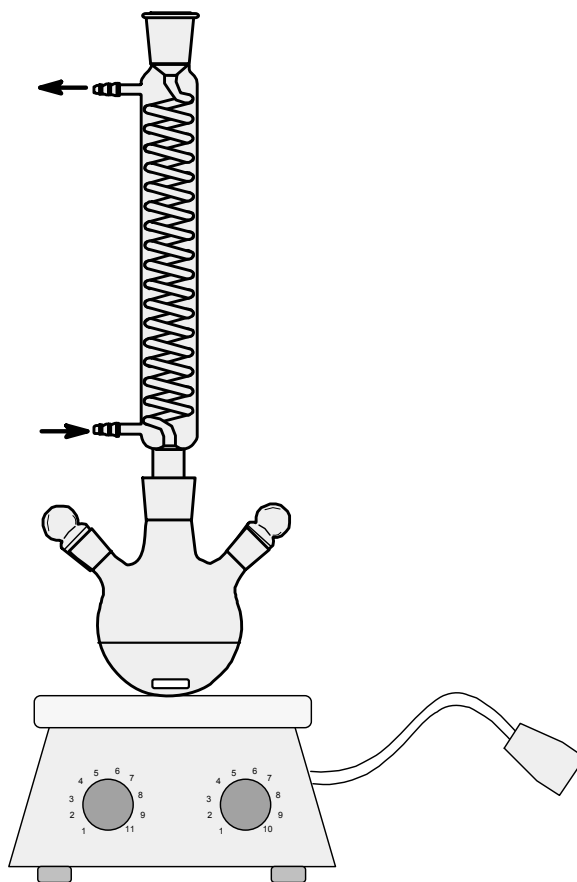


Figura III.5: Esquema del equipo utilizado para la obtención del Bu_3SnOH .

Una vez fría, la solución acuosa del producto buscado (Bu_3SnOH) se diluyó en un matraz de 25 ml con agua destilada y se la volcó sobre un 1 g de catalizador de Pt/SiO_2 (previamente reducido en las mismas condiciones que 2.2), todo en corriente de N_2 para evitar la oxidación del Pt. A partir de este momento se continuó según técnicas QOMS/M, calentando a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. La reacción se llevó a cabo utilizando distintas cantidades del reactivo de partida ($\text{Bu}_3\text{SnOOCCH}_3$), sin embargo, la etapa de obtención del catalizador PtSn-BM debió realizarse (en todos los casos) a $90\text{ }^\circ\text{C}$, dado que el uso de temperaturas más elevadas ($T=120\text{ }^\circ\text{C}$ o $150\text{ }^\circ\text{C}$) hubieran provocado una significativa evaporación del solvente empleado.

Luego de transcurridas las 4 h de reacción se retiró el líquido sobrenadante. El catalizador PtSn-OM obtenido se lavó primero con agua y luego con n-heptano

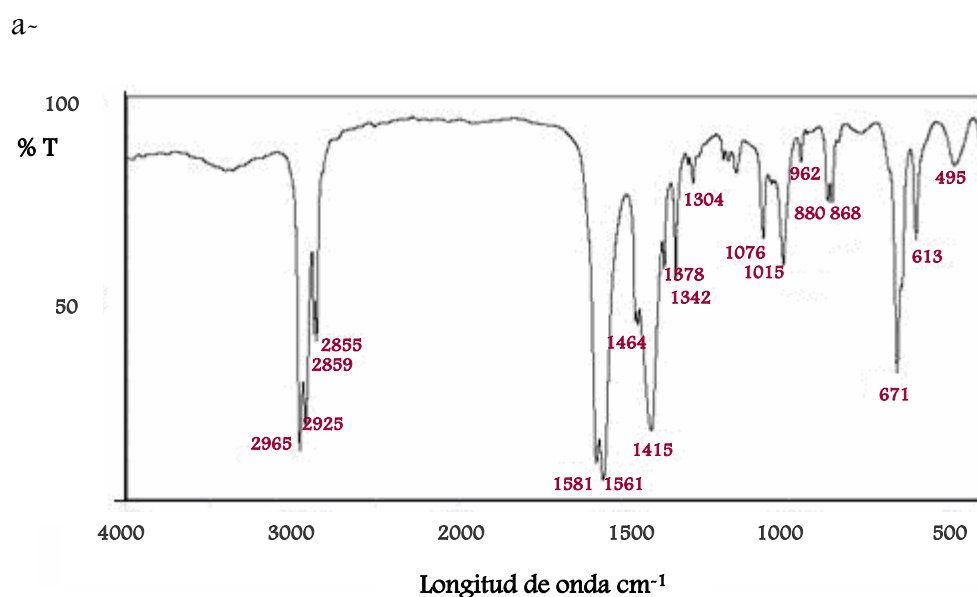
para facilitar la etapa de secado (105 °C en corriente de N₂) y finalmente se redujo a 500°C durante 2 h en corriente de H₂ para obtener, de esta manera, PtSn-BM.

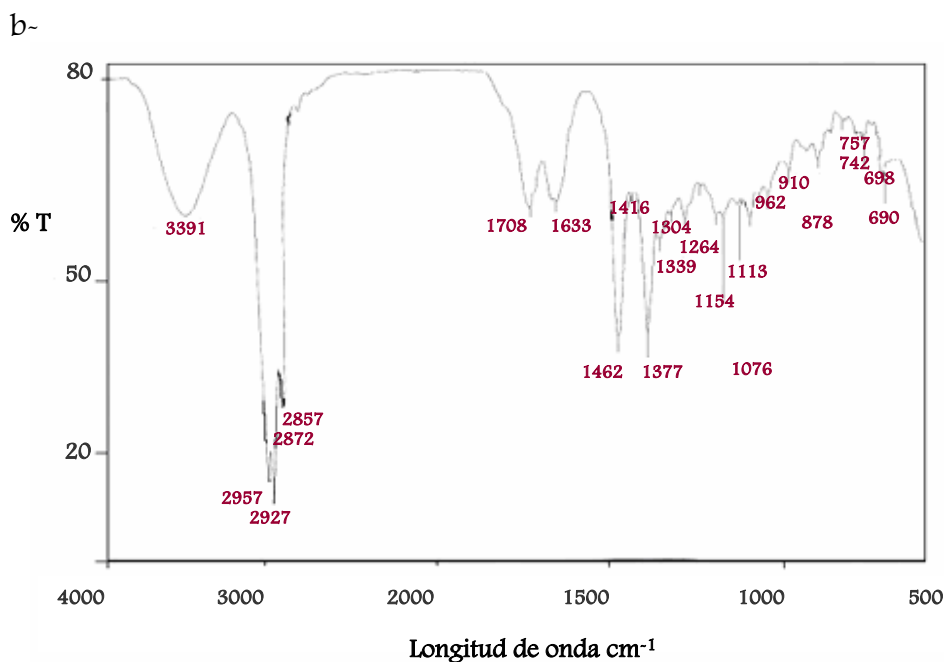
Según datos publicados en bibliografía [25], no se observa reacción significativa entre el reactivo precursor de estaño (Bu₃SnOH) y el soporte (SiO₂), en las condiciones de trabajo utilizadas. Este resultado da muestra, una vez más, de la especificidad de la técnica utilizada.

III-4.3.2-Análisis del producto obtenido en la reacción de (Bu₃SnOOCCH₃) con KOH.

En una etapa previa a la obtención del catalizador bimetálico, fue necesario analizar el producto obtenido luego de las 6 horas de reacción del Bu₃SnOOCCH₃ en medio alcalino. Con el fin de confirmar la presencia del precursor organometálico deseado (Bu₃SnOH) se realizaron ensayos de espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR). Los análisis se llevaron a cabo utilizando un equipo Thermo Nicolet Avatar 370DTGS y se obtuvieron los espectros (Figura III.6) en un rango entre 400 y 4000 cm⁻¹. El sólido de partida (Bu₃SnOOCCH₃) se midió en forma de pastilla, diluido con KBr, mientras que el producto líquido fue examinado como un film.

Figura III.6: Espectros de FT-IR obtenidos para el Bu₃SnOOCCH₃ (a) y el Bu₃SnOH (b).





Al observar los resultados obtenidos podemos ver que en la Figura (B) aparece una banda característica de los espectros de alcoholes (3300 cm^{-1}), resultado del estiramiento O – H y que se corresponde con el producto buscado (Bu_3SnOH). Por otro lado, podemos ver en ambos espectros las bandas características del estiramiento C – H de los grupos metilos (son dos, una alrededor de los 2960 y otra alrededor de 2870 cm^{-1}) y los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos metilenos (alrededor de 2920 y 2850 cm^{-1}), lo cual confirma la presencia de grupos alquilos (en este caso butilos) tanto en el reactivo inicial como en el producto. Para el producto, se puede observar que las bandas en 1076 cm^{-1} (asignado a $-\text{Sn}-\text{O}-\text{CO}$) y 1581 cm^{-1} (asignado a $-\text{O}-\text{CO}$) prácticamente han desaparecido, lo que confirmaría la formación de Bu_3SnOH [26].

III-5-CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS.

En esta sección se describirán los distintos ensayos de caracterización realizados con el fin de conocer algunas de las características estructurales de los catalizadores bimetalico, determinar las relaciones atómicas entre ambos metales

CAPÍTULO III – Obtención y caracterización de los catalizadores.

M'/M (siendo M = Pt, Rh o Ni y M' = Sn o Ge) y analizar como se ve afectado el entorno del metal M con la presencia de M'.

III-5.1-Determinación del contenido de estaño y germanio.

El contenido de estaño y germanio de los catalizadores bimetalicos se determinó por cromatografía gaseosa durante el transcurso de la reacción entre el catalizador monometálico y el reactivo organometálico. Según estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación, los valores obtenidos a partir del análisis cromatográfico de la mezcla de reacción son comparables con la cantidad de estaño fijada en el sólido, determinada por Absorción Atómica [11] o a partir de un ensayo colorimétrico [17].

Tabla III.9: Condiciones de reacción utilizadas para la obtención de las distintas relaciones M'/M buscadas.

Catalizador monometálico	T *(°C)	tiempo** (h)	c*** de M' (mmol/l)		M'/M (y)
			c _i	c _f	
Pt/SiO ₂	90	4	0,41	0	0,2
	90	4	0,90	0	0,4
	120	4	1,46	0,27	0,6
	150	4	1,83	0,36	0,8
	90	4	0,86	0,38	0,2‡
	120	4	1,67	0,81	0,4‡
	150	4	2,34	1,40	0,6‡
Rh/SiO ₂	90	2	0,78	0	0,2
	90	4	3,12	0	0,8
Ni/SiO ₂	90	6	2,99	0	0,2
	150	6	11,9	0	0,8
Pt/TiO ₂	90	4	0,64	0	0,4
	150	4	1,77	0,34	0,8

Nota: * Temperatura de la primera etapa de reacción.

** Tiempo de reacción.

***Concentración para 1 g de M/S (c_i = conc. Inicial y c_f = conc. Final de M')

M' = Sn, M = Pt, Rh o Ni.

‡M' = Ge

De acuerdo a lo visto en III-4.1.1, el catalizador M/S previamente reducido reacciona durante un tiempo determinado con una solución del precursor organometálico. Para calcular la relación Sn o Ge/M de cada uno de los catalizador bimetalicos obtenidos (Tabla III.9), se tomaron muestras de la solución a distintos tiempos de reacción y se analizaron por cromatografía gaseosa. Se utilizó un cromatógrafo gaseoso Varian CP-3800, provisto de una columna capilar FactorFour CP8907 (VF-1ms, 15m x 0,25mm ID, DF=0,25) y se agregó a la solución de partida un volumen perfectamente medido (25 µl) de estándar interno (tetradecano).

En la Figura III.7 y III.8 se muestra (a modo de ejemplo) como varían las relaciones Sn/Pt y Ge/Pt en función del tiempo de reacción.

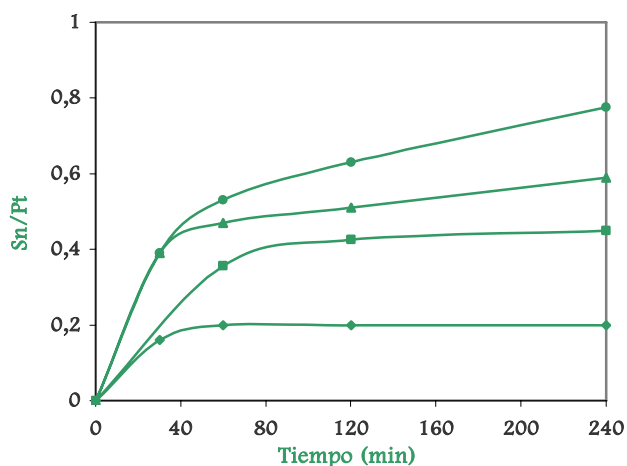


Figura III.7: Variación de la relación Sn/Pt en función del tiempo.

(♦)- Sn/Pt = 0.2, (T = 90°C), (■)- Sn/Pt = 0.4 (T = 90 °C), (▲)- Sn/Pt = 0.6 (T = 120°C), (●)- Sn/Pt = 0.8 (T = 150°C)

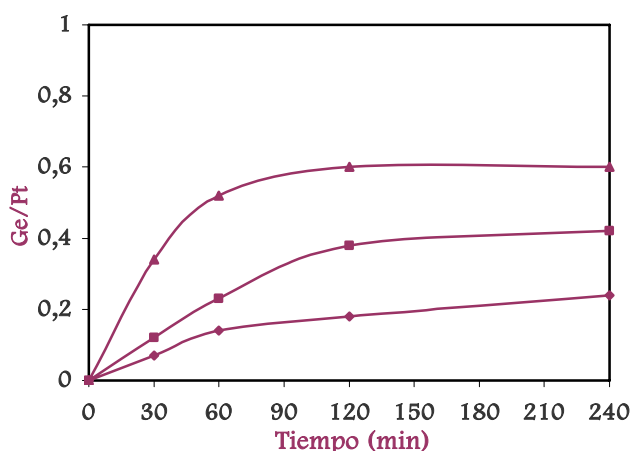


Figura III.8: Variación de la relación Ge/Pt en función del tiempo.

(♦)- Ge/Pt = 0.2, (T = 90°C), (■)- Ge/Pt = 0.4 (T = 120 °C), (▲)- Ge/Pt = 0.6 (T = 150°C).

Podemos ver que para las concentraciones de Sn más bajas ($\text{Sn}/\text{M} = 0,2$ y $0,4$) el SnBu_4 de partida se fijó prácticamente todo en 80 min de reacción. Mientras que para lograr relaciones Sn/Pt más altas se requirió una temperatura más elevada e incluso para superar $\text{Sn}/\text{Pt} = 0,8$ hubiera sido necesario tiempos de reacción más largos. Para el GeBu_4 , se observa claramente un “plateau” para las tres temperaturas de trabajo analizadas. Esto estaría indicando que se ha alcanzado la máxima relación Ge/Pt posible a dichas T.

Para los sistemas PtSn obtenidos a partir del precursor soluble en agua (Bu_3SnOH) no fue posible determinar el contenido de Sn, ya que dicho reactivo no pudo ser visualizado en el análisis cromatográfico.

III-5.2-Determinación del tamaño de partícula de los catalizadores Pt/Sn y Pt/Ge.

El tamaño promedio de partícula de estos catalizadores bimetálicos se determinó utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnica que ya fue descrita en III-3.4. Con las medidas realizadas se obtuvieron los siguientes histogramas (Figura III.9 y Figura III.10):

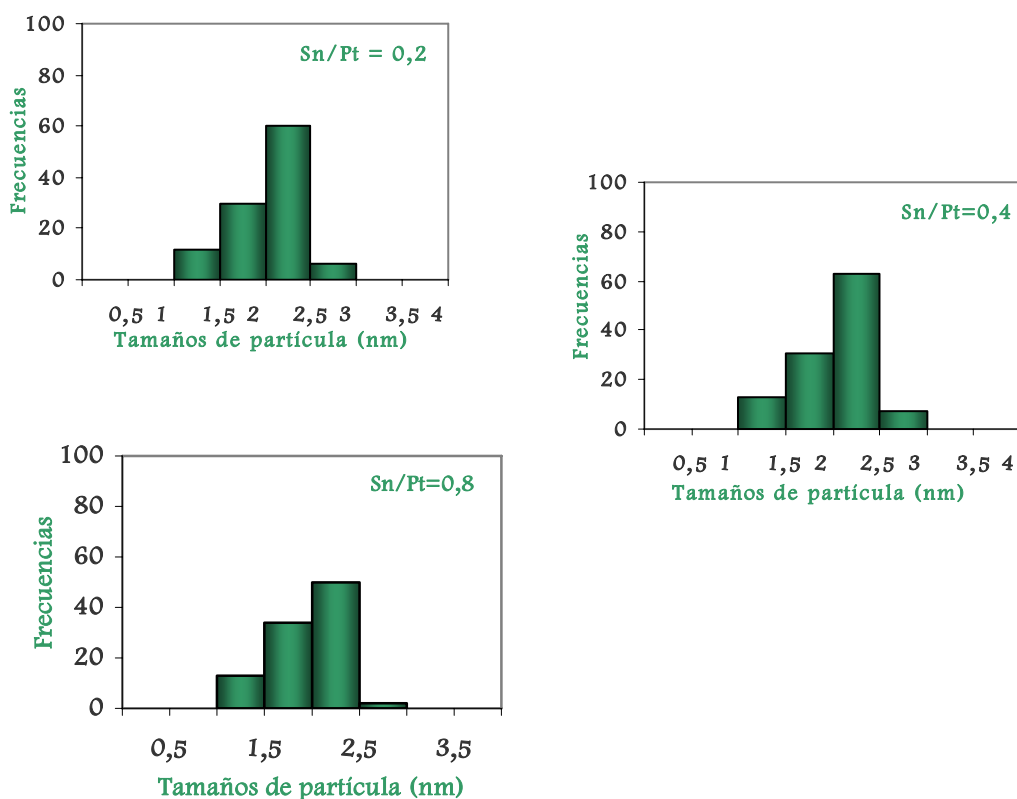


Figura III.9: Histogramas de distribución del tamaño de partícula para los catalizadores $\text{PtSn}_y/\text{SiO}_2$.

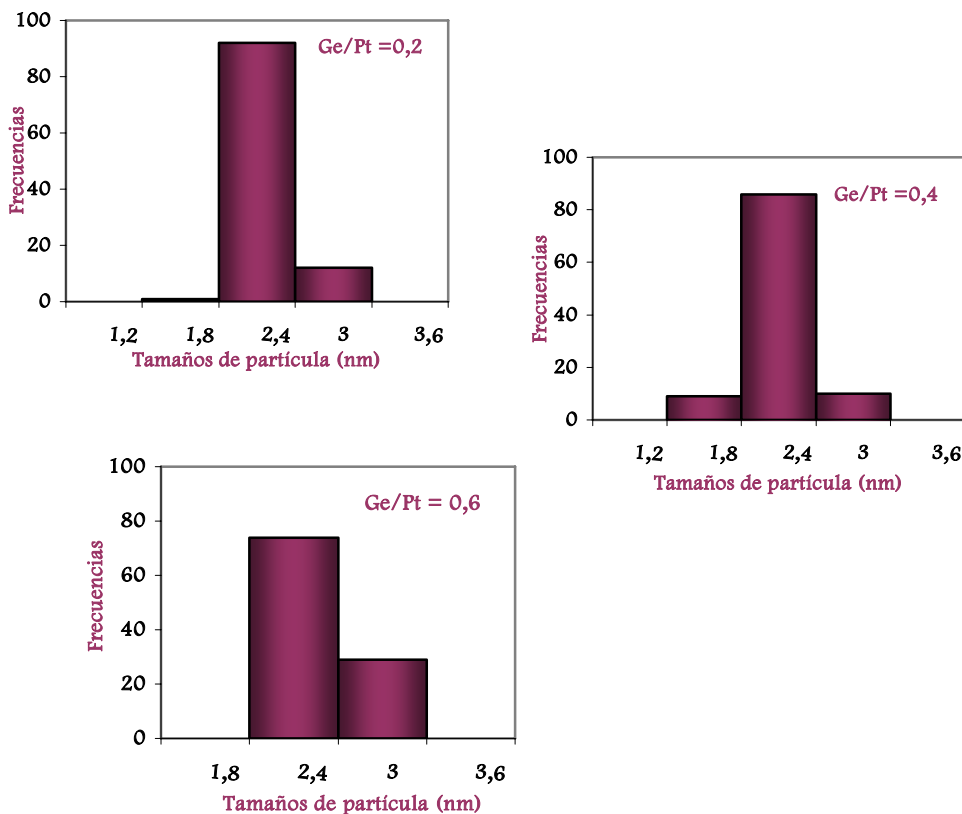


Figura III.10: Histogramas de distribución del tamaño de partícula para los catalizadores PtGe_y/SiO₂.

De los histogramas mostrados en la Figura III.9 se deduce que el estaño fijado sobre el platino soportado, lo hace de manera selectiva. Debido a esto, la distribución de tamaño de partícula (aproximadamente de 2 nm) no se ve afectada significativamente respecto a la del sistema monometálico. Este resultado concuerda con trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación, donde se ha demostrado la especificidad de las reacciones puestas en juego [11, 17].

Para los catalizadores bimetalícos preparados a partir de GeBu₄, se obtuvieron los histogramas que se muestran en la Figura III.10. Los tamaños promedio de partícula para estos catalizadores fueron: 2,1 nm para el PtGe_{0,2}/SiO₂ y el PtGe_{0,4}/SiO₂ y 2,2 nm para el PtGe_{0,6}/SiO₂. Estos valores tampoco difieren significativamente del tamaño de partícula promedio con respecto al catalizador monometálico (2,0 nm), por lo tanto podría decirse que el Ge (al igual que el Sn) también reacciona selectivamente sobre el platino soportado.

III-5.3- Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores Pt/SiO₂ y PtSn_y/SiO₂.

Cuando aplicamos la técnica de XPS, un átomo de una molécula o sólido es bombardeado por un haz de fotones X (rayos X blandos (200-2000 eV)) originándose la ionización y emisión de electrones desde sus niveles internos. La distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos (es decir, el número de fotoelectrones emitidos en función de su energía cinética) puede medirse utilizando un analizador de energía electrónica apropiado, y de ese modo registrarse el espectro fotoelectrónico. Los picos de este espectro corresponderán a los elementos en la superficie de la muestra.

Por otro lado, la energía de enlace de un electrón no sólo depende del nivel desde el cual se produce la fotoemisión, sino también del:

1. estado de oxidación formal del átomo
2. ambiente químico y físico que rodea al átomo

Por lo tanto, cualquier cambio que se produzca en (1) o (2) dará lugar a pequeños cambios en las posiciones de los picos en el espectro, efecto que se denomina “corrimiento químico”.

Es por esto, que la espectroscopia fotoelectrónica XPS es una técnica de sumo interés en catálisis, a pesar de algunos inconvenientes, particularmente el de operar en alto vacío, ya que permite aportar respuestas a dos cuestiones fundamentales:

✘ Las concentraciones relativas de los diferentes componentes en las primeras capas superficiales (15-50 Å).

✘ El estado de oxidación de la fase metálica activa en un catalizador [27].

En este trabajo de tesis se utilizó la técnica de XPS para obtener información de los catalizadores bimetálicos PtSn. Para ello se analizó el de menor (Sn/Pt = 0,2) y mayor contenido de estaño (Sn/Pt = 0,8) y se los comparó con el de platino monometálico, todos soportados sobre SiO₂.

Los espectros XPS se realizaron en un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X dual de Mg/Al-K α y un analizador hemiesférico de electrones Phoibos 150, operado en modo FAT. Los espectros se obtuvieron con un flujo de energía de 30 eV. Las muestras en forma de polvo se prensaron para formar un disco y se montaron en un manipulador que permitió la transferencia desde la cámara de pretratamiento a la cámara de análisis. En la cámara de pretratamiento, las

muestras se redujeron durante 1 hora a 400 °C en flujo de H₂. Los espectros se registraron una vez que en la cámara de análisis la presión residual llegó a un valor menor que 5x10⁻⁹ mbar. Para obtener las energías de enlace se tomó como referencia el C 1s que aparece a 284,6 eV. Las intensidades fueron estimadas por el cálculo de la integral de cada pico, después de sustraerle la línea de base y ajustar los picos experimentales con una distribución mezcla de Lorentz/gaussiana de proporción variable, usando el programa Casa XPS (Casa de Software Ltd, UK).

En la Tabla III-10 se puede ver un resumen de los resultados encontrados a partir del estudio de los niveles Pt 4f_{7/2} y Sn 3d_{5/2} para los catalizadores analizados. Se observan las energías de enlace (BE) para dichos niveles, las relaciones atómica Sn(O)/Pt en la superficie y las cantidades relativas de reducción de estaño (Sn(O)/Sn_{total}).

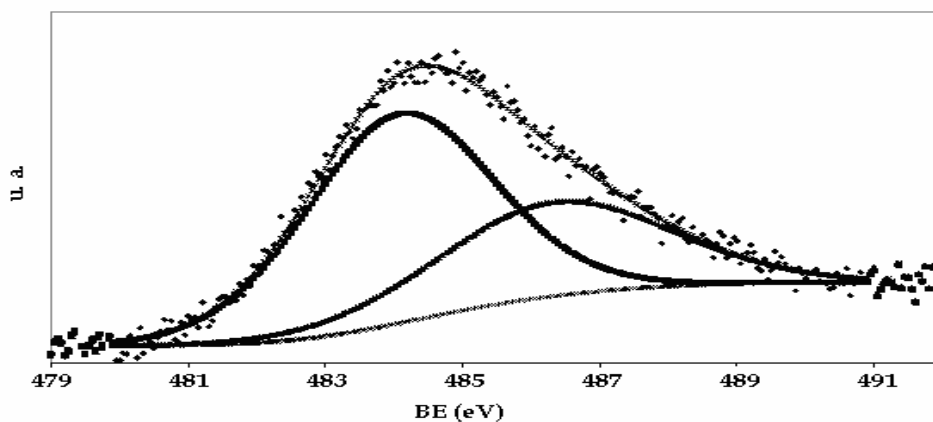
Tabla III.10: Energías de enlace (eV) de los niveles Pt 4f_{7/2} y Sn 3d_{5/2} para los catalizadores Pt y PtSn soportados sobre SiO₂.

Catalizador	BE Pt 4f _{7/2} (eV)	BE Sn 3d _{5/2} (eV)	Relación atómica Sn(O)/Sn _{total}	Relación atómica Sn(O)/Pt
Pt/SiO ₂	71.6	~	~	~
PtSn _{0,2} -BM	71.1	484.1, 486.3	0.55	0.11
PtSn _{0,8} -BM	70.8	484.2, 487.3	0.59	0.47

Nota: BE = energía de enlace.

Para todos los catalizadores, la región correspondiente a Pt 4f_{7/2} mostró un solo pico, que es característico de platino en estado metálico [28], sin embargo, ambas muestras bimetalicas presentaron un desplazamiento de este pico hacia una menor BE. Este hecho es indicativo de la existencia de un aumento en la densidad electrónica del platino originada por la presencia de Sn y que concuerda con resultados previos obtenidos para catalizadores PtSn soportados sobre Al₂O₃, [29, 30]. Por otra parte, los espectros del Sn 3d_{5/2} para dichos catalizadores, presentaron dos bandas (Figura III-11). Una centrada en 484 eV que puede atribuirse al Sn(O) [31], y otra a mayor BE (486,3 y 487,3 eV para PtSn_{0,2} y PtSn_{0,8}, respectivamente), que se atribuye al estaño oxidado (Sn (II) y Sn (IV)). La relación entre el estaño reducido y el estaño oxidado encontrada es aproximadamente 60/40, respectivamente.

a-



b-

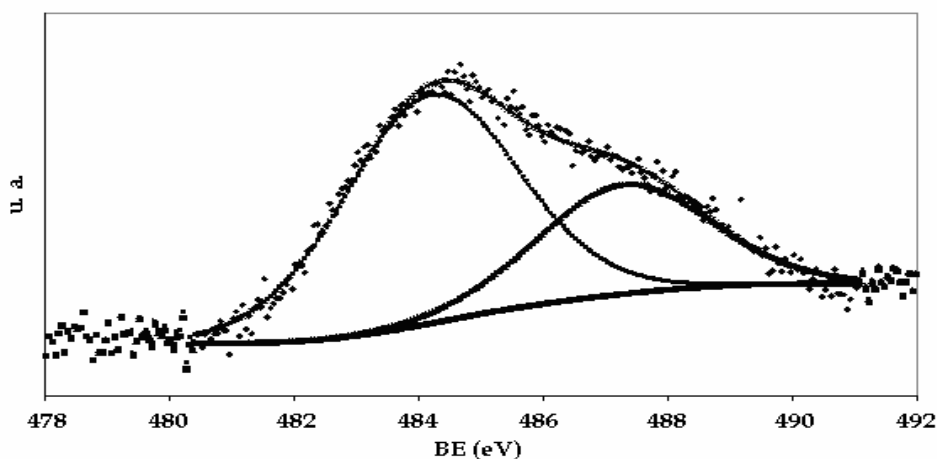


Figura III.11: Espectros de XPS del Sn $3d_{5/2}$ para $PtSn_{0,2}$ (a) y $PtSn_{0,8}$ (b) soportados sobre SiO_2 .

Los resultados obtenidos concuerdan con lo publicado en la bibliografía [24 p.258] para sistemas PtSn-BM. Parte del Pt se encuentra formando aleación con el Sn metálico resultado que fue confirmado mediante ensayos de EXAFS (sección 5.4). Por otro lado, el estaño en estado iónico, probablemente se encuentre en la interfase metal-soporte.

III-5.4- Caracterización de los catalizadores Pt y PtSn_y por espectroscopia EXAFS y XANES.

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) comprende a la espectroscopia de absorción extendida de estructura fina (EXAFS) y la espectroscopia de absorción de la estructura cerca del borde (XANES). Estos métodos son especialmente útiles para la investigación del entorno de partículas metálicas muy pequeñas, que son muy difíciles de estudiar por otras técnicas. En muchos casos la información se puede obtener in situ durante las diferentes etapas de preparación (calcinación, reducción) e incluso durante la reacción catalítica, cuando el catalizador se vuelve inaccesible para las técnicas tradicionales de análisis superficial. Por lo general, es muy difícil de realizar análisis estructurales en sistemas con concentraciones de modificadores (estaño en este caso) por debajo del 1%. Sin embargo, se ha encontrado en bibliografía que los métodos de EXAFS podrían proporcionar información acerca de la geometría y las propiedades electrónicas de los átomos, aun en sistemas muy diluidos. En el caso particular del Pt (metal de base de los catalizadores analizados por estas técnicas) al estudiar el borde de absorción L₃, la medición de la transmisión de rayos-X proporciona información acerca del tipo, número y distancia de los átomos vecinos alrededor dicho metal.

La técnica XANES también brinda información sobre el estado electrónico del elemento absorbente. Para los átomos de platino, el estudio de los bordes L₂ y L₃ aporta información sobre la densidad del estado 5d desocupado, midiendo la transición de los electrones internos a este orbital [29].

Los experimentos de EXAFS de los catalizadores estudiados en este trabajo de tesis, fueron llevados a cabo en la línea XAFS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, Brasil). Los espectros de absorción en el borde L₃ del Pt (11,6 keV) fueron registrados a temperatura ambiente usando un cristal monocromador de Si (111) en el modo transmisión. Las muestras (previamente reducidas según III-2.2 y transferidas a las celdas bajo corriente de N₂) fueron medidas en H₂ en celdas con paredes de kapton para evitar la oxidación. La oscilación EXAFS fue extraída de los espectros de absorción por métodos estándar [32]. La región del pre-borde fue aproximada por una curva victoreana modificada. La normalización se realizó dividiendo por la altura del borde de absorción y el fondo fue sustraído utilizando rutinas spline cúbicas. Las contribuciones principales fueron aisladas utilizando transformadas de Fourier de las funciones EXAFS resultantes. Los corrimientos de fase y las amplitudes para Pt-Pt y Pt-Sn fueron calculados utilizando

la rutina FEFF [33]. La calibración de las energías se realizó midiendo simultáneamente la absorción de láminas metálicas.

Los sistemas estudiados fueron: los catalizadores monometálicos a base de Pt soportado sobre SiO_2 y TiO_2 , y los bimetálicos $\text{PtSn}_{0,4}/\text{TiO}_2$, $\text{PtSn}_{0,8}/\text{TiO}_2$ y $\text{PtSn}_{0,8}/\text{SiO}_2$, con el objetivo de analizar los efectos del Sn sobre el Pt.

El análisis de los datos para ambos catalizadores monometálicos, Pt/TiO_2 y Pt/SiO_2 , sólo requirió un ajuste Pt-Pt, sugiriendo que en ambas muestras el Pt se encuentra en forma metálica. El número de coordinación promedio para la capa Pt-Pt para estas dos muestras fue menor que 12 (que es el número de coordinación promedio de una lámina de Pt), indicando el pequeño tamaño de los cristales. El número de coordinación para el catalizador soportado sobre TiO_2 es mayor (10,5) que el del catalizador Pt/SiO_2 (8,3) (ver datos en la Tabla III.11), en concordancia con los datos TEM, que mostraron un menor tamaño de partículas en este último.

Tabla III.11: Resultados de los ajustes EXAFS. N: número de coordinación; R: distancia interatómica; σ^2 : factor de Debye-Waller.

Catalizador	Par	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^{-2}$
Pt/TiO₂	Pt-Pt	10,5 (5)	2,74 (3)	0,0060 (6)
PtSn_{0,4}/TiO₂	Pt-Pt	8,5 (9)	2,72 (3)	0,0063 (6)
PtSn_{0,8}/TiO₂	Pt-Sn	0,5 (2)	2,75 (2)	0,0052 (2)
	Pt- Pt	9,1 (9)	2,77 (4)	0,0052 (2)
Pt/SiO₂	Pt-Pt	8,3 (1)	2,73 (1)	0,0064 (2)
PtSn_{0,4}/SiO₂	~	~	~	~
PtSn_{0,8}/SiO₂	Pt-Sn	1,4 (2)	2,66 (4)	0,014 (2)
	Pt-Pt	4,5 (5)	2,74 (4)	0,0081 (4)

El catalizador bimetálico $\text{PtSn}_{0,4}/\text{TiO}_2$ no evidencia formación de aleación PtSn; la diferencia más significativa con el catalizador monometálico es la importante disminución que se produce en el número de coordinación Pt-Pt: 10,5 para Pt/TiO_2 vs. 8,5 para $\text{PtSn}_{0,4}/\text{TiO}_2$. Si se supone que las partículas son esféricas, esto significaría aproximadamente una reducción a la mitad del tamaño en el catalizador bimetálico. Al aumentar el contenido de estaño, aparece una fracción de aleación PtSn,

evidenciada por la existencia de una capa de Sn alrededor del Pt en el ajuste del catalizador $\text{PtSn}_{0,8}/\text{TiO}_2$. Sin embargo, observando los valores de N para Pt-Pt y Pt-Sn surge que la fracción de aleación es muy pequeña comparada con el Pt no aleado.

Cuando se compara esta muestra con un catalizador de similar relación atómica Sn/Pt, pero soportado sobre SiO_2 ($\text{PtSn}_{0,8}/\text{SiO}_2$, Tabla III.11) se ve que éste presenta un mayor número de coordinación Pt-Sn, indicando que en este caso hay una mayor proporción de Pt aleado que en el catalizador soportado sobre TiO_2 . Además, para el catalizador soportado sobre TiO_2 fue necesario el uso de una tercera acumulación en el ajuste de los datos, lo cual se origina en un desorden no gaussiano asociado con la muestra [34]. Este efecto no fue observado en los catalizadores soportados sobre SiO_2 ni tampoco en sistemas $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ anteriormente estudiados [30] y es una evidencia de la fuerte interacción del Pt con el soporte, que se presenta en el caso del TiO_2 .

En la Figura III.12 se muestran los espectros XANES del borde L_3 del Pt de los dos catalizadores soportados sobre TiO_2 en comparación con el de una lámina delgada de Pt. El aumento en la intensidad de la línea blanca y el corrimiento en la energía del borde que se observan para el catalizador monometálico, indica una transferencia de carga del nivel Pt $5d$ al soporte.

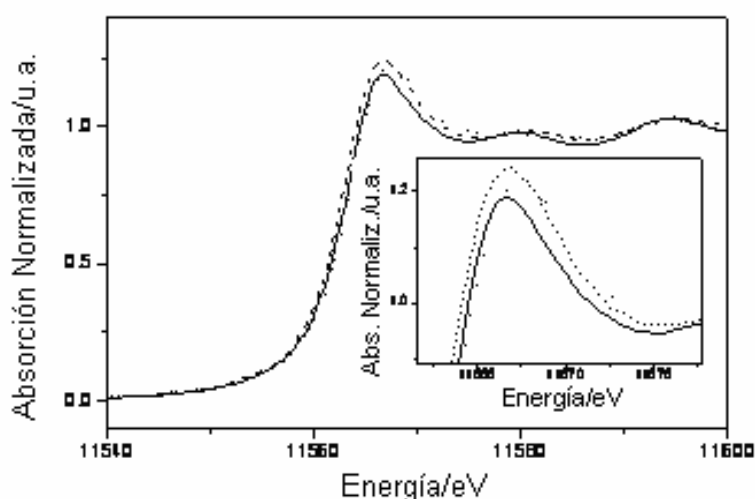


Figura III.12: Comparación de los bordes de absorción L_3 del Pt para los catalizadores Pt/TiO_2 (línea de guiones), $\text{PtSn}_{0,4}/\text{TiO}_2$ (línea punteada) y para un foil de Pt (línea llena). El detalle de la línea blanca se muestra en el inserto.

Este cambio en la energía y en la intensidad de la línea blanca también se observa cuando se añade Sn al catalizador. El efecto combinado de la fuerte interacción con el soporte y la adición del segundo metal hacen que sea difícil de correlacionar estos cambios. Ambos resultados EXAFS y XANES indican una fuerte interacción de Pt con el soporte. La disminución en el tamaño de las partículas después de la adición de Sn puede atribuirse más a esta interacción que a un efecto del segundo metal, ya que en el catalizador PtSn_{0,4} no se encuentra evidencia de una interacción directa entre Pt y Sn por EXAFS y en el caso del PtSn_{0,8} sólo se ha detectado una muy pequeña cantidad de aleación presente. Por lo tanto, en los sistemas con agregado de Sn donde se reduce el tamaño de las nanopartículas de Pt, puede ocurrir un incremento de la interacción con el soporte y de esta manera, el metal de base pueden ser fácilmente cubiertos por especies TiO_x.

III-5.5-Hidrogenación de cinamaldehído como test catalítico.

La hidrogenación de cinamaldehído es una reacción de importancia tanto desde el punto de vista comercial como por las posibilidades de investigación que brinda, tal es así que ha sido ampliamente estudiada en el área catalítica. El vasto material bibliográfico disponible nos permitió elegir al cinamaldehído como molécula test a la hora de caracterizar la fase activa de los sistemas catalíticos utilizados en este trabajo de tesis.

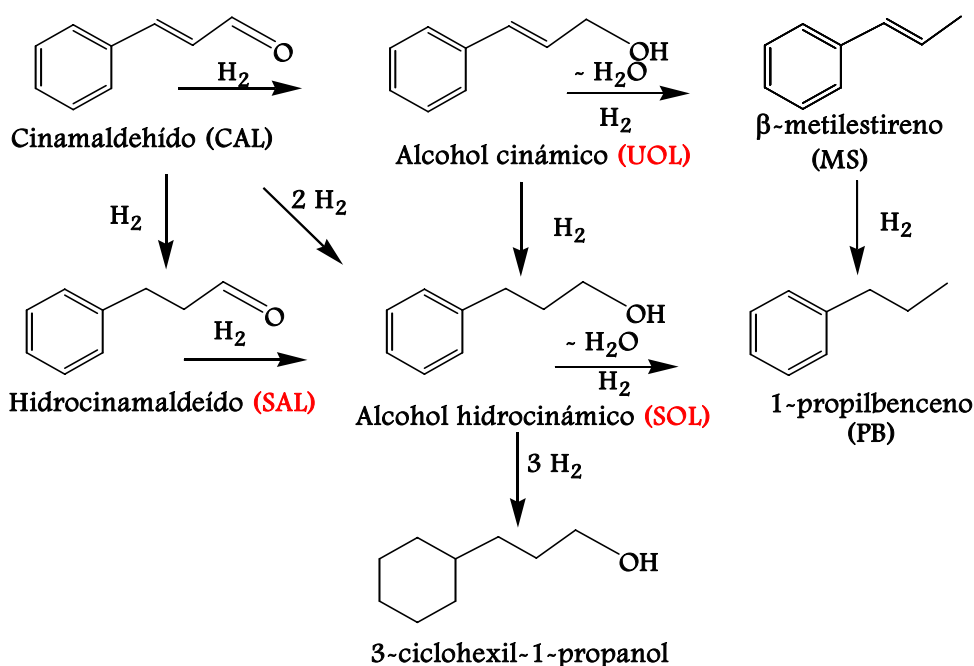


Figura III.13: Esquema de reacción de la hidrogenación de cinamaldehído.

En la Figura III.13 se muestran todas las rutas de hidrogenación posibles. De la diversidad de productos que pueden obtenerse, el alcohol cinámico es de gran interés en la industria de la perfumería por su aroma y sus propiedades fijativas, además de ser un intermediario importante en la síntesis del antibiótico cloromicetina [35].

III-5.5.1- Ensayo experimental.

La reacción de hidrogenación en fase líquida de cinamaldehído se realizó en colaboración con el grupo de trabajo de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Porto. La misma se llevó a cabo en un reactor agitado de acero inoxidable. La mezcla de reacción compuesta de n-heptano (Aldrich, 99% como solvente), 0,14 g de cinamaldehído (Fluka, 98%), n-decano (Fluka, 98%, como estándar interno para cromatografía gaseosa) y 0,20 g de catalizador, antes de ser llevada a la temperatura de reacción (90°C), fue burbujeada con nitrógeno (3 bar) para remover trazas de oxígeno disuelto. Una vez alcanzada la temperatura final, se utilizó hidrógeno (3 bar) para purgar el nitrógeno y llevar el sistema a la presión deseada (10 bar). El curso de la reacción fue seguido tomando una serie de micromuestras, las que fueron analizadas cromatográficamente en un equipo DANI GC-1000, equipado con un inyector split/splitless, una columna capilar WCOT de 30 m x 0,32 mm ID, con fase estacionaria CP Sil 8 CB y detector de ionización de llama. Los resultados se analizaron en términos de conversión de cinamaldehído, selectividad a los diferentes productos y velocidad inicial de reacción, como se describe en referencias [18, 36].

Como solvente de reacción se empleó n-heptano, con el objeto de evitar la aparición de reacciones laterales, tales como la formación de acetales que tendrían lugar en el caso de emplear isopropanol.

Como puede verse en la Figura III.13, la hidrogenación puede llevarse a cabo en el doble enlace C=C (SAL), en el grupo carbonilo C=O (UOL) o en ambos (SOL); además el anillo bencénico es susceptible de ser hidrogenado, también pueden ocurrir reacciones de hidrogenólisis dando productos de craqueo y reacciones de isomerización del alcohol insaturado al aldehído saturado. Como dijimos al principio, el producto generalmente buscado es el alcohol cinámico (UOL).

En la Tabla III.12 se presentan los resultados catalíticos de la hidrogenación del cinamaldehído, sobre el catalizador Pt/SiO₂ y los sistemas bimetálicos preparados empleando SnBu₄ y Bu₃SnOH como precursores de Sn, y GeBu₄ como precursor de Ge.

Tabla III.12: Resultados catalíticos obtenidos en la hidrogenación de cinamaldehído empleando los catalizadores Pt, PtSn y PtGe soportados sobre SiO₂ (selectividades medidas al 50% de conversión).

Catalizador	r _i [*]	SAL	SOL	UOL	Otros
Pt/SiO ₂	106	54	7	7	32
PtSn _{0,2} /SiO ₂	3180	29	17	33	21
PtSn _{0,4} /SiO ₂	2582	28	16	43	13
PtSn _{0,6} /SiO ₂	750	10	6	74	10
PtSn _{0,8} /SiO ₂	147	6	4	80	10
PtSn _A /SiO ₂ **	2427	52	13	30	5
PtSn _B /SiO ₂ **	686	50	13	21	16
PtGe _{0,2} /SiO ₂	344	51	7	3	39
PtGe _{0,4} /SiO ₂	321	54	5	2	39
PtGe _{0,6} /SiO ₂	325	54	6	3	37

Nota: *velocidad inicial de reacción (μmol s⁻¹ gPt⁻¹)

**obtenidos a partir de Bu₃SnOH (75 mg de Bu₃SnOOCCH₃ para PtSnA y 60 mg para PtSnB). En todos los casos las selectividades fueron calculadas para el 50% de conversión.

Otros: 1-propilbenceno, β- metilestireno y 3- ciclohexil- 1- propanol.

El catalizador Pt/SiO₂ presenta un nivel de actividad menor que todos los catalizadores bimetalicos y, además, la selectividad a UOL (el producto buscado) es tan sólo del 7% para el 50% de conversión. Estos valores de selectividad a UOL, son similares a los reportados para otros sistemas, en condiciones donde no se manifiesta efecto SMSI [37, 38].

La adición de estaño al catalizador de Pt/SiO₂ produce un cambio notable en la distribución de productos y en la velocidad de la reacción. En la Tabla III.12 se presentan los valores de selectividad a UOL, SAL y SOL para un 50% de conversión, en función de la relación Sn/Pt de los catalizadores. En esta tabla se observa que la selectividad a UOL aumenta con el contenido de Sn, alcanzando un valor máximo de 80% para el catalizador con mayor relación Sn/Pt. Paralelamente podemos ver que hay una disminución en la selectividad hacia el SAL (ver Figura III.14). Valores de

selectividad a UOL similares a estos fueron reportados previamente en la hidrogenación del aldehído cinámico, para sistemas promovidos por el soporte, tales como, zeolitas con especial selectividad geométrica [39-41]. En el caso de este trabajo, el uso de SiO_2 descarta cualquier efecto promotor del soporte, por lo que los resultados obtenidos son atribuibles exclusivamente a la naturaleza de la fase activa.

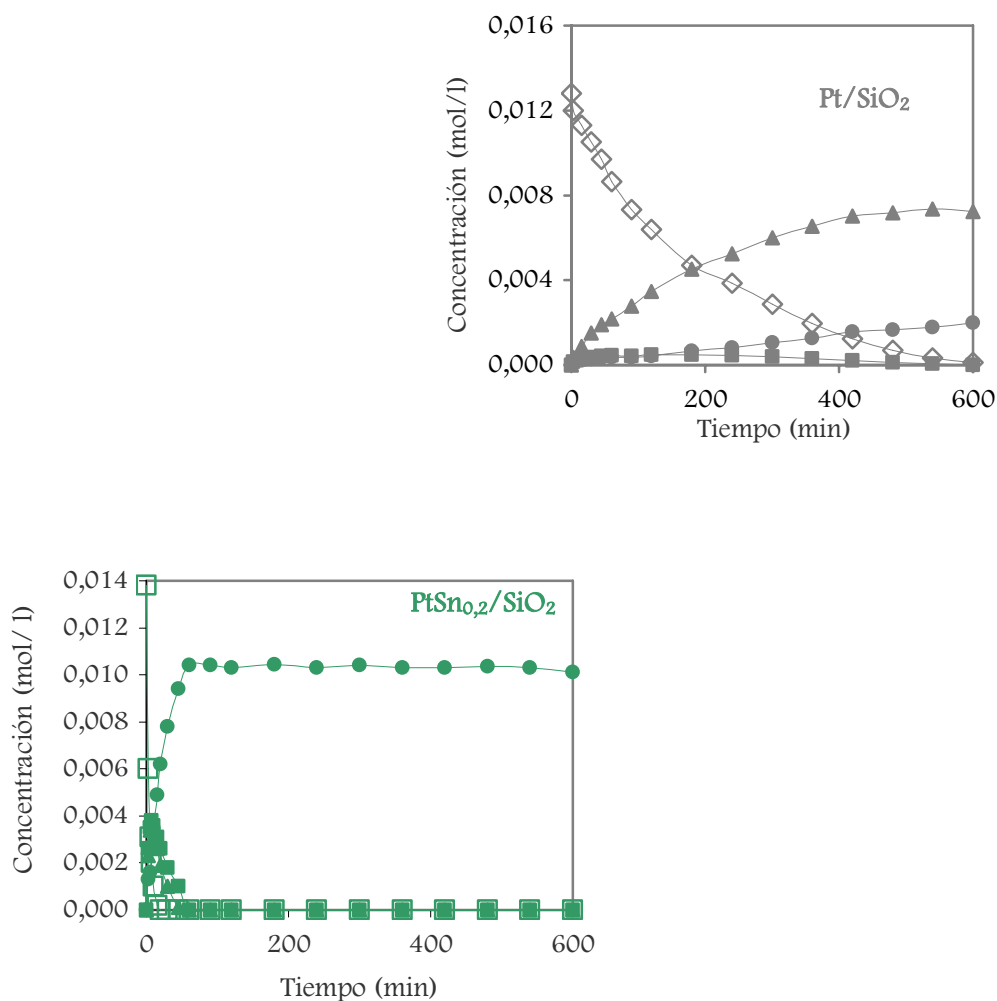


Figura III.14: Distribución de los productos de reacción en la hidrogenación de cinamaldehído con Pt/SiO₂ y PtSn_Y/SiO₂.

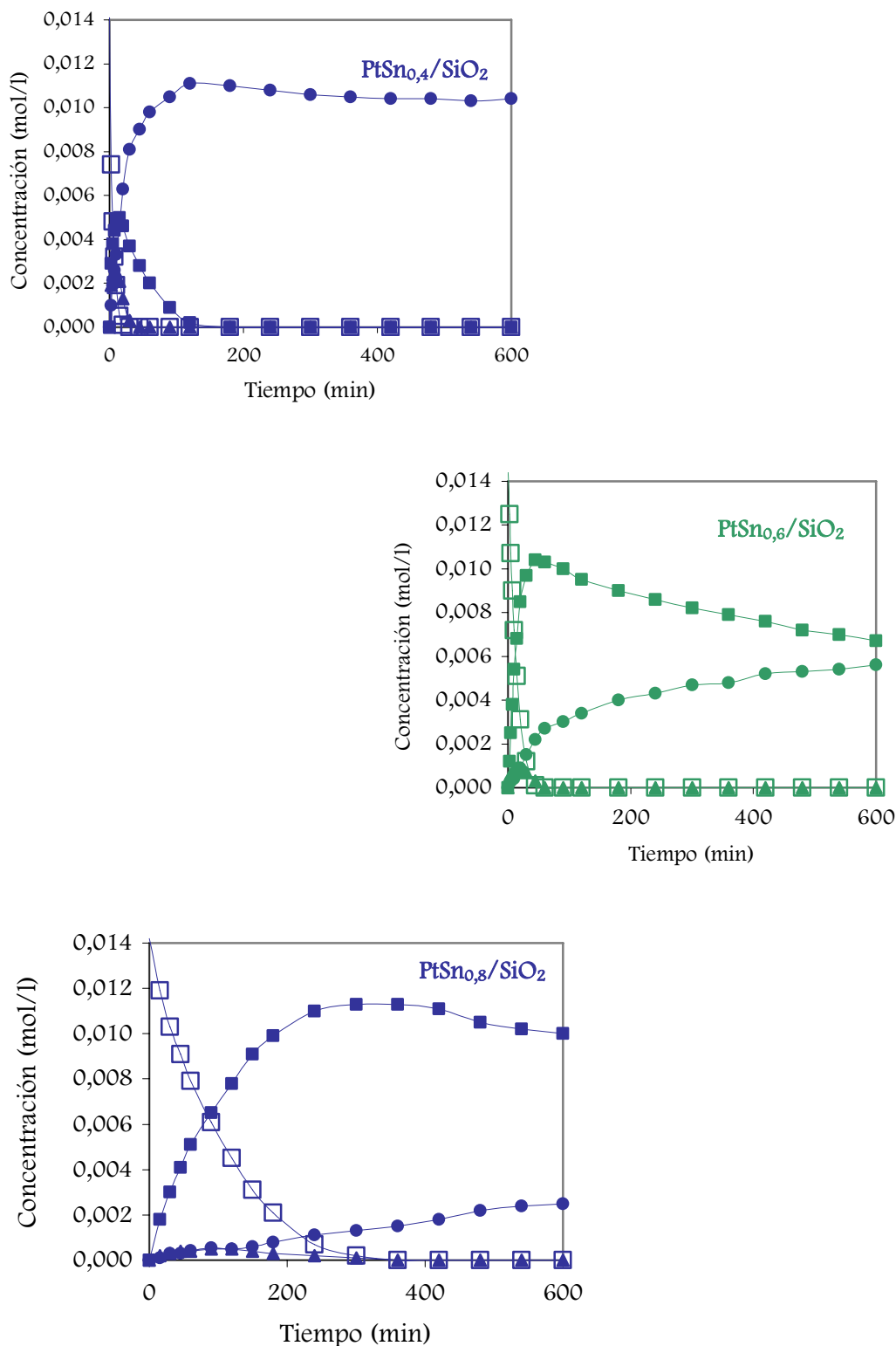


Figura III.14 (continuación): Distribución de los productos de reacción en la hidrogenación de cinamaldehído con Pt/SiO₂ y PtSn_Y/SiO₂.

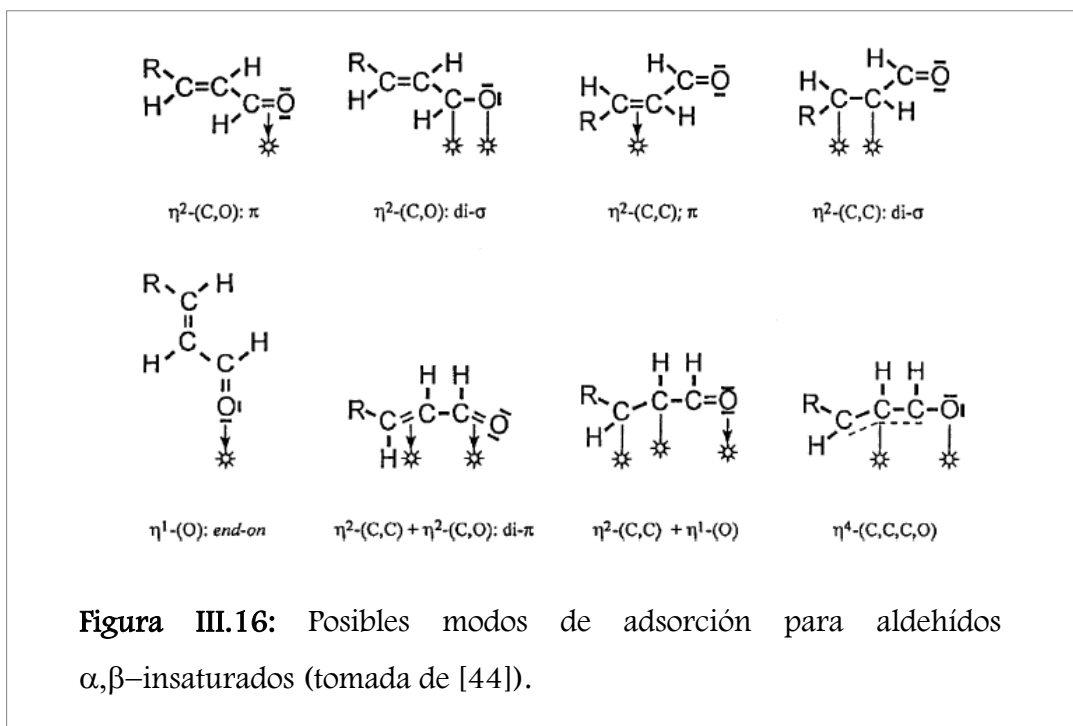
● – alcohol hidrocínámico, □ – Cinamaldehído, ■ – alcohol cinámico, ▲ – hidrocínamaldehído

Para estos sistemas resulta interesante observar también el efecto del agregado de Sn sobre la velocidad de reacción. Para todas las concentraciones de Sn analizadas, la velocidad de la reacción de hidrogenación sufre un aumento con respecto a la del catalizador monometálico Pt/SiO₂, alcanzándose los valores máximos para una relación Sn/Pt = 0,2-0,4. Estos resultados concuerdan con los publicados en bibliografía, pudiendo concluir que la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores utilizados se corresponde con lo esperado para estos sistemas. El comportamiento obtenido es atribuido a la creación de un nuevo tipo de sitio activo, como consecuencia de la interacción específica entre el SnBu₄ y el Pt soportado [18, 42].

Los resultados catalíticos sugieren que la hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores de Pt soportado ocurre a través de la formación de diversos intermediarios, los cuales dependen de las características superficiales del catalizador. Delbecq y Sautet han modelado la adsorción de varios aldehídos α,β -insaturados (acroleína, crotonaldehído, prenal y cinamaldehído) utilizando la aproximación de Hückel en cristales de platino y de paladio [43]. Estos autores encontraron que el modo de la adsorción de la molécula es fuertemente dependiente de la naturaleza del metal y del tipo de cara expuesta. En este sentido, en la cara Pt(111) la forma que se adsorbe preferentemente es la di- σ (especie que permitirá la obtención del alcohol insaturado, dado que ese modo de adsorción favorece el ataque selectivo del grupo C=O), en Pd(111) y Pt(100) la forma planar η^4 y en los “escalones” Pt(111) la forma $\eta^2(\text{C,C}):\pi$ (Figura III.16). Estos resultados indican que para catalizadores de Pt soportado con mayor tamaño de partícula (con baja dispersión) que tienen una alta contribución de las caras Pt(111), el UOL será el producto obtenido en mayor porcentaje. Mientras que para el caso de altas dispersiones (como los catalizadores aquí empleados), el número de caras Pt (100) y Pt (110) es más alto, favoreciendo la adsorción de CAL en la forma η^4 y $\eta^2(\text{C,C}):\pi$ y llevando a la hidrogenación preferencial de doble enlace C=C.

La hidrogenación del grupo C=O muestra un considerable aumento para los catalizadores modificados con Sn. Como ya mencionamos, cuanto más alto es el contenido de Sn, más alta es la selectividad hacia UOL. En estos catalizadores, la dilución de los sitios de platino favorece la presencia de especies del tipo $\eta^1\text{-}(\text{O})$ para la adsorción del cinamaldehído, inhibiendo otras formas de absorción química como la $\eta^2\text{-}(\text{C}, \text{C})$ y $\eta^4\text{-}(\text{C}, \text{C}, \text{C}, \text{O})$, favorables para la hidrogenación del grupo C=C. Este tipo de modificación geométrica introducida por el estaño es más pronunciada para

las muestras con un contenido más elevado de dicho metal. De esta manera, el PtSn_{0.8} presenta una dilución más alta del platino y una mayor concentración de la especie η^1 -(O), lo que conduce a un aumento en la selectividad a UOL.



Los efectos electrónicos también juegan un papel importantes en la adsorción química de los intermediarios de reacción. La existencia de “sitios ácidos de Lewis”, debido a la presencia de Sn iónico, tiende a promover el ataque del H₂ al grupo C=O, llevando a un incremento en la velocidad de reacción y la selectividad a UOL. Este tipo de modificaciones electrónicas parece desempeñar un papel fundamental en moléculas con grupo fenilo, como en el caso del cinamaldehído [36].

También se llevó a cabo la hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores obtenidos a partir del compuesto soluble en agua Bu₃SnOH, PtSn_A y PtSn_B, con el objetivo de comprobar si eran tan activos y selectivos como los preparados con SnBu₄. Como puede verse (Tabla III-12), con ambos catalizadores se mejoró la selectividad a UOL con respecto al Pt/SiO₂, aunque se mantuvo también un alto porcentaje de SAL. Por otro lado, las velocidades iniciales obtenidas son similares a los sistemas con relación atómica 0,4-0,6, resultado que nos estaría indicando que la cantidad de Sn que se fija a partir del compuesto Bu₃SnOH es menor a la esperada, de acuerdo a la cantidad de Bu₃SnOOCCH₃ utilizada. A pesar de ello, la mejora en la selectividad a UOL permite considerar que las técnicas QOMS/M pueden ser llevadas a cabo en

solución acuosa, siendo por lo tanto una alternativa válida para obtener catalizadores PtSn soportados en condiciones más amigables con nuestro medio ambiente.

Como vimos en las secciones anteriores, también decidimos ensayar otro de los precursores organometálicos clásicos, GeBu_4 . Para ver si los sistemas obtenidos se comportaban de forma similar a los de PtSn, se testaron en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído. Los resultados mostrados en la Tabla III-12 y la Figura III-15 coinciden con los publicados en bibliografía para este tipo de sistemas [45], y difiere significativamente de la distribución de productos lograda con PtSn. A partir de los datos obtenidos, podemos concluir que esta nueva fase activa (PtGe) no sería selectiva a la hidrogenación del doble enlace $\text{C}=\text{O}$, aunque si algo más activa que la del Pt monometálico.

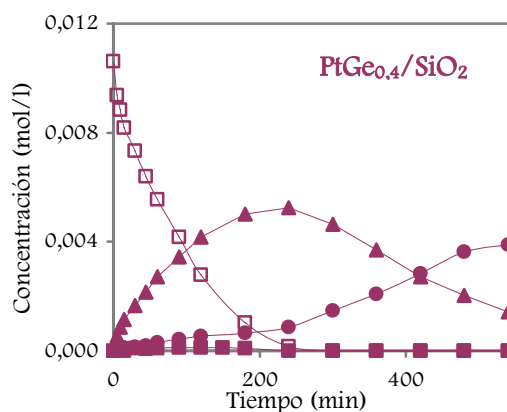
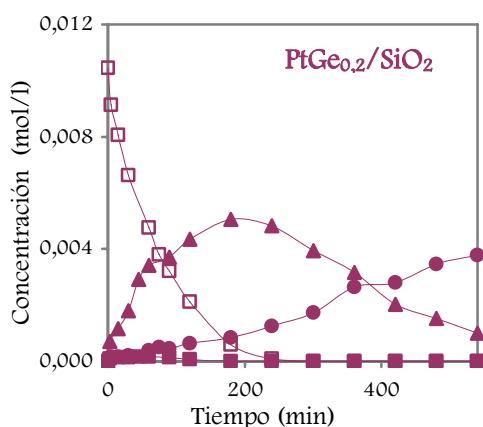


Figura III.15: Distribución de los productos de reacción en la hidrogenación de cinamaldehído con $\text{PtGe}_y/\text{SiO}_2$.

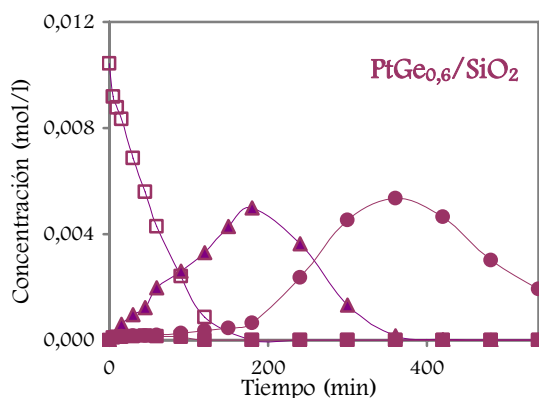


Figura III.15 (continuación): Distribución de los productos de reacción en la hidrogenación de cinamaldehído con PtGe_y/SiO₂.

● – alcohol hidrocínámico, □ – cinamaldehído, ■ – alcohol cinámico, ▲ – hidrocínamaldehído

III-6-CONCLUSIONES.

Los catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂ ((Rh/SiO₂ y Pt/SiO₂ 1% y Ni/SiO₂ 2%) fueron obtenidos por intercambio iónico. Dicha técnica nos permite obtener catalizadores con alta dispersión de la fase metálica y distribución homogénea de tamaño de partícula.

El catalizador monometálico soportado sobre TiO₂ (Pt/TiO₂) fue obtenido por el método de deposición fotoquímica. Este método permite integrar la preparación del soporte y la deposición directa de la especie metálica activa, mediante el uso de equipos simples y poco costosos, además permite controlar el tamaño de partícula y el estado de oxidación del metal depositado.

A través de reacciones superficiales controladas, empleando técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), obtuvimos los sistemas bimetálicos MSn/SiO₂ (M = Pt, Ni o Rh), PtSn/TiO₂ y PtGe/SiO₂. Dicha técnica fue implementada también, para la obtención de PtSn/SiO₂ a partir de un precursor soluble en agua (Bu₃SnOH), con el fin de trabajar en condiciones más amigables con el medio ambiente.

Los estudios de caracterización realizados nos permitieron determinar: la temperatura de activación de los catalizadores monometálicos (TPR), la distribución del tamaño de partícula de los sistemas mono y bimetálicos (TEM), y la dispersión (Quimisorción de H_2) de dichos catalizadores. En los sistemas bimetálicos (PtM'/SiO₂) se determinó que existe una interacción específica entre el Pt y el segundo metal (M' = Sn o Ge), ya que no se modificó sustancialmente la distribución de tamaño de partícula ni su tamaño promedio.

Mediante los ensayos de XPS se observó la presencia de Sn(O) y estaño oxidado (Sn (II) y Sn (IV)), en una relación aproximada 60/40, respectivamente. Parte del Pt se encontraría formando aleación con el Sn metálico (resultado que fue confirmado mediante ensayos de EXAFS), mientras que el estaño en estado iónico, probablemente se encuentre en la interfase metal-soporte.

En los ensayos de EXAFS y XANES se ve que hay una mayor proporción de Pt aleado en los catalizadores soportados sobre SiO₂ que sobre TiO₂. Además en estos últimos se evidencia una fuerte interacción metal-soporte, típica de los sistemas soportados sobre óxidos parcialmente reducibles.

Por último, se analizó el comportamiento de los catalizadores obtenidos en la hidrogenación de cinamaldehído (una reacción ampliamente estudiada en el área catalítica) con el fin de conocer si las características de la fase activa se corresponden con las de sistemas catalíticos similares. De acuerdo con los resultados, concluimos que en los catalizadores PtSn_y se evidencia la creación de un nuevo tipo de sitio activo (consecuencia de la interacción específica entre el SnBu₄ y el Pt soportado y reducido), donde existe una convergencia entre efectos geométricos (dilución de sitios sobre Pt) y electrónicos (aumento de la densidad electrónica del Pt), favoreciendo la activación del grupo C=O del cinamaldehído y aumentando la selectividad al producto deseado (el alcohol insaturado = UOL).

Para los catalizadores PtGe_y/SiO₂ la nueva fase activa (PtGe) no sería selectiva a la hidrogenación del doble enlace C=O, aunque si algo más activa que la del Pt monometálico.

III-7-BIBLIOGRAFÍA.

- [1]-N.M. Bertero, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2007).
- [2]- R.D. Gonzalez, H. Miura, Catal. Rev. 36 (1994) 145.
- [3]-J.F. Le Page, Catalyse de contact, cap. V, Ed. Technip (1978).
- [4]-M. Schreier, J.R. Regalbutto; J. Catal. 225 (2004) 190.
- [5]-A.M.T. Silva, B.F. Machado, H. T. Gomes, J.L. Figueiredo, G.Drazic, J.L. Faria; Nanopart Res 12 (2010) 121.
- [6]-C. Perego, P. Villa; Catal. Today 34 (1997) 281.
- [7]-J.A. Dalmon, G.A. Martín, J. Catal. 66 (1981) 124.
- [8]-C. Gomes Silva, J.L. Faria; Phot. Phot. Sci. 8 (2009) 705.
- [9]-W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria.; J. Mol. Catal. A: Chem. 235 (2005) 194.
- [10]-W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria; Appl. Catal. B: Env. 56 (2005) 305.
- [11]-G. F. Santori; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2000).
- [12]-A. Jones, B. Mc Nicol, Temperature Programmed Reduction for Solid Material Characterization, New York (1986).
- [13]- L.W. Ho, C. P. Hwang, J.F. Lee, I. Wang, C.T. Yeh; J. Mol. Catal. A: Chem. 136 (1998) 293.
- [14]-E. Ruckenstein, H.Y. Wang; J. Catal. 190 (2000) 32.
- [15]-O. Clause, L. Bonneviot, M. Che; J. Catal. 138 (1992) 195.
- [16]-M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. González-Ortiz de Elguea, J.R. González-Velasco; J. Mol. Catal. A: Chem. 120 (1997) 185.
- [17]-V. Vetere; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2007).
- [18]- G.F. Santori, M.L. Casella, O.A. Ferretti; J. Mol. Catal. A 186 (2002) 223
- [19]-J. Margitfalvi en Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin Vol. 4 (1984) 891
- [20]-O.A. Ferretti, M.L. Casella; Lat. Am. Appl. Res. 25 (1995) 125.
- [21]-O.A. Ferretti; Tesis Doctoral, Universidad Pierre y Marie Curie, Paris VI (1986).
- [22]-O.A. Ferretti, C. Lucas, J.C. Candy, J.M. Basset, B. Didillon, F. Le peltier, J. Mol. Catal. 103 (1995) 125.
- [23]-O.A. Ferretti, J.P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J.C. Candy, J.M. Basset, J. Mol. Catal. 67 (1991) 283.
- [24]-J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo; Modern Surface Organometallic Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim (2009).
- [25]-F.Z. Bentahar, J.P. Candy, J.M. Basset, F. Le Peltier, B. Didillon; Cat. Tod. 66 (2001) 303.

- [26]-A.B. Merlo, B.F. Machado, V. Vetere, J.L. Faria, M.L. Casella; *Appl. Catal. A: General*, In Press, Corrected Proof, Available online 24 May 2010.
- [27]-J.W. Niemantsverdriet; *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim (2007) p. 41.
- [28]-C.D. Wagner, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, Gathersburg, 1989.
- [29]-J.M. Ramallo López, G.F. Santori, L. Giovanetti, M.L. Casella, O.A. Ferretti, F. Requejo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11441.
- [30]- G.J. Siri, J.M. Ramallo-López, M.L. Casella, J.L.G. Fierro, F.G. Requejo, O.A. Ferretti; *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2005) 239.
- [31]-J.A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Chaturvedi, J. Hrbek, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11149.
- [32]-D.Koningsberger, R.Prins (Eds.) *X-ray Abs. Tech. EXAFS, SEXAFS, XANES*, Wiley:N.York, 1988.
- [33]-S.I. Zabinsky; J.J. Rehr; A. Ankudinov; R.C. Albers; M.J. Eller; *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2995.
- [34]-A.I. Frenkel, J.J. Rehr; *Phys. Rev. B* 48 (1993) 585.
- [35]- Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* (4th ed.), I. Kroschwitz, Ed., Wiley, New York (1992) Vol. 6, 349.
- [36]-A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp; *Carbon* 46 (2008) 1194.
- [37]-H. Ma, L. Wang, L. Chen, Ch. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian, *Catal. Comm.* 8 (2007) 452
- [38]-M. Lashdafa, J. Lahtinen, M. Lindblad, T. Venäläinen, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* 276 (2004) 129.
- [39]-P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard, *Catal.Lett.* 5 (1990) 169.
- [40]-D.G. Blackmond, R. Oukazi, B. Blanc, P. Gallezot, *J. Catal.* 131 (1991) 401.
- [41]-A. Waghray, D.G. Blackmond, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6002.
- [42]-G.F. Santori, M.L. Casella, G.J. Siri, O.A. Ferretti, A. Moglioni, G. Moltrasio Iglesias; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2063.
- [43]-F. Delbecq, P. Sautet; *J. Catal.* 152 (1995) 217.
- [44]-P. Claus, *Top. Catal.* 5 (1998) 51.
- [45]-I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 284 (2008) 161

CAPITULO IV

Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

CAPÍTULO IV: HIDROGENACIÓN DE FURFURAL CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.

Para lograr cambios en la actividad y selectividad del catalizador utilizado podemos realizar diferentes variaciones, no sólo de las propiedades estructurales del sólido, sino también en las condiciones de reacción. En este capítulo estudiaremos el efecto de alguno de esos factores:

✿ *Metal de base. Analizaremos los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación de furfural con tres catalizadores monometálicos soportados (Pt, Rh y Ni/SiO₂) y en función de estos seleccionaremos el metal que demuestre ser más activo y selectivo para el estudio del resto de las variables.*

✿ *Temperatura de reacción. Se seleccionará como temperatura de trabajo aquella en la que el catalizador monometálico resulte ser más activo, siempre y cuando la selectividad no disminuya producto de la formación de compuestos de descomposición o polimerización.*

✿ *Solvente. No sólo se analizará la influencia de las características del solvente sobre el grado de conversión, sino también se estudiará la posible formación de productos secundarios.*

✿ *Soporte. Diferentes autores han publicado que el uso de catalizadores soportados sobre óxidos parcialmente reducibles (ej: TiO₂), que presentan el fenómeno SMSI (fuerte interacción metal- soporte), favorecen la hidrogenación del grupo carbonilo en aldehídos α,β -insaturados. Dado esto, estudiaremos el efecto del metal soportado sobre dicho óxido y compararemos los resultados obtenidos con un soporte inerte (SiO₂).*

Finalmente, se analizará la estabilidad del catalizador monometálico que haya demostrado ser más activo y selectivo en la hidrogenación del aldehído estudiado.

IV-1-INTRODUCCIÓN.

Como ya hemos visto en el capítulo I y II, de acuerdo al tipo de catalizador y a los fenómenos asociados a éste, se pueden obtener de manera selectiva determinados compuestos que por su mayor valor agregado son de gran utilidad en la industria química. La hidrogenación de furfural (Figura IV.I) constituye un claro ejemplo. El principal producto de esta reacción es el alcohol furfurílico (FFA), que como ya mencionamos, es de amplia utilidad en la producción de resinas, fibras sintéticas y como intermediario químico en la fabricación de lisina, vitamina C, lubricantes, agentes dispersantes, etc. [1, 2].

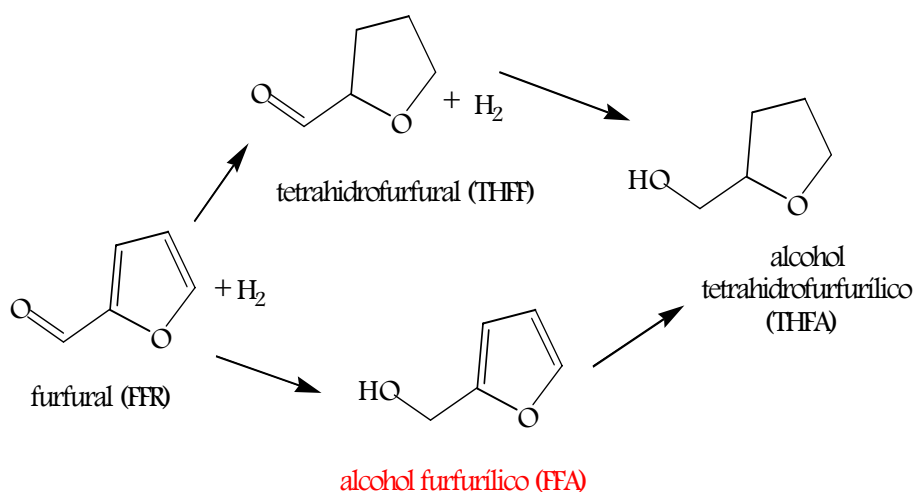


Figura IV.I: Productos principales de la hidrogenación de furfural.

Si bien el alcohol insaturado es el producto más importante, este compuesto resulta también el más difícil de obtener. Dado que generalmente es más fácil la hidrogenación del doble enlace $C=C$ (Energía de enlace = 147 Kcal/mol) que la del grupo $C=O$ (Energía de enlace = 170 Kcal/mol), este tipo de reacciones resultan un reto interesante [3].

La hidrogenación de FFR puede ser llevada a cabo en fase gaseosa o en fase líquida. En fase líquida la reacción procede con actividad moderada hacia el FFA, sobre catalizadores a base de cromito de cobre, pero como ya hemos mencionado, el principal inconveniente que presentan estos sistemas catalíticos es su toxicidad, causando una grave contaminación ambiental. Por esta razón, en este trabajo se

ensayará la reacción en medio líquido con otro tipo de catalizadores metálicos, con el fin de encontrar una alternativa viable que resulte atractiva a la hora de reemplazar los sistemas clásicos.

En esta primera etapa, Capítulo IV, se presentarán los estudios realizados empleando catalizadores heterogéneos monometálicos.

IV-1.1- Condiciones experimentales.

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave (Autoclave Engineers) como el que se esquematiza en la Figura IV.2, a 10 atm de presión de H_2 , 100 °C de temperatura y con 0,25 g de catalizador. En cada ensayo se utilizaron 2 ml de furfural (Aldrich, 99%) (FFR) y 50 ml de 2-propanol (0,5 M), aunque debemos mencionar que en las experiencias donde se estudió el efecto de la temperatura y el solvente las condiciones experimentales muestran algunas variaciones (se describirán en detalle en las secciones 2.2 y 2.3 donde se presentan los resultados de dichos efectos).

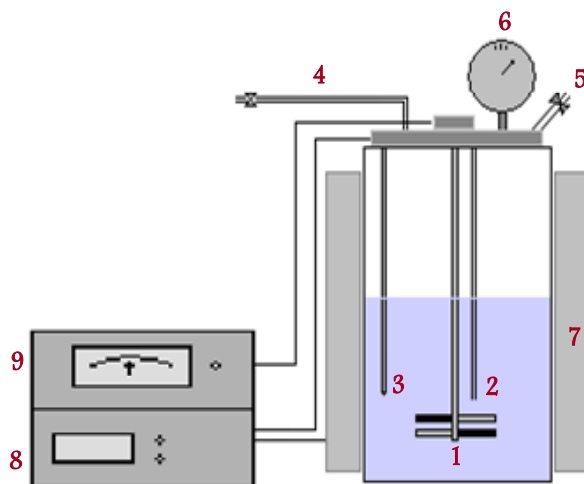


Figura IV.2: Esquema del reactor utilizado para las reacciones de hidrogenación. (1) agitador; (2) tubo toma-muestra; (3) termocupla; (4) entrada de H_2 ; (5) ingreso de sustrato; (6) manómetro; (7) horno; (8) controlador de temperatura; (9) controlador de velocidad de agitación.

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian CP-3800 provisto de una columna capilar CP wax 52 CB (30 m x 0,53 mm) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo GC/MS Shimadzu QP5050 con una columna capilar SUPELCO SPB™-5 (30 m, 0,25 mm d.i.).

Los términos de conversión (X_a), selectividad (S_b) y velocidad inicial (r_i) fueron definidos de la siguiente forma:

$$X_a = \frac{Na_0 - Na}{Na_0}$$

Donde Na_0 son los moles iniciales de reactivo y Na los moles no consumidos al tiempo t , ambos determinados cromatográficamente.

$$S_b = \frac{N_b}{N_t}$$

Donde N_b corresponde a los moles de producto b y N_t es el número de moles de todos los productos obtenidos, determinados también cromatográficamente.

La velocidad inicial (r_i) se definió como los moles de reactivo consumidos, por gramo de metal de base superficial y por segundo, y fue calculada para un 10% de conversión.

Para las reacciones de hidrogenación en fase líquida, los procesos de transferencia de masa pueden influir sobre la velocidad de reacción, por lo tanto deben estar ausentes para garantizar que la reacción sea gobernada por parámetros cinéticos y no de transferencia de masa. Estos fenómenos se asocian con restricciones difusionales: gas-líquido, líquido-sólido, que no permitirían una total interacción de las moléculas de furfural e hidrógeno sobre los sitios activos del catalizador. Estudios reportados en bibliografía [3] han demostrado que las limitaciones de transporte de masa pueden superarse con una agitación adecuada (que asegure la mezcla de los reactivos), tal es así que la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a 800 rpm.

IV–2-HIDROGENACIÓN CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS.**IV–2.1-Elección del metal de base.**

Los metales seleccionados en este trabajo para estudiar su efecto fueron: Pt, Rh y Ni. Como ya hemos mencionado en el capítulo I, los metales nobles como Pt y Rh son altamente activos en reacciones de hidrogenación, mientras que el Ni, debido a su bajo costo, resulta ser una alternativa interesante y ha sido aplicado en varios trabajos de hidrogenación de furfural en fase líquida [4].

La preparación y caracterización de los catalizadores monometálicos M/SiO₂ (M = Pt, Rh, Ni) obtenidos fueron detalladas en el capítulo III, es por esto que en la Tabla IV.1 sólo mostraremos sus principales características.

Tabla IV.1: Principales características de los catalizadores monometálicos utilizados en la hidrogenación de furfural.

Catalizador	H/M	CO/M	d_{TEM}
Rh/SiO₂	0,64	1,00	<1,5
Ni/SiO₂	0,16	-	2,8
Pt/SiO₂	0,65	0,55	2,0

En la Figura IV.3 se muestran los resultados de conversión en función del tiempo de reacción para los sistemas monometálicos propuestos. Como puede observarse el sistema Pt/SiO₂ fue el más activo obteniéndose una conversión de 46% luego 8 horas de reacción. Para el mismo tiempo de reacción, se obtuvieron conversiones de 31% y 15 % para Ni/SiO₂ y Rh/SiO₂, respectivamente. Con respecto a la selectividad al producto buscado, alcohol furfurílico, los valores alcanzados fueron 99%, 97% y 76 % para los catalizadores a base de Pt, Rh y Ni, respectivamente (Tabla IV.2).

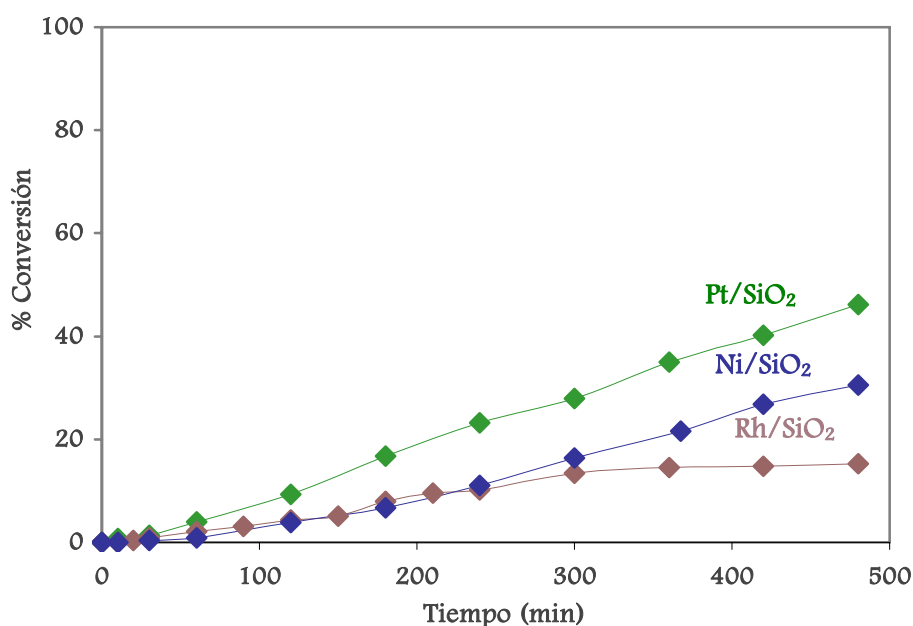


Figura IV.3: Hidrogenación de furfural con 0,25 g catalizador monometálico soportado, M/SiO_2 ($M = Pt, Rh$ y Ni), a $100\text{ }^\circ C$, 10 atm de H_2 y 50 ml de 2-propanol.

Tabla IV.2: Conversión y selectividades obtenidas a 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con M/SiO_2 ($M = Pt, Rh$ y Ni).

Catalizador	Conversión%	STHFF%	SFFA%	STHEA%	Sotros%*
Pt/SiO ₂	46	~	99	~	1
Rh/SiO ₂	15	~	97	~	3
Ni/SiO ₂	31	~	76	4	20

*2-isopropoximetil-furano. Para los catalizadores a base de Ni se observaron además productos livianos (2-pentanol, pentano, butanol).

De acuerdo con los trabajos citados en el capítulo I, la actividad y selectividad alcanzada durante un proceso de hidrogenación catalítica heterogénea depende entre otros factores de la estructura del sustrato a hidrogenar y de las propiedades geométricas y electrónicas del metal activo. En la bibliografía se han propuesto dos modos de adsorción para la molécula de furfural sobre una superficie metálica [3]. Por un lado, tal como se esquematiza en la Figura IV.4, la molécula puede adsorberse en forma planar (2), a través de los grupos $C=C$ del anillo furánico. Por otro lado, el

furfural puede aproximarse a la superficie metálica en forma vertical (1), a través del grupo C=O, conduciendo a la formación del producto buscado, alcohol furfurílico. Como ya ha sido mencionado, la adsorción preferencial en una u otra forma dependerá de las características del metal de base, ya que la adsorción competitiva de los grupos C=C y C=O es dependiente de la expansión radial de los orbitales d del metal y de la cara del metal expuesta [5]. Así, cuanto mayor es la expansión de dichos orbitales d , mayor es la repulsión electrónica con el enlace C=C y por tanto, menor su probabilidad de adsorción. El tamaño de los orbitales d de los metales seleccionados en el presente trabajo es $Pt > Rh > Ni$, por lo tanto, es de esperar que para el sistema Pt/SiO₂ exista una mayor repulsión entre el anillo furánico y la superficie metálica, favoreciendo la adsorción de la molécula a través del grupo carbonilo, obteniendo así una alta selectividad al alcohol insaturado. En el otro extremo, por las características electrónicas del Ni, es posible que las moléculas de furfural puedan aproximarse al metal también a través del anillo furánico, obteniéndose una menor selectividad al producto buscado. Los resultados mostrados en la Tabla IV.2 concuerdan con lo expuesto. Más aún, sólo para el sistema Ni/SiO₂ fue posible obtener el producto proveniente de la hidrogenación del anillo furánico y del grupo C=O, el alcohol tetrahydrofurfurílico.

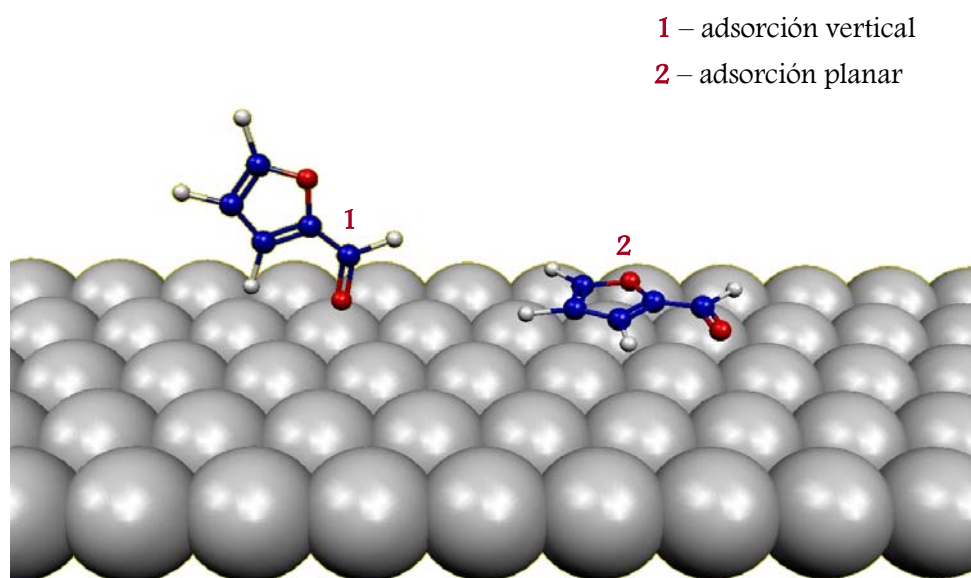


Figura IV.4: Modos de adsorción de la molécula de furfural sobre la superficie metálica (Figura adaptada de [3]).

Con respecto a la actividad observada para estos catalizadores, además de los efectos electrónicos mencionados con anterioridad, no hay que descartar la influencia del tamaño de las partículas metálicas sobre los resultados obtenidos. En trabajos previos se ha encontrado que las reacciones de hidrogenación de algunos compuestos carbonílicos resultan sensibles a la estructura, aumentando la velocidad de reacción a medida que aumenta el tamaño de partícula [6, 7]. Así, los datos obtenidos parecen indicar que existe un compromiso entre las propiedades electrónicas de los metales y el tamaño de las partículas en los sistemas utilizados, siendo por tanto, el catalizador a base de Rh (con el menor tamaño de partícula (Tabla IV.1)) el menos activo y el de Ni (con menor expansión de los orbitales d) el menos selectivo. En función de dichos resultados, decidimos seleccionar el sistema a base de Pt (más activo y selectivo) para el estudio de algunas variables de reacción.

IV-2.2-Efecto de la temperatura de reacción.

Según trabajos publicados en bibliografía, el incremento de la temperatura de reacción causa generalmente un aumento en la velocidad de la misma. En la Figura IV.5, donde se muestra el grado de conversión y la selectividad obtenida luego de 480 min de reacción, para la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ a diferentes temperaturas; se observa claramente este efecto.

Los resultados muestran que la mayor conversión (47%) se obtiene para una temperatura de reacción de 120 °C, sin embargo, se observa también una disminución en el porcentaje de selectividad al producto deseado, FFA. Estos datos concuerdan con los resultados obtenidos para la hidrogenación de furfural en etanol, a 20 atm de presión de H₂ y, utilizando catalizadores de Ni Raney modificados con heteropoliácidos [8]. En este trabajo el porcentaje de conversión se incrementa notablemente con el aumento de la temperatura, sin observarse cambios significativos en la selectividad hasta los 90 °C. Por encima de esta temperatura la selectividad disminuye, a pesar de que la conversión sigue aumentando. Esto demuestra que la temperatura si bien tiene un efecto favorable sobre la velocidad de reacción, no se hace visible en la selectividad de la misma.

A pesar que en nuestra experiencia la reacción fue más rápida a 120 °C, la diferencia de conversión no resulta significativa con respecto a la obtenida a 100° C, 47 y 46% respectivamente. Esto sumado a la pérdida de selectividad, debida probablemente a la formación de productos de condensación, nos llevó a seleccionar como temperatura de trabajo **100 °C**.

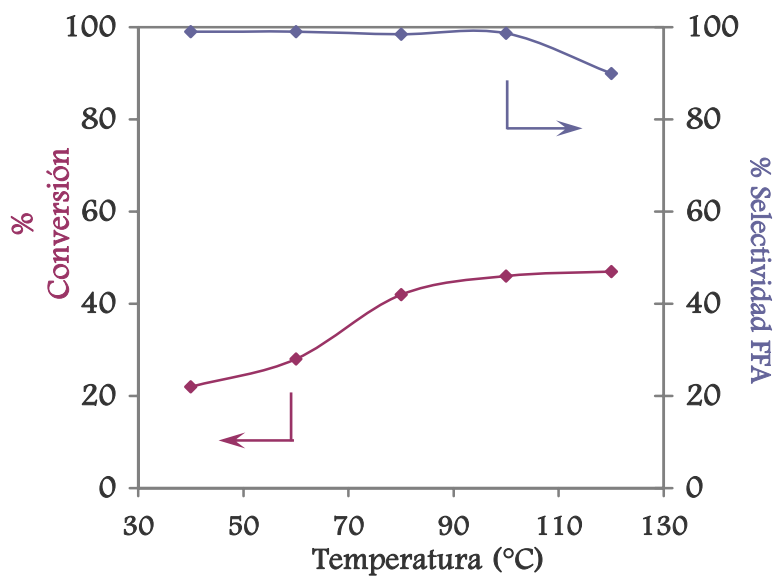
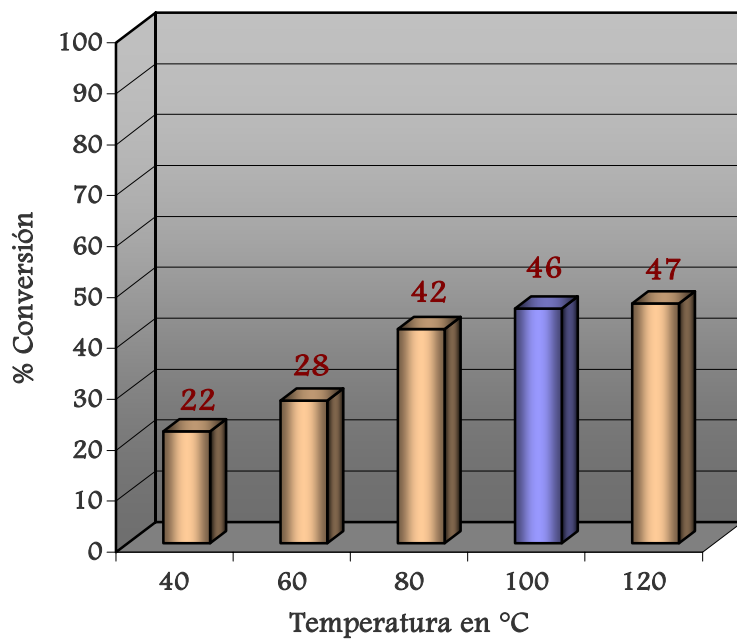


Figura IV.5: Efecto de la temperatura en la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ y 2-propanol como solvente.

IV-2.3-Efectos del solvente sobre la selectividad de la reacción.

Entre los efectos del solvente más importantes, que se han estudiado en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, podemos mencionar: la polaridad o constante dieléctrica (ϵ), la solubilidad del hidrógeno en el mismo, su interacción con el catalizador y la disolución de los reactivos en dicha fase líquida. Sin embargo, la racionalización de estos efectos resulta muy difícil debido a la carencia de datos experimentales sistemáticos que incluyan diversos solventes, reactivos, condiciones de reacción, catalizadores, modos de adsorción de los reactivos, reacciones secundarias, etc. [4].

Los efectos del solvente pueden influir también en la cinética de una reacción de hidrogenación donde compiten un sustrato polar y uno no polar. Se ha encontrado que los solventes polares aumentan la adsorción del reactivo no polar, mientras que un solvente no polar aumenta la adsorción del reactivo polar. Por ejemplo, la hidrogenación competitiva de acetona y ciclohexeno en un solvente polar, mejora la adsorción y por lo tanto la hidrogenación de este último, debido probablemente a la mayor interacción del solvente con el sustrato más polar (acetona) en el seno de la solución, impidiendo que este se aproxime a la superficie del catalizador. Por el contrario, un solvente no polar favorece la adsorción y reacción de la cetona [9].

En la literatura nos encontramos con resultados controversiales a la hora de analizar el efecto de la polaridad del solvente sobre la velocidad de reacción. Por lo general, se observa que la conversión aumenta con la polaridad del mismo, sin embargo, para la hidrogenación de citral sobre catalizadores de Pd/SiO₂/AlPO₄, se han obtenido incrementos en la velocidad de reducción para solventes con baja constante dieléctrica (dioxano o ciclohexano), debido a que en solventes alcohólicos fueron identificados compuestos secundarios (acetales) producto de la reacción entre el sustrato y el solvente [10]. Para la hidrogenación de cinamaldehído, sobre catalizadores de Pd/C, Pt/C y Co/Al₂O₃, a 50 °C y 1 bar de presión de H₂, el doble enlace C=O parece activarse en presencia de solventes polares, mientras que para solventes no polares la hidrogenación del grupo C=C es la que prevalece [11]. Resultados análogos fueron encontrados en la hidrogenación de crotonaldehído [12].

Con respecto a la solubilidad del hidrógeno en distintos solventes, no se ha logrado encontrar una correlación entre la misma y la velocidad de hidrogenación, debido que hay otros factores como la adsorción del solvente y la naturaleza del soporte que también ejercen su efecto sobre el porcentaje de conversión [4].

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

Para el furfural se han empleado diferentes solventes con el fin de analizar la conversión obtenida en función de la polaridad del mismo [3]. En el caso particular del trabajo citado, se observó que la actividad catalítica se incrementa a medida que aumenta la polaridad del solvente, alcanzándose un máximo de conversión (20%) para una mezcla etanol-heptano (1:1). Por otra parte, ha sido reportado que el uso de alcoholes conduce a la formación de acetales. La presencia de sitios ácidos tipo Brønsted en la interfase metal-soporte (Ir-Nb), de los catalizadores empleados en dicho trabajo, favorecen la reacción entre el grupo C=O del aldehído y el –OH del solvente empleado, tal es así, que para la mezcla etanol-heptano la selectividad aumenta (>99%) con respecto a la obtenida con etanol puro.

De acuerdo con el estudio bibliográfico, si bien vimos que hay una tendencia al incremento de la actividad catalítica con la polaridad del solvente, es difícil generalizar. En consecuencia, decidimos analizar la hidrogenación de furfural en 2-propanol, etanol, tolueno y n-heptano (a 100 °C y con el catalizador monometálico Pt/SiO₂), para determinar el comportamiento de nuestro sistema catalítico y escoger de ésta manera el solvente de reacción que resulte más conveniente.

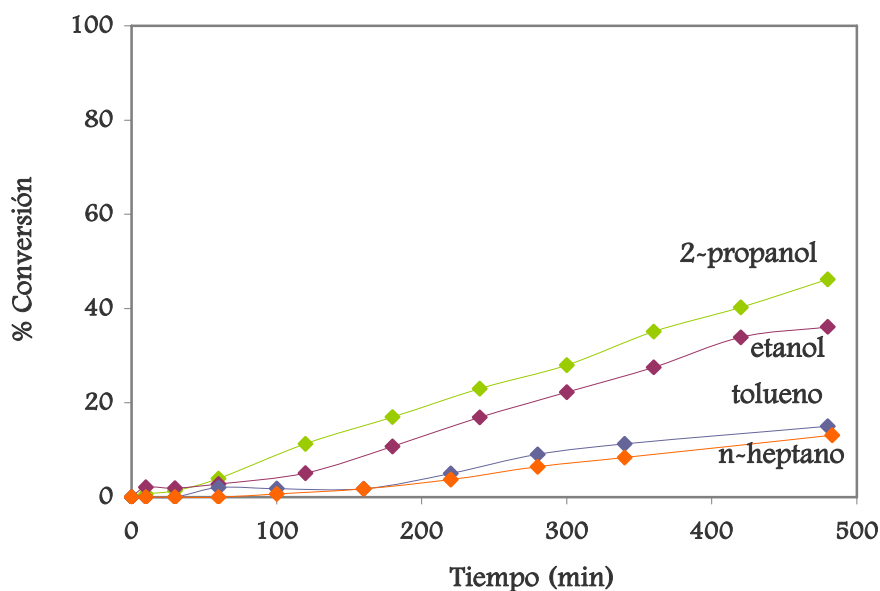


Figura IV.6: Efecto del solvente en la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ a 100 °C.

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

En la Figura IV.6 podemos ver que la actividad catalítica se incrementa a medida que aumenta la polaridad, lográndose el máximo de conversión (46% para 480 min de reacción) para el 2-propanol ($\epsilon = 18,3$). Estos resultados van en el mismo sentido que los reportados por Rojas y colaboradores [3]. En el caso del tolueno ($\epsilon = 2,0$) y n-heptano ($\epsilon = 1,9$) las curvas de conversión presentan un cierto “aplanamiento”, lo cual podría asignarse a un proceso de desactivación, probablemente debido a una mayor adsorción del sustrato polar poco soluble en estos solventes de escasa polaridad [13].

En la Tabla IV.3 se reportan las selectividades obtenidas para cada uno de los sistemas. El tolueno resultó ser el más selectivo al FFA, sin embargo, como ya mencionamos, no favorece la velocidad de reacción.

Tabla IV.3: Conversión y selectividad obtenidas a 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ para los distintos solventes.

Catalizador	Solvente	Conversión%	S _{THFF} %	S _{FFA} %	S _{THFA} %	S _{otros} %
Pt/SiO ₂	2-propanol	46	-	99	-	1*
	etanol	36	-	98	-	2**
	tolueno	15	-	100	-	-
	n-heptano	13	-	97	-	3

* 2-isopropoximetil-furano, ** 2-etoximetil-furano.

Por su parte, el 2-propanol y el etanol también demostraron ser selectivos al alcohol insaturado (99 y 98% respectivamente) y aunque fue observado un porcentaje muy pequeño de producto secundario, resultó interesante el análisis del mismo (Figura IV.7 y IV.8), ya que el compuesto encontrado no ha sido reportado hasta el momento en bibliografía.

Los resultados disponibles en la literatura para la hidrogenación de furfural en fase líquida nos llevaban a predecir la formación de un producto de condensación (acetal) entre el grupo carbonilo del furfural y alcohol utilizado como solvente. Sin embargo, los cromatogramas obtenidos de las muestras de reacción revelan la presencia de dos picos ($t_r=8,559$ y $8,315$ min para 2-propanol y etanol,

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

respectivamente) cuyos espectros de masas no presentan la fragmentación típica de acetales (Figura IV.7 y IV.9).

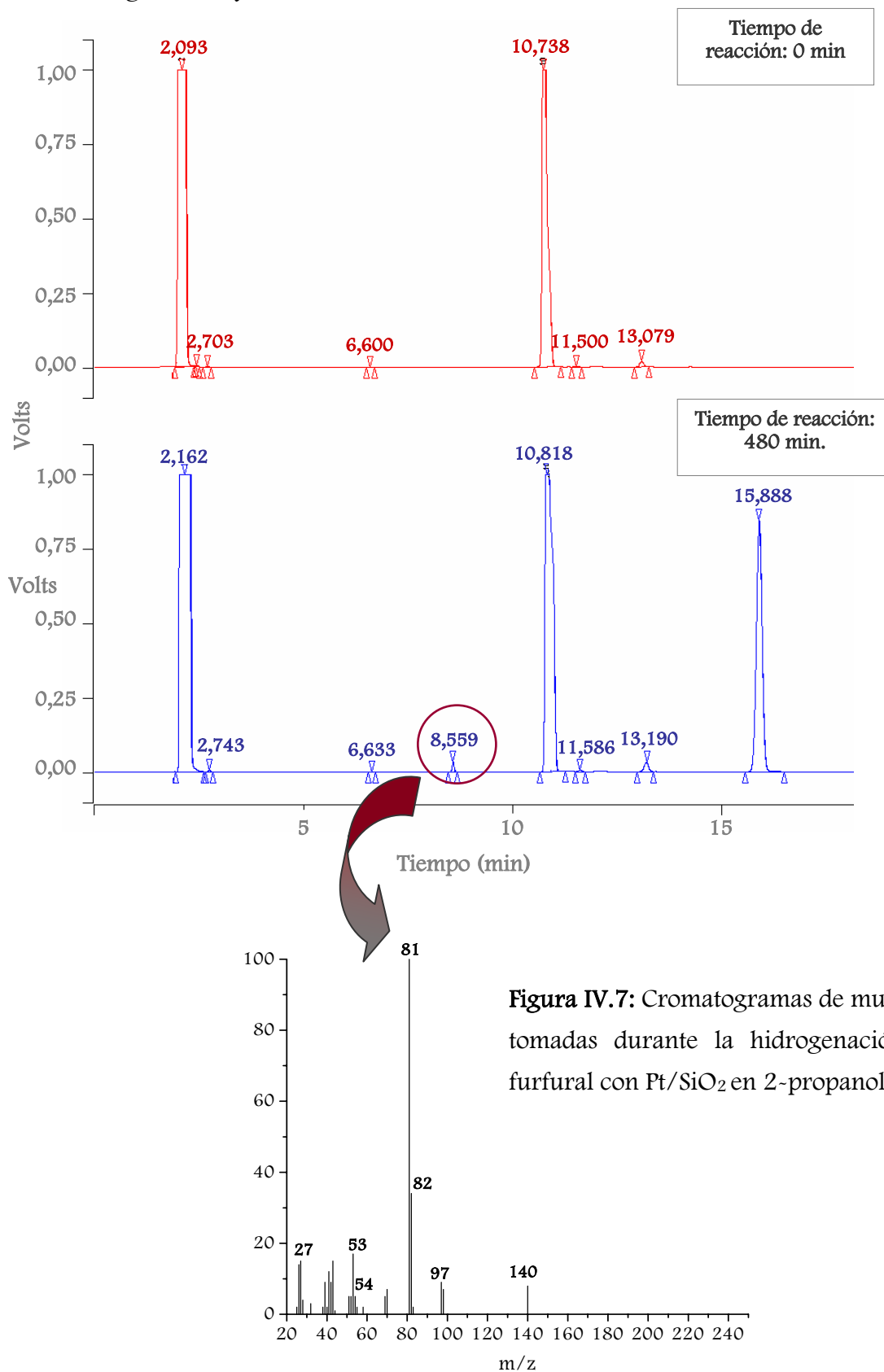


Figura IV.7: Cromatogramas de muestras tomadas durante la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ en 2-propanol.

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

La relación $m/z = 140$ y las fragmentaciones obtenidas, que se observan en el espectro de la Figura IV.7, nos conduce a proponer como producto secundario al 2-isopropoximetil-furano, formado a partir de una reacción de eterificación entre el alcohol furfurílico (producto principal de la hidrogenación de furfural) y el 2-propanol (Figura VI.8). El pico base ($m/z = 81$) corresponde a la ruptura inductiva C–O, es el M ($m/z = 140$) – OCH(CH₃)₂ (PM = 59). El pico $m/z = 82$ es el mismo pero con reordenamiento de hidrógeno. El que tiene un $m/z = 97$ es la ruptura O–C, que libera –CH(CH₃)₂, M ($m/z = 140$) – 43. Por último, los picos de $m/z = 53$ y 27 son característicos del anillo furánico, el primero se forma por la pérdida de CO ($m/z = 81 - 28$) y el segundo por la liberación de HC≡CH ($m/z = 53 - 26$).

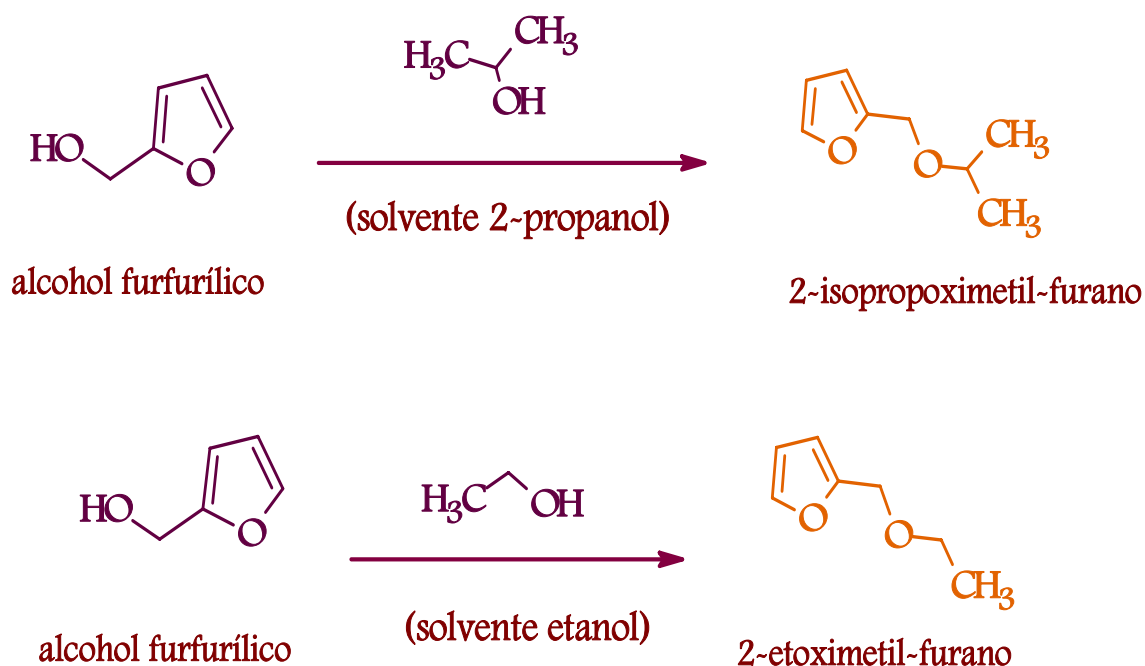


Figura IV.8: Productos secundarios formados con el solvente de reacción, en la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂.

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

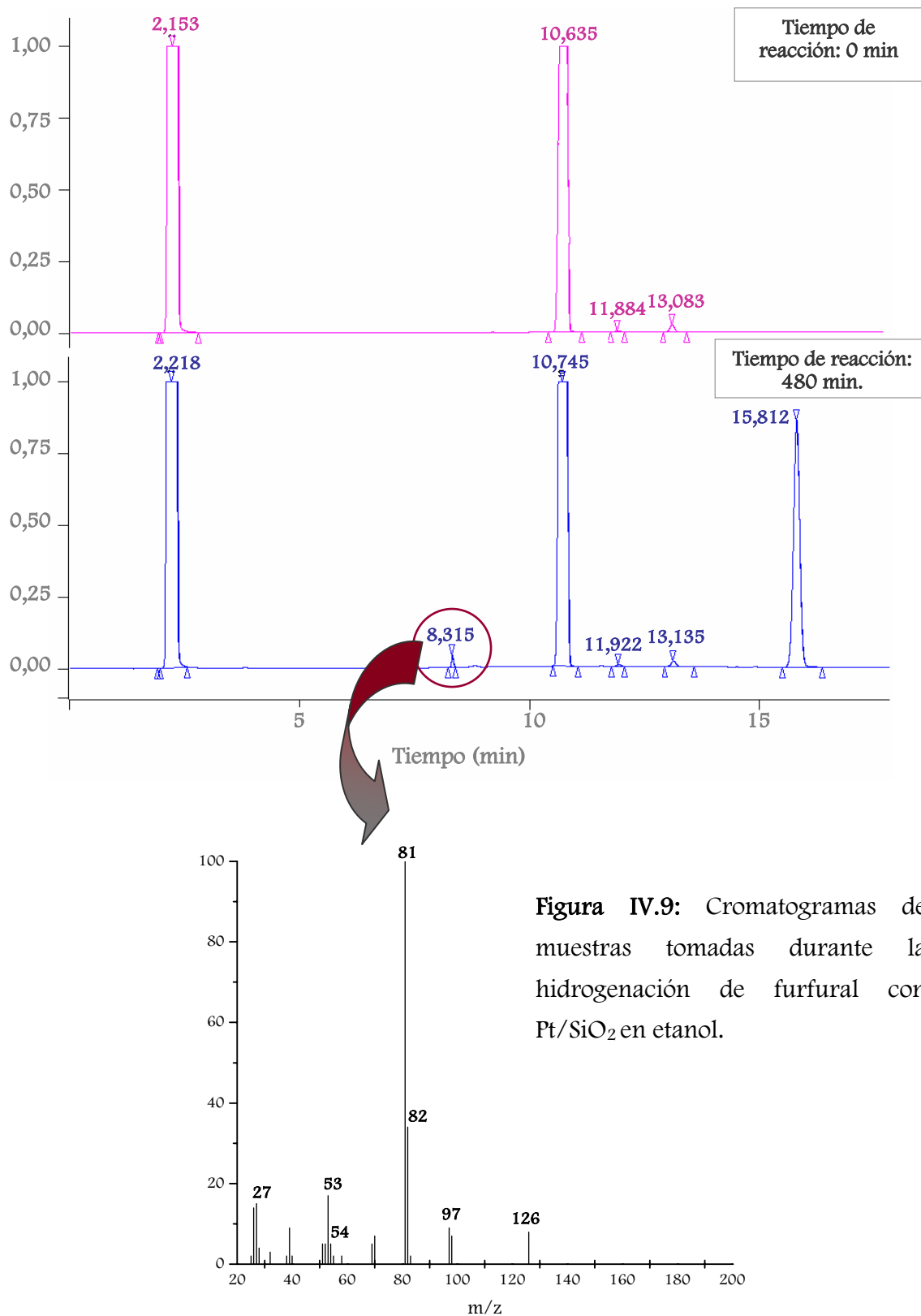


Figura IV.9: Cromatogramas de muestras tomadas durante la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ en etanol.

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

Por su parte, la hidrogenación del aldehído utilizando etanol como solvente de reacción resultó ser el ensayo complementario que nos permitió confirmar la formación del éter como producto secundario. Del espectro de masas obtenido para el pico en cuestión ($t_r = 8,315$, Figura IV.9) se desprende un $m/z = 126$ que corresponde al compuesto formado entre el alcohol furfurílico y el etanol, 2-etoximetil-furano, mientras que el resto de los fragmento son similares a los que se vieron para el 2-isopropoximetil-furano.

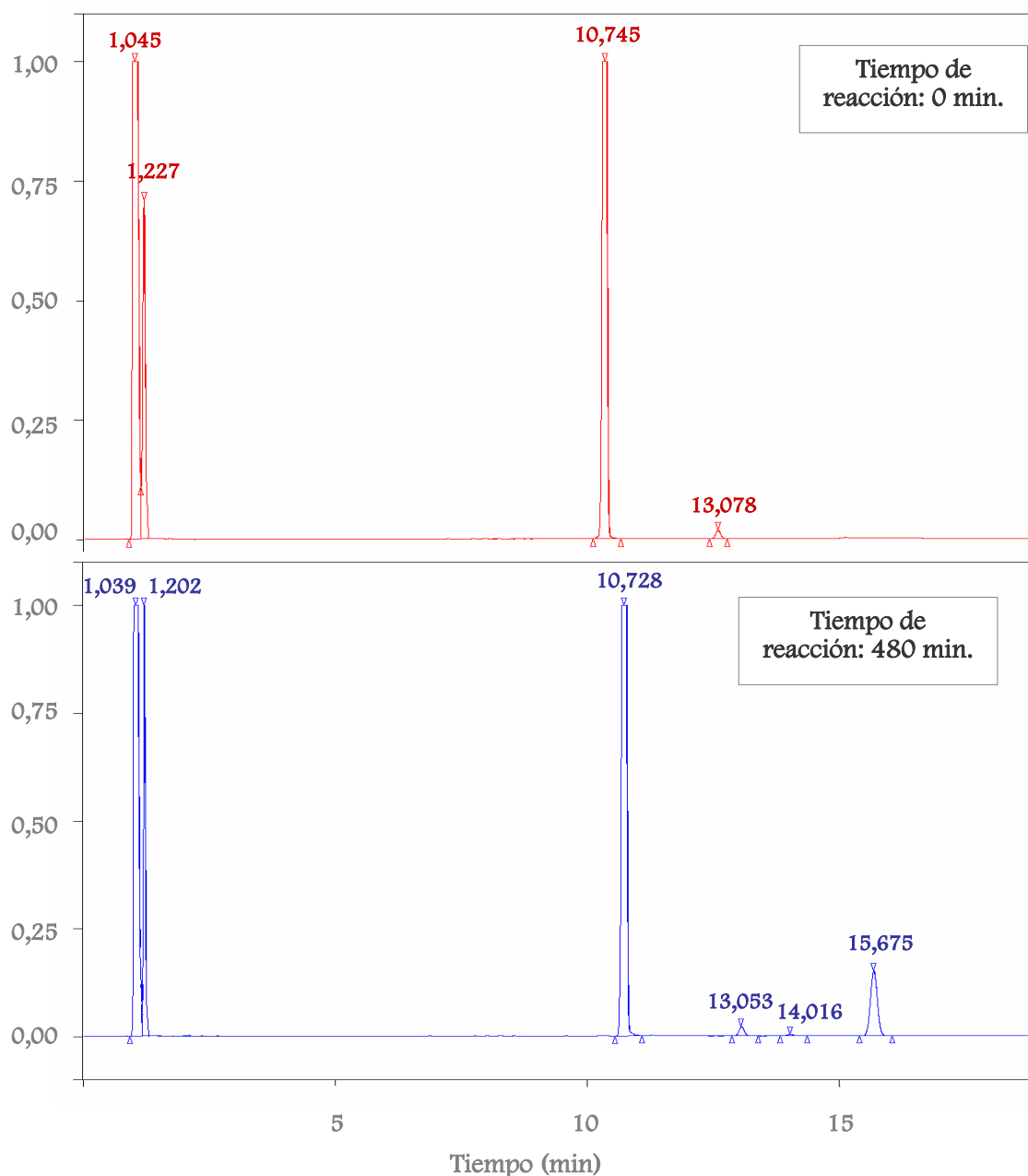


Figura IV.10: Cromatogramas de muestras tomadas durante la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ en n-heptano.

Por último, el cromatograma de la Figura IV.10 para la hidrogenación en n-heptano, nos muestra la formación de un producto secundario con mayor tiempo de retención ($t_r = 14,016$), probablemente origen de la condensación entre moléculas de reactivo.

Estos resultados, donde se observa un significativo efecto del disolvente sobre la actividad del catalizador, nos llevaron a elegir como solvente de reacción al 2-propanol. Aún considerando la formación del producto secundario mencionado (2-isopropoximetil-furano), esto no resulta preocupante, dado que no sólo se encuentra en muy bajo porcentaje sino que por sus características difiere apreciablemente del compuesto deseado, lo cual nos daría la posibilidad de separarlos con facilidad. Además, con nuestro sistema catalítico (en las condiciones mencionadas) no hemos detectado la presencia del acetal formado entre el solvente de reacción y el sustrato (2-furaldehído dietil acetal), que si se obtuvo con catalizadores a base de Ir, siendo esto una ventaja adicional para el sistema propuesto en este trabajo [3].

IV–2.4-Las características del soporte y su efecto en la hidrogenación de furfural.

En términos de reactividad, los soportes pueden ser clasificados como inertes (ej. SiO_2) o no inertes (ej. TiO_2). Estos últimos pueden modificar la capacidad de quimisorción del metal y con ello su capacidad catalítica. La fuerte interacción metal-soporte (“strong metal-support interaction” SMSI) que se genera mediante un tratamiento de reducción a alta temperatura (2 horas a $500\text{ }^\circ\text{C}$) afecta tanto la estructura electrónica como el tamaño de las partículas metálicas. Las especies parcialmente reducidas del tipo TiO_x pueden “decorar” las partículas metálicas generando de esta manera sitios ácidos de Lewis que coordinarán al grupo $\text{C}=\text{O}$ a través del par de electrones libres y favorecerán su reducción. Sin embargo, una excesiva “decoración” de la superficie metálica puede conducir a la desactivación del catalizador.

De acuerdo a lo planteado al comienzo de este capítulo, se realizó la hidrogenación de furfural con catalizadores de Pt soportado sobre SiO_2 y TiO_2 , con el fin de observar el efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad y/o selectividad del sistema.

En la Tabla IV.4 se observan los porcentajes de conversión y selectividades obtenidas con los distintos catalizadores. El óxido TiO_2 (sol-gel) fue obtenido en el laboratorio y se lo comparó con el TiO_2 (P25) de origen comercial.

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

En principio podemos ver que el % de selectividad al alcohol insaturado, FFA, prácticamente no varía entre un catalizador y otro. Dado que la selectividad obtenida con el catalizador Pt/SiO₂ resultó ser muy buena, era de esperar que no pudiéramos apreciar los efectos clásicos de estos óxidos parcialmente reducibles, que si se observan en la hidrogenación otros sustratos como el crotonaldehído [14] y el fenilacetaldehído [15].

Tabla IV.4: Conversión y selectividades obtenidas para 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con Pt/SiO₂ y Pt/TiO₂.

Catalizador	Conversión%	S _{THFF} %	S _{FFA} %	S _{THFA} %	S _{otros} %*
Pt/SiO ₂	46	~	99	~	1
Pt/TiO ₂ (sol-gel)	50	~	98	~	2
Pt/TiO ₂ (P25)	54	~	98	~	2

* 2-isopropoximetil-furano.

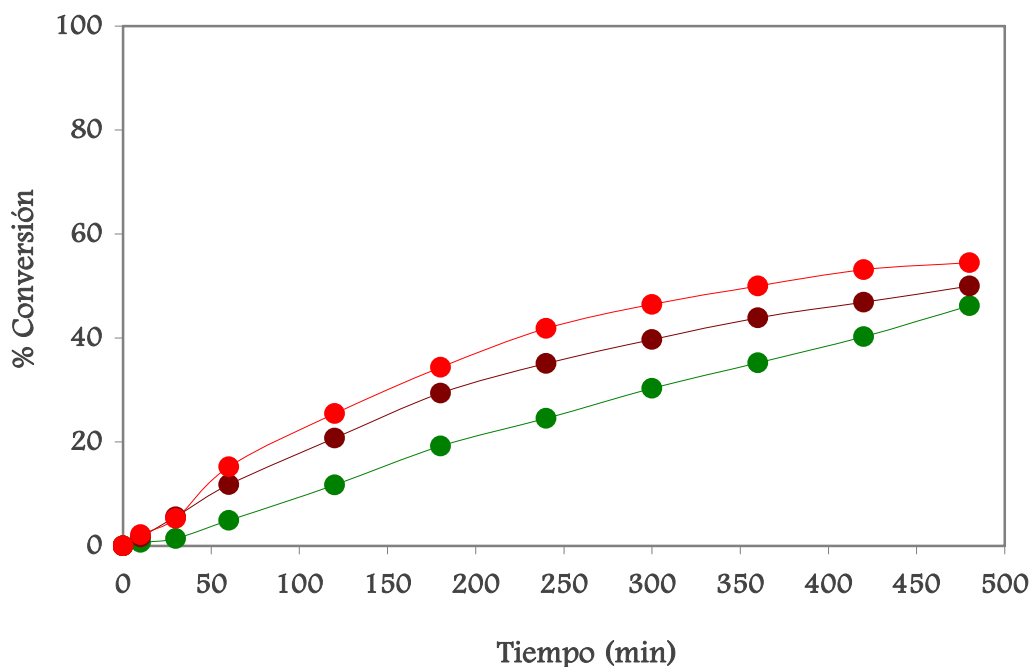


Figura IV.11: Hidrogenación de furfural con catalizadores de Pt soportado sobre sílice SiO₂ y TiO₂, a 100 °C y en 2-propanol.

● Pt/TiO₂ (sol-gel) ● Pt/TiO₂ (P25) ● Pt/SiO₂

Si analizamos los resultados de actividad catalítica (Figura IV.11) vemos que con el sistema Pt/SiO₂ se obtuvo 46% de conversión para 480 min de reacción, mientras que con Pt/TiO₂ (sol-gel) y Pt/TiO₂ (P25) la conversión fue 50 y 54%, respectivamente. Es de esperar que para los sistemas Pt/TiO₂ reducidos a alta temperatura, la migración de partículas de TiO_x sobre la superficie del metal (como demuestran los resultados de EXAFS y XANES presentados en el capítulo III) reduzca la capacidad de adsorber hidrógeno y con ella la actividad catalítica, sin embargo en nuestra experiencia fue observado el efecto contrario. Esto puede explicarse si tenemos en cuenta el tamaño de las partículas metálicas (Pt/TiO₂ (sol-gel) 4,1 nm y Pt/TiO₂ (P25) 4,4 nm, resultados obtenidos por TEM y confirmados por EXAFS), ya que el efecto promotor de las especies TiO_x depende del mismo. Según lo referenciado en el capítulo I, donde mostramos el ejemplo de hidrogenación de crotonaldehído con Pt/TiO₂, partículas de Pt de mayor tamaño no sólo mejoran la selectividad sino que también aumenta la velocidad de la reacción [14].

IV-3-ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR MONOMETÁLICO Pt/SiO₂.

Una de las propiedades que hace a los catalizadores heterogéneos ventajosos con respecto a los sistemas homogéneos, es su posibilidad de reutilización. Sin embargo, hay varios fenómenos que pueden causar la desactivación de los mismos:

- Cambios en la estructura del catalizador, ya sea por sinterización o por “leaching” del metal activo. La sinterización de las partículas metálicas se debe principalmente a efectos térmicos, sin embargo, rara vez es observado este fenómeno dado que las temperaturas de trabajo (incluso en fase gaseosa) no son lo suficientemente altas.
- Formación de coque causado por el craqueo de hidrocarburos sobre la superficie metálica. El coque puede originarse tanto en la superficie externa del catalizador como en el interior de los poros, disminuyendo radicalmente la superficie específica de los catalizadores utilizados debido a la obstrucción total de los microporos.
- Envenenamiento causado por una fuerte quimisorción del reactivo o los productos sobre la superficie metálica [4].

CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

Debido a esto, resulta interesante analizar el comportamiento de los sistemas catalíticos monometálicos en sucesivas reacciones de hidrogenación. Como catalizador a testear se escogió aquel que mostró ser el más activo y selectivo en la hidrogenación de furfural (con los sistemas soportados sobre SiO_2) para las condiciones de trabajo seleccionadas ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, 10 atm de presión de H_2 y 2-propanol como solvente), Pt/ SiO_2 . En cada ensayo se dejaron transcurrir 8 horas de reacción (480 min), lavando el catalizador con 2-propanol después de transcurrido dicho tiempo, y volviéndolo a utilizar hasta completar tres ciclos de hidrogenación.

En la Figura IV.12 pueden verse los resultados de conversión obtenidos para el sistema estudiado.

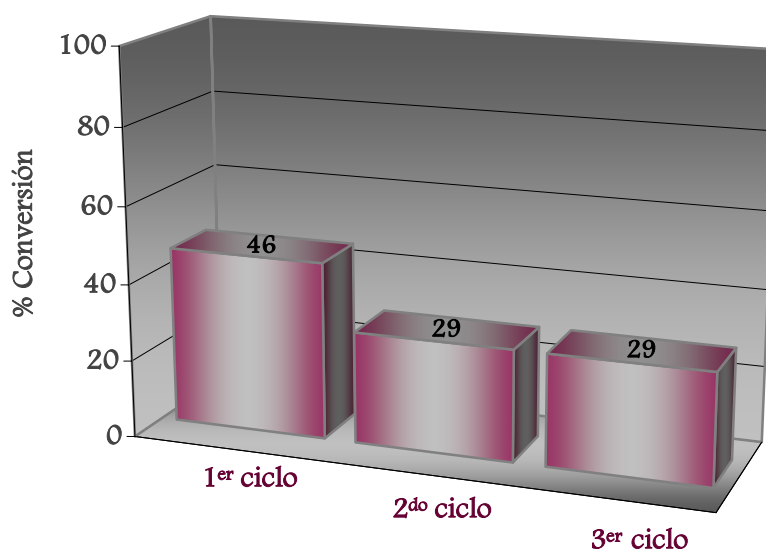


Figura IV.12: Actividad del catalizador Pt/ SiO_2 en sucesivas reacciones de hidrogenación de furfural.

Se obtuvo para el primer ciclo una conversión del 46%, mientras que para el segundo ciclo la actividad disminuyó significativamente (29% de conversión), luego de transcurridos los 480 min. En el tercer ciclo, sin embargo, la conversión se mantuvo con respecto a la segunda corrida. Estos resultados indican que el catalizador a base de Pt sufre una desactivación. Esta observación concuerda con la reportada para otros sistemas utilizados en la hidrogenación de furfural, donde se propone que la principal causa de desactivación puede deberse a un envenenamiento del catalizador debido a la

adsorción de furfural y/o de alguno de los productos de reacción sobre el metal activo [16, 17].

Con respecto a la selectividad, como puede observarse en la Figura IV.13 para el catalizador monometálico reutilizado (Pt/SiO_2), podemos decir que no se origina un cambio significativo entre ciclo y ciclo, manteniéndose un elevado porcentaje del alcohol insaturado, FFA.

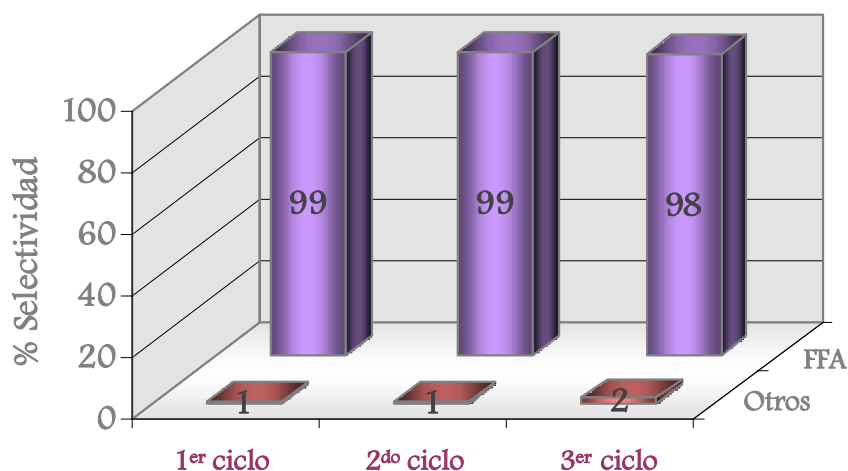


Figura IV.13: Selectividades del catalizador Pt/SiO_2 en sucesivas reacciones de hidrogenación de furfural.

IV-4-CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos para la hidrogenación de furfural utilizando catalizadores monometálicos soportados sobre SiO_2 (Pt/SiO_2 , Rh/SiO_2 y Ni/SiO_2), concluimos que el sistema Pt/SiO_2 es el más activo (46% de conversión para 480 min de reacción) y selectivo al alcohol insaturado. En función de dichos resultados, se seleccionó el sólido a base de Pt para el estudio de algunas variables de reacción.

Los resultados obtenidos para las distintas temperaturas de reacción muestran que a $120\text{ }^\circ\text{C}$ se logra la mayor conversión. Sin embargo, la diferencia no sólo no resulta significativa con respecto a la obtenida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (47 y 46% respectivamente), sino que además debemos sumarle una pérdida de selectividad. Concluimos entonces,

que la temperatura de trabajo más conveniente, y que será la utilizada en ensayos posteriores, es 100 °C.

✿ Al estudiar el efecto del solvente, se evidenció la presencia de un producto minoritario, proveniente de la reacción de eterificación entre el FFA y los alcoholes utilizados, no reportado hasta el momento en la bibliografía. Si bien la utilización de disolventes que no contengan una función alcohol evita la formación de este éter (2-isopropoximetil-furano para el 2-propanol y etoximetil-furano para el etanol), la actividad de los catalizadores disminuye significativamente para los solventes menos polares (tolueno y n-heptano).

✿ La utilización de TiO₂ como soporte del platino, incrementa la actividad del sistema catalítico en relación a los catalizadores Pt/SiO₂. Sin embargo, no fue posible apreciar un efecto de este óxido parcialmente reducible sobre la selectividad alcanzada.

✿ En el estudio de la estabilidad del catalizador Pt/SiO₂ (utilizado en la hidrogenación de furfural en 2-propanol) fue observada una cierta disminución de la actividad catalítica, mientras que la selectividad al alcohol insaturado se mantuvo durante los tres ciclos de reacción.

IV-5-BIBLIOGRAFÍA.

- [1]- B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar; Catal. Comm. 4 (2003) 287.
- [2]-J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang; Catal. Comm. 6 (2005) 633.
- [3]- H. Rojas; G. Borda; D. Rosas; J.J. Martínez; P. Reyes; Dyna 155 (2008) 115.
- [4]-P. Mäki-Arvela; J. Hájek; T. Salmi; D.Yu. Murzin; Appl. Catal. A: Gen 292 (2005)1.
- [5]-F. Delbecq, P. Sautet; J. Catal. 152 (1995) 217.
- [6]-V. Vetere; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2007).
- [7]-G.F. Santori, M.L. Casella, G.J. Siri, H.R. Adúriz, O.A. Ferretti; React. Kin. Catal. Lett. 75 (2002) 225.
- [8]-L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi, K. Iwatani; Appl. Catal. A: Gen. 171 (1998) 117.

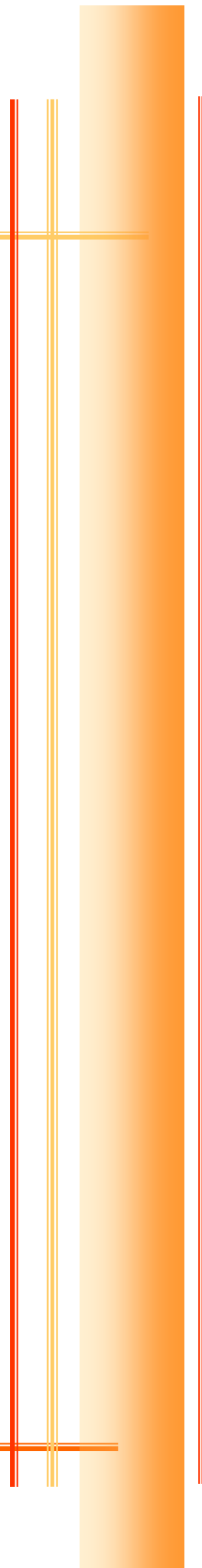
CAPÍTULO IV – Hidrogenación de furfural con catalizadores monometálicos.

- [9]-U.K. Singh, M.A. Vannice; *Appl. Catal. A* 213 (2001) 1
- [10]-M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano; *J. Catal.* 172 (1997) 46.
- [11]-H. Yamada, S. Goto; *J. Chem. Eng. Jpn* 36 (2003) 586.
- [12]-I. Kun, G. Szöllösi, M. Bartok; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001) 235.
- [13]-A. Merlo, V. Vetere, J. Rouggera, M. Casella; *Catal. Comm.* 10 (2009) 1665.
- [14]-M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher; *J. Catal.* 166 (1997) 25.
- [15]-D. Poondi, M.A. Vannice; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 124 (1997) 79.
- [16]-R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice; *J. Catal.* 171 (1997) 406.
- [17]-M.V. Twigg, M.S. Spencer; *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 161.

*Hidrogenación de furfural con catalizadores
bimetálicos.*

CAPITULO V

Efecto del agregado de estaño sobre los catalizadores monometálicos.



HIDROGENACIÓN DE FURFURAL CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS.

En el capítulo IV pudimos ver que en la reducción de furfural, empleando catalizadores heterogéneos, la elección del metal activo es un factor clave por su bien conocida influencia en la actividad y/o selectividad. Por otra parte, es bien sabido también que la adición de un segundo metal puede conducir a sistemas más activos y/o más eficientes en la obtención del producto buscado. Debido a esto, en los capítulos V y VI analizaremos la hidrogenación del aldehído en estudio empleando los siguientes sistemas catalíticos:

✿ *Catalizadores bimetálicos obtenidos utilizando tetrabutyl estaño (SnBu_4) como precursor. Ensayaremos la reacción de hidrogenación con catalizadores $\text{PtSn}_y/\text{SiO}_2$, donde se buscará encontrar una relación Sn/Pt (y) que permita mejorar la actividad obtenida con los catalizador monometálicos (Pt/SiO_2).*

✿ *Sistemas bimetálicos M/Sn soportados sobre SiO_2 . Se estudiara el efecto del estaño sobre la actividad y/o selectividad de los catalizadores monometálicos Ni/SiO_2 y Rh/SiO_2 y se comparará con los resultados obtenidos para los catalizadores a base de platino.*

✿ *Catalizadores bimetálicos soportados sobre TiO_2 . Se analizará el efecto del segundo metal (Sn) cuando el metal de base (Pt) se encuentra soportado sobre un sólido no inerte.*

✿ *Catalizadores bimetálicos obtenidos a partir de un precursor de estaño soluble en agua (Bu_3SnOH). Se buscará obtener sistemas de PtSn que permitan mejorar la actividad con respecto al catalizador monometálico, pero en este caso en un medio de reacción acuoso.*

✿ *Catalizadores bimetálicos obtenidos utilizando tetrabutyl germanio (GeBu_4) como precursor. Se ensayarán distintas relaciones Ge/Pt y se comparará los resultados obtenidos con los sistemas $\text{PtSn}_y/\text{SiO}_2$. (Este análisis se detallará en el capítulo VI).*

Por último, al igual que en el capítulo IV se estudiará la estabilidad de los catalizadores, analizando tanto la actividad como la selectividad de los sistemas bimetálicos que hayan demostrado ser los más eficientes.

V-1-INTRODUCCIÓN.

En el capítulo I hemos mencionado que una de las estrategias empleadas para mejorar la actividad y selectividad de un sistema catalítico, consiste en agregar un segundo metal. Como bien sabemos, el comportamiento catalítico de estos sistemas depende del tamaño de las partículas metálicas, la interacción entre ellas y con el soporte, otros componentes del catalizador, etc. A su vez, el segundo metal puede influenciar al primero a través de interacciones electrónicas o modificando la arquitectura del sitio activo ([1] pág. 241 y referencias allí citadas).

La aplicación de técnicas derivadas de QOMS/M nos permite controlar las distintas etapas de preparación de los sistemas catalíticos, dando lugar a sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance. Según lo desarrollado en los capítulos I y III, estas técnicas consisten en la reacción entre un metal de transición, M (M = Pt, Rh, Ni fueron los utilizados en nuestro trabajo), soportado (SiO_2 o TiO_2) y un compuesto organometálico $\text{M}'(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (M' = Sn, Ge (se estudiará en el capítulo VI, etc.) en atmósfera de H_2 , donde deben ser tenidos en cuenta distintos aspectos operativos (temperatura, naturaleza del soporte, estado físico del compuesto organometálico y del precursor monometálico), ya que de ellos van a depender los productos de reacción [2].

Estos sistemas bimetálicos han sido ampliamente utilizados en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados con el objetivo de incrementar la conversión y la selectividad al producto deseado (alcohol insaturado). En la Tabla V.1 a modo de ejemplo se presentan algunos resultados donde se emplean catalizadores de PtSn y RhSn soportados sobre SiO_2 en la hidrogenación de cinamaldehído, crotonaldehído y citral, lográndose en algunos casos muy buenos resultados.

CAPÍTULO V – Efecto del agregado de estaño sobre los catalizadores monometálicos.

Tabla V.1: Hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados con catalizadores bimetalicos.

Aldehído	M	M'R ₄	M'/M	% Alcohol insaturado	% Conv.	Ref.
Crotonaldehído	Pt	SnBu ₄	0,4	50	80	[3]
Crotonaldehído	Rh	SnBu ₄	0,5	34	30	[4]
Cinamalaldehído	Pt	SnBu ₄	0,4	58	80	[3]
Cinamalaldehído	Pt	SnBu ₄	1,6	96	10	[5]
Citral	Rh	SnCl ₂	0,5	70	57	[6]

La capacidad para adsorber hidrógeno en los catalizadores MSn es usualmente menor que la de los sistemas monometálicos dado que el Sn no posee dicha propiedad y por lo tanto diluye la capacidad de adsorción del metal de base (Pt o Rh), sin embargo, al mismo tiempo la presencia del segundo metal incrementa la selectividad al alcohol insaturado. Por lo tanto, el logro de un buen resultado será consecuencia de una relación óptima entre ambos metales.

Así en este capítulo, buscaremos encontrar la relación PtSn (y) que nos permita obtener una buena selectividad al alcohol furfúrico, pero sobre todo que nos de la posibilidad de mejorar la actividad catalítica con respecto al sistema Pt/SiO₂. A su vez analizaremos también el efecto del metal de base y el soporte utilizado.

V-1.1-Condiciónes experimentales

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave (Autoclave Engineers) como el esquematizado en el capítulo IV (Figura IV.2), a 10 atm de presión de H₂, 100 °C de temperatura y con 0,25 g de catalizador. En cada ensayo se utilizaron 2 ml de furfural (FFR) (Aldrich, 99%) y 50 ml de 2-propanol como solvente (0,5 mol/l).

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian CP-3800 provisto de una columna capilar CP wax 52 CB (30 m x 0,53 mm) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo GC/MS Shimadzu QP5050 con una columna capilar SUPELCO SPB™-5 (30 m, 0,25 mm d.i.).

V-2-HIDROGENACIÓN CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS.**V-2.1-Estudio del agregado de estaño sobre catalizadores soportados a base de Pt.**

Como vimos en el capítulo III, obtuvimos una serie de sistemas bimetalicos empleando técnicas QOMS/M, donde la variación de la temperatura y el tiempo de reacción fueron claves para lograr como resultado catalizadores con distintas relaciones Sn/Pt. Debemos recordar que fue realizado un blanco de reacción, con el fin de analizar la especificidad de dichas técnicas, donde se pudo observar que la cantidad de modificador (SnBu_4) fijado sobre el soporte es inferior al 1%, lo cual confirma que el estaño se deposita selectivamente sobre el metal de base. En la Tabla V.2 se resumen algunas características de los sólidos obtenidos:

Tabla V.2: Características de los catalizadores Pt/SiO₂ y PtSn_y/SiO₂.

Catalizador	Sn/Pt*	d _{TEM} (nm)
Pt/SiO ₂	~	2,0
PtSn _{0,2} /SiO ₂	0,20	1,8
PtSn _{0,4} /SiO ₂	0,40	1,8
PtSn _{0,6} /SiO ₂	0,60	1,9
PtSn _{0,8} /SiO ₂	0,80	1,8

* Relación molar.

Para intentar explicar el comportamiento de estos sistemas catalíticos es necesario conocer un poco mejor la naturaleza química de los sitios activos, para lo cual pueden utilizarse como herramienta algunos métodos fisicoquímicos que nos permitan caracterizar dichos sitios. En el capítulo III hemos detallado los estudios de caracterización realizados para estos catalizadores, donde a partir de los ensayos de XPS, EXAFS y XANES, que se resumen en las Tablas III.10 y III.11, se deducen algunos aspectos sobre el estado de los metales que conforman estos sistemas y la interacción entre los mismos. Por otra parte, la hidrogenación de una molécula test como el cinamaldehído nos permitió complementar el análisis de nuestra fase activa.

Como mencionamos al comienzo, los sistemas bimetalicos fueron utilizados en la hidrogenación de furfural con el objetivo de evaluar el efecto del segundo metal (Sn) sobre el catalizador de platino soportado.

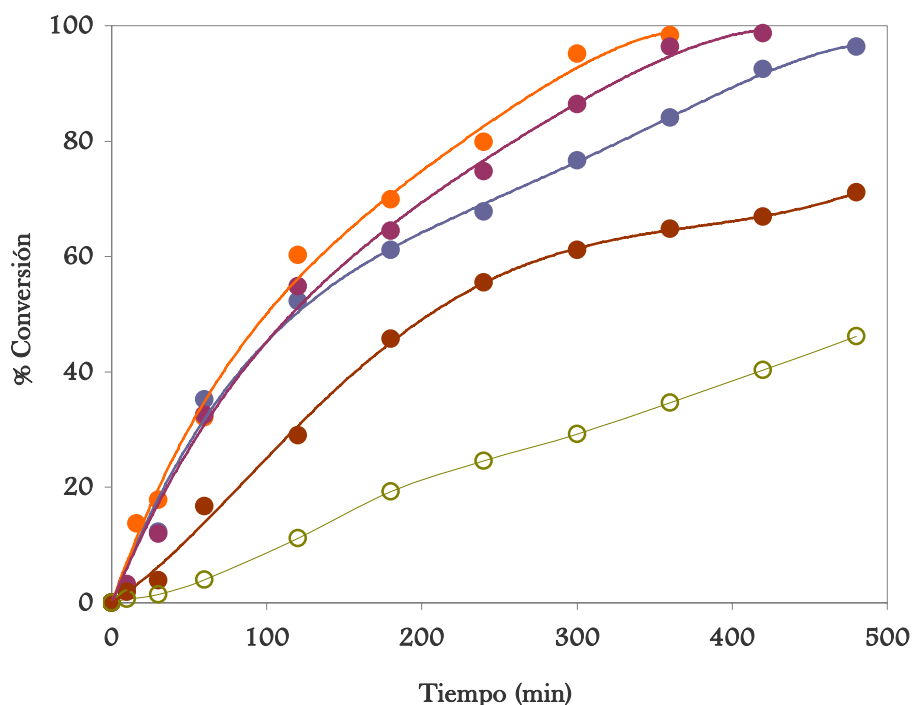


Figura V.1: Hidrogenación de furfural con ● PtSn_{0,2}/SiO₂ ● PtSn_{0,4}/SiO₂
● PtSn_{0,6}/SiO₂ ● PtSn_{0,8}/SiO₂ ○ Pt/SiO₂ en 2-propanol a 100 °C.

En la Figura V.1 se reportan el porcentaje de conversión obtenido en función del tiempo de reacción y se puede ver claramente que, en todos los casos, los sistemas PtSn resultaron ser más activos que el catalizador monometálico.

Los estudios de EXAFS, XANES y XPS, revelan que en estos catalizadores bimetalicos existe una convergencia entre efectos geométricos (dilución de los sitios activos de Pt) y electrónicos (incremento de la densidad electrónica del platino), debido a la presencia de Sn, que modifica las características del metal de base. Los espectros de XPS del Sn 3d_{5/2} para dichos catalizadores, presentaron dos bandas, una centrada en 484 eV que puede atribuirse al Sn(0), y otra a una mayor energía de enlace (486,3 y 487,3 eV para PtSn_{0,2} y PtSn_{0,8}, respectivamente), que se atribuye al estaño oxidado (Sn (II) y Sn (IV)). La relación entre el estaño reducido y el estaño oxidado encontrada es aproximadamente 60/40, respectivamente, datos que

CAPÍTULO V – Efecto del agregado de estaño sobre los catalizadores monometálicos.

concuerdan con lo publicado en la bibliografía ([1] pág. 258) para sistemas PtSn-BM. A su vez, parte del Pt se encuentra formando aleación con el Sn metálico resultado que fue confirmado mediante ensayos de EXAFS.

Por otro lado, el estaño en estado iónico, probablemente se encuentre en la interfase metal-soporte. Estas especies $\text{Sn}^{\delta+}$ actuarían como sitios ácidos de Lewis promoviendo el ataque del hidrógeno al grupo carbonilo de la molécula de furfural y conduciendo de este modo a una mayor actividad, mientras que el Sn(0) (que no posee la propiedad de disociar hidrógeno) formará aleaciones PtSn que no serán activas en la reacción de hidrogenación y sólo actuarán aislando los átomos de Pt modificados electrónicamente.

Si analizamos la actividad de los catalizadores en función de la relación Sn/Pt, puede observarse que existe un compromiso (tal cual lo mencionamos al comienzo del capítulo) entre la dilución de sitios de Pt, activos para la hidrogenación, y el efecto promotor del estaño iónico, obteniéndose las mayores velocidades de hidrogenación para las relaciones Sn/Pt más bajas (Ver Tabla V.3).

Tabla V.3: Valores de velocidad inicial y selectividad obtenidos a 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con $\text{PtSn}_y/\text{SiO}_2$.

Catalizador	r_i * ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$S_{\text{THFF}}\%$	$S_{\text{FFA}}\%$	$S_{\text{THFA}}\%$	$S_{\text{otros}}\%^{**}$
Pt/SiO ₂	0,23	~	99	~	1
PtSn _{0,2} /SiO ₂	1,38	~	96	~	4
PtSn _{0,4} /SiO ₂	1,09	~	97	~	3
PtSn _{0,6} /SiO ₂	0,98	~	98	~	2
PtSn _{0,8} /SiO ₂	0,67	~	98	~	2

* Velocidades iniciales estimadas entre 0 y 10% de conversión.

** 2-isopropoximetil-furano.

El efecto de aislamiento de los sitio activos generado por el estaño (esquemático en la Figura V.2) favorece la interacción del furfural, principalmente, a través de los modos de adsorción del tipo $\eta^1\text{-}(\text{O})$ y $\eta^2\text{-}(\text{C},\text{O})$. De acuerdo con el esquema clásico propuesto en la literatura para adsorción de aldehídos α, β -insaturados [7], estos beneficiaría la hidrogenación del grupo C=O de la molécula de furfural respecto al

anillo furánico. Por su parte, el aumento de la velocidad de reacción cuando se comparan los catalizadores bimetalicos con el Pt monometálico, puede ser explicado por una modificación en la naturaleza electrónica del sitio activo, tal como lo demuestran los resultados obtenidos por XANES (ver capítulo III), que conducen a una mayor actividad en la hidrogenación de furfural.

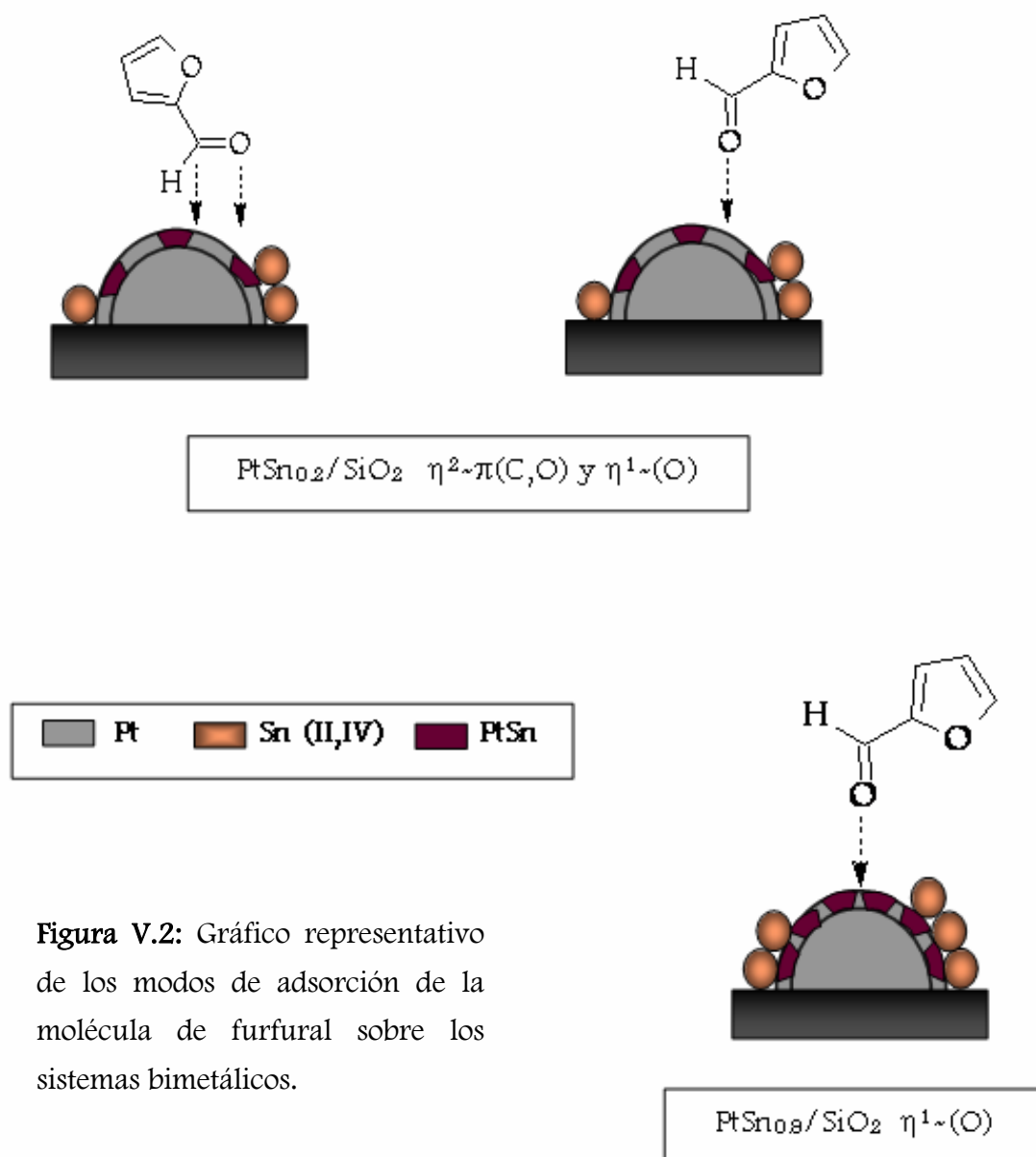


Figura V.2: Gráfico representativo de los modos de adsorción de la molécula de furfural sobre los sistemas bimetalicos.

En la Tabla V.3 se reporta la selectividad a los productos de hidrogenación de furfural luego de transcurridas 8 horas de reacción. Como puede observarse a partir de los datos obtenidos, todos los sistemas utilizados son altamente selectivos al alcohol furfurílico, mostrándose sólo un pequeño incremento en el producto secundario para los catalizadores más activos. Este resultado concuerda perfectamente con lo expuesto en el capítulo IV, debido a que dicho compuesto se obtiene de la combinación entre el alcohol insaturado y el solvente de reacción (2-propanol).

V-2.2-Influencia del metal de base en catalizadores bimetálicos soportados sobre SiO₂.

Hasta aquí hemos visto como el agregado de un segundo metal más electropositivo puede modificar la distribución de productos y la velocidad de hidrogenación de un aldehído α,β -insaturado sobre un catalizador soportado a base de platino. Estudiaremos ahora el efecto de dicho metal (Sn) sobre catalizadores de Rh/SiO₂, esperando mejorar su actividad, y Ni/SiO₂, para el cual se espera no sólo mejorar la conversión sino también su selectividad al alcohol insaturado.

Los catalizadores modificados con estaño, MSn (M = Pt, Rh y Ni), fueron obtenidos por reacción superficial controlada, donde para cada catalizador monometálico se prepararon sistemas con relaciones Sn/M 0,2 y 0,8, siguiendo la técnica que se describió en el capítulo III. Con la utilización de esta técnica se ha demostrado que el Sn se fija selectivamente sobre el M de base, lo cual no afectaría significativamente la distribución de tamaño de partícula con respecto a la de los catalizadores monometálico. Estos resultados son consistentes con los reportados para otros sistemas análogos. B. Didillon y colaboradores [8] encontraron que para el caso de catalizadores de RhSn/SiO₂, estudiados por microscopía de barrido electrónico de transmisión (STEM), las señales obtenidas para el Rh van siempre acompañadas de la correspondiente señal de Sn y que a su vez no se detecta Sn para las zonas del soporte libres de fase metálica.

Las relaciones atómicas estudiadas fueron seleccionadas teniendo en cuenta el análisis realizado para el catalizador de Pt, donde ambas representan los extremos de comportamiento en cuanto a la actividad catalítica (PtSn_{0,2}/SiO₂ y PtSn_{0,8}/SiO₂, $r_i = 1,38$ y $0,67$ mmol/g_{Pt,S}, respectivamente).

En las Figuras V.3 y V.4 se muestra la conversión obtenida en función del tiempo de reacción para los sistemas MSn mencionados.

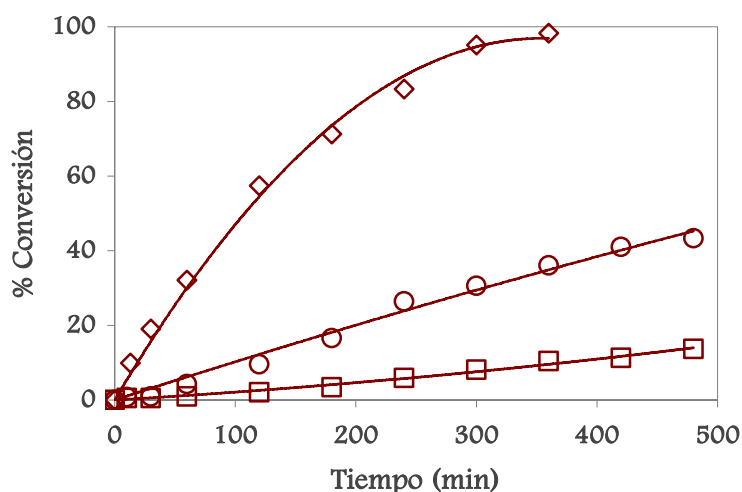


Figura V.3: Hidrogenación de furfural en 2-propanol con catalizadores de \diamond PtSn_{0,2}, \circ NiSn_{0,2} y \square RhSn_{0,2} soportados sobre SiO₂.

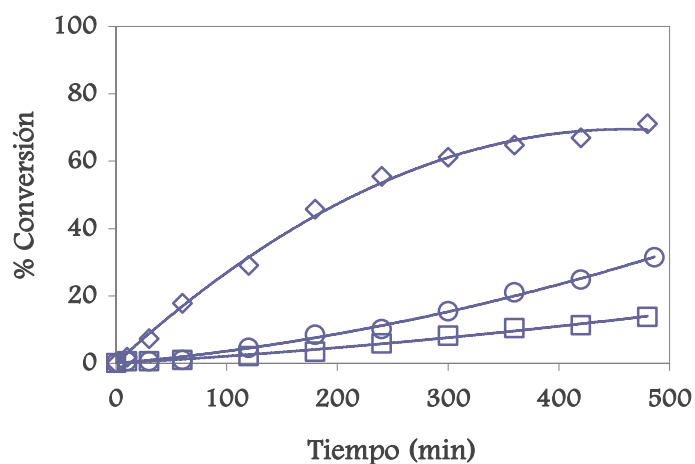


Figura V.4: Hidrogenación de furfural en 2-propanol con catalizadores de \diamond PtSn_{0,8}, \circ NiSn_{0,8} y \square RhSn_{0,8} soportados sobre SiO₂.

Puede verse claramente que tanto para los sistemas MSn_{0,2} como para los MSn_{0,8} los catalizadores a base de Pt resultaron ser los más activos, datos que coinciden con lo observado para los catalizadores monometálicos.

Por otra parte, puede observarse que el sistema NiSn_{0,2}, al igual que el de PtSn_{0,2}, presenta una actividad mayor que el catalizador monometálico, lo cual puede explicarse (de acuerdo a lo visto en la sección V-2.2) por una correlación entre efectos

geométricos y electrónicos. Sin embargo, si analizamos los resultados obtenidos para la relación atómica $M/Sn = 0,8$, se hace evidente la disminución de la actividad catalítica promovida probablemente por el efecto de dilución de sitios activos para la hidrogenación. Esto pone de manifiesto una vez más que parece existir una relación óptima M/Sn por encima de la cual la actividad disminuye.

A continuación veremos en la Tabla V.4 la distribución de productos obtenida con los sistemas estudiados.

Tabla V.4: Conversión y selectividades obtenidas a 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con MSn_y/SiO_2 .

Catalizador	Conversión%	S _{THFF} %	S _{FFA} %	S _{THEA} %	S _{otros} %*
Pt/SiO ₂	46	~	99	~	1
PtSn _{0,2} /SiO ₂	100	~	96	~	4
PtSn _{0,8} /SiO ₂	71	~	98	~	2
Ni/SiO ₂	31	~	76	4	20
NiSn _{0,2} /SiO ₂	43	~	78	~	22
NiSn _{0,8} /SiO ₂	31	~	97	~	3
Rh/SiO ₂	15	~	97	~	3
RhSn _{0,2} /SiO ₂	14	~	96	~	4
RhSn _{0,8} /SiO ₂	14	~	96	~	4

* 2-isopropoximetil-furano. Para los catalizadores a base de Ni se observaron además productos livianos.

Un resultado interesante, que surge del análisis de dicha tabla, es que para los catalizadores a base de Ni, el agregado de estaño provoca un significativo aumento en la selectividad al alcohol furfurílico y, dependiendo de la relación Sn/Ni , un incremento también de la actividad catalítica. Tal como ha sido mencionado en el capítulo anterior, durante la hidrogenación de furfural con Ni/SiO_2 se observó un aumento notable en la formación de productos secundarios de bajo peso molecular, resultado que se repite para el sistema con menor proporción de Sn ($NiSn_{0,2}$). Sin embargo, para el catalizador con mayor contenido de estaño ($NiSn_{0,8}$), la selectividad hacia el alcohol furfurílico alcanza el 97%, con un nivel de actividad similar a la del catalizador monometálico, lo que indica que las reacciones adversas de

hidrogenólisis y descarbonilación se han eliminado casi por completo en este sistema. Ensayos XANES realizados para sistemas con características similares a los estudiados en este trabajo han demostrado un aumento de la densidad electrónica del Ni debido a la presencia de Sn aleado o en sus inmediaciones. Esto origina especies de $\text{Sn}^{\delta+}$ que conducirán a la activación del grupo C=O favoreciendo la interacción de la molécula de furfural a través del grupo carbonilo y no a través del anillo furánico, facilitando la formación del alcohol insaturado. Estos resultados son atractivos desde el punto de vista práctico, ya que el uso de metales no preciosos como el níquel en este tipo de reacción tiene importantes beneficios económicos debido al menor costo del precursor metálico utilizado. Por otra parte, es importante aclarar que para todos los sistemas catalíticos utilizados la selectividad al producto buscado no varía apreciablemente con la conversión alcanza [9].

Finalmente, los catalizadores a base de Rh no mostraron cambios significativos debido a la adición de Sn. La selectividad al alcohol furfúrico para ambos sistemas, $\text{RhSn}_{0.2}$ y $\text{RhSn}_{0.8}$, mantienen prácticamente el mismo nivel de selectividad alcanzada con el catalizador monometálico (96%), pero a diferencia de los datos reportados para otras reacciones de hidrogenación selectiva con catalizadores de RhSn, preparados por métodos QOMS/M, no se observaron modificaciones en la actividad catalítica. Probablemente, este resultado también se puede asignar a efectos de las nanopartículas que constituyen la fase metálica, como se mencionó en párrafos precedentes [10,11].

V-2.3-Catalizadores bimetálicos PtSn soportados sobre TiO_2 : estudio de la actividad y selectividad en la hidrogenación de furfural.

Como ya hemos mencionado, los catalizadores bimetálicos constituidos por un metal noble y otro metal más electropositivo (Sn, Ge, Zn, etc) han demostrado su efectividad en la obtención de alcoholes insaturados. Entre ellos los catalizadores PtSn soportados sobre diferentes materiales han sido los más estudiados, donde se ha demostrado que su rendimiento depende de la relación atómica Sn/Pt, del método de preparación y, sobre todo, de la interacción entre el platino y las especies de estaño presentes, ya sean oxidadas o en estado metálico, interacción que puede ser modificada por el soporte que se utilice. Sin embargo, hay muy pocos trabajos que hacen referencia al comportamiento catalítico de este tipo de sistemas bimetálicos soportados sobre óxidos parcialmente reducibles en reacciones de hidrogenación de aldehídos insaturados.

CAPÍTULO V – Efecto del agregado de estaño sobre los catalizadores monometálicos.

En el capítulo IV hemos estudiado la hidrogenación de furfural con catalizadores de Pt soportado sobre SiO_2 y TiO_2 , con el fin de ver el efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad y/o selectividad del sistema, será ahora el momento de analizar el agregado de un segundo metal (Sn) y observar si es posible lograr mejoras con respecto a la performance de los catalizadores monometálicos.

En la Tabla V.5 se pueden ver la conversión y selectividad obtenida para los sistemas analizados. Los catalizadores soportados sobre TiO_2 se obtuvieron utilizando la técnica descrita en el capítulo III (QOMS/M), sin embargo, a pesar de la nomenclatura que hemos utilizado ($\text{PtSn}_{0,4}/\text{TiO}_2$ y $\text{PtSn}_{0,8}/\text{TiO}_2$) es probable que las relaciones atómicas Sn/Pt obtenidas sean menores que 0,4 y 0,8 dado que al realizar el ensayo en blanco fue demostrado que una cantidad considerable de Sn se fija sobre la superficie del soporte (capítulo III-4.1.1).

Tabla V.5: Conversión y selectividades obtenidas a 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con PtSn_y soportado (SiO_2 y TiO_2).

Catalizador	Conversión%	$S_{\text{THFF}}\%$	$S_{\text{FFA}}\%$	$S_{\text{THFA}}\%$	$S_{\text{otros}}\%^*$
Pt/ SiO_2	46	~	99	~	1
PtSn _{0,4} / SiO_2	99	~	97	~	3
PtSn _{0,8} / SiO_2	71	~	98	~	2
Pt/ TiO_2	50	~	98	~	2
PtSn _{0,4} / TiO_2	26	~	99	~	1
PtSn _{0,8} / TiO_2	35	~	98	~	2

* 2-isopropoximetil-furano.

Del análisis de los datos reportados en la Tabla V.5 y las Figuras V.5 y V.6, se desprende que el efecto logrado por agregado de estaño muestra una tendencia totalmente opuesta entre los sistemas $\text{PtSn}_y/\text{SiO}_2$ y $\text{PtSn}_y/\text{TiO}_2$. Para los primeros hay un incremento de la actividad con el agregado de Sn, siendo óptima para las menores relaciones atómicas ($\text{Sn}/\text{Pt} = 0,2 - 0,4$), mientras que para los segundos la actividad disminuye con respecto al catalizador monometálico, aunque en menor medida para el de mayor proporción de estaño. Para tratar de explicar los datos obtenidos repasaremos los resultados de EXAFS y XANES que se han informado en el capítulo III.

Para el catalizador bimetálico $\text{PtSn}_{0,4}/\text{TiO}_2$ no se observa formación de aleación PtSn , mientras que al aumentar el contenido de estaño aparece una fracción de PtSn aleado, evidenciada por la existencia de una capa de Sn alrededor del Pt en el ajuste del catalizador $\text{PtSn}_{0,8}/\text{TiO}_2$ (aunque muy pequeña comparada con el Pt no aleado). Se observa además una fuerte interacción del Pt con el soporte y una disminución en el tamaño de las partículas después de la adición de Sn , lo cual puede atribuirse más a esta interacción que a un efecto del segundo metal, ya que en el catalizador $\text{PtSn}_{0,4}$ no se ha demostrado una interacción directa entre Pt y Sn y en el caso del $\text{PtSn}_{0,8}$, como ya mencionamos, resultó ser muy pequeña. En consecuencia, la interacción del Pt con el soporte y al recubrimiento de dicho metal con especies TiO_x , disminuiría el número de sitios activos para la disociación de H_2 , conduciendo a una menor conversión del aldehído estudiado. Dichos resultados coinciden con los publicados en la bibliografía para la reducción de tolueno en fase vapor [12].

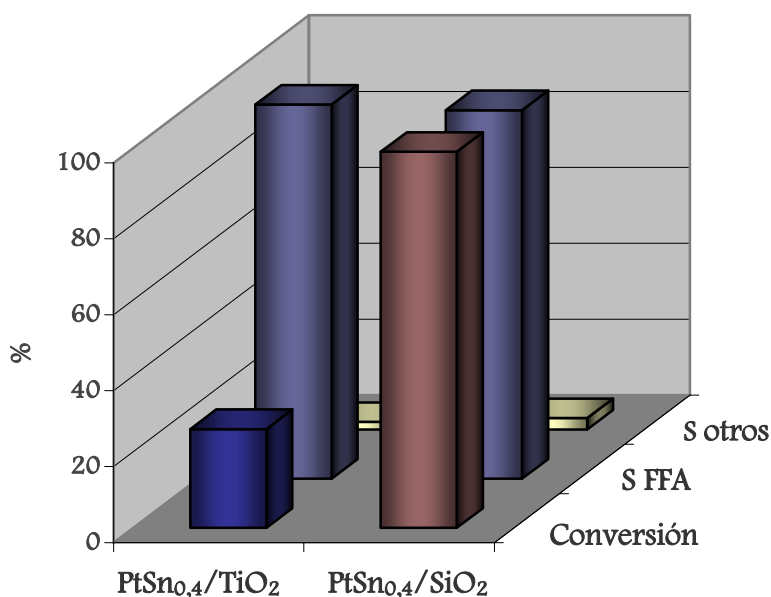


Figura V.5: Hidrogenación de furfural en 2-propanol con catalizadores bimetálicos soportados sobre SiO_2 y TiO_2 .

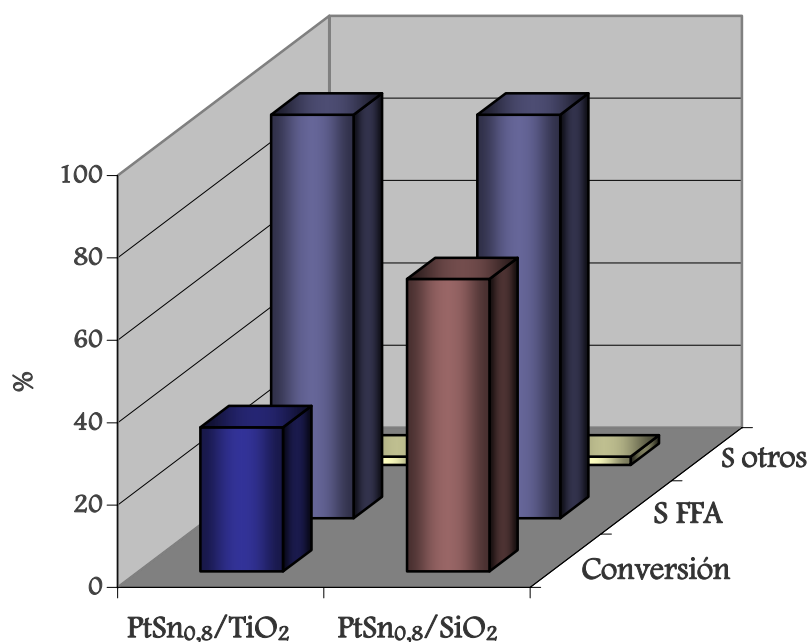


Figura V.6: Hidrogenación de furfural en 2-propanol con catalizadores bimetalicos soportados sobre SiO₂ y TiO₂.

En el trabajo citado [12] se observa también que el porcentaje de aleación PtSn es muy bajo. Sin embargo, dado que se utiliza un método de co-impregnación para la obtención de los catalizadores bimetalicos, la relación Sn/Pt lograda es mucho mayor que la de nuestros sistemas, lo que hace posible observar el efecto promotor del estaño en particular para la hidrogenación de crotonaldehído.

En cuanto a la selectividad al alcohol furfurílico podemos ver que prácticamente no se presentaron cambios para ninguno de los sistemas utilizados, reportándose valores entre el 97% y el 99% al producto deseado.

En función del análisis realizado, queda claro entonces que el efecto promotor del Sn no resulta apreciable para el sistema Pt/TiO₂ estudiado en este trabajo.

V-2.4-Catalizadores bimetalicos PtSn obtenidos a partir de un precursor soluble en agua: análisis de su performance.

Como vimos en el capítulo III las técnicas QOMS/M convencionales requieren de varias etapas de reacción que involucran la utilización de solventes orgánicos (n-heptano o n-decano dependiendo de la temperatura de trabajo). Es bien sabido que la tendencia en los últimos tiempos impulsa la utilización de prácticas sustentables donde se busca minimizar la producción de desechos o que estos residuos generados

CAPÍTULO V – Efecto del agregado de estaño sobre los catalizadores monometálicos.

sean biodegradables o reciclables. En vías de lograr un acercamiento entre las metodologías clásicas y estos requerimientos ambientales, la utilización de agua como solvente resulta una alternativa atractiva. Tomando como referencia algunos estudios publicados en bibliografía [13], decidimos adaptar los procesos mencionados al nuevo solvente (H_2O), utilizando como precursor de Sn un modificador soluble en agua, Bu_3SnOH . Dicho reactivo no se encuentra disponible en forma comercial, por lo cual se lo obtuvo a partir del $Bu_3SnOOCCH_3$ reemplazando el grupo $-OOCCH_3$ por $-OH$, a través de una sustitución nucleofílica en el acilo en medio alcalino (KOH). Si bien las metodologías eco-compatibles tienden a disminuir el número de pasos en las rutas sintéticas, en este caso (de acuerdo a lo expuesto en III-4.3.1) a pesar de tener una etapa adicional estamos frente a una reacción simple que transcurre en condiciones moderadas de presión y temperatura.

Una vez obtenido el precursor de estaño, se lo mantuvo en solución acuosa e inmediatamente se lo hizo reaccionar con el catalizador monometálico (Pt/SiO₂), previamente reducido, de acuerdo a las condiciones reportadas en el capítulo III. Como se ha mencionado en dicho capítulo, para los sistemas obtenidos (que denominamos PtSn_A y PtSn_B) se utilizaron distintas cantidades del reactivo de partida ($Bu_3SnOOCMe$) esperando encontrar diferencias en el comportamiento de los mismos.

Los dos sistemas, PtSn_A y PtSn_B, fueron utilizados en la hidrogenación de furfural. En la Tabla V.6 podemos ver los resultados de conversión y selectividad obtenida luego de 480 min de reacción.

Tabla V.6: Conversión y selectividad obtenidas a 480 minutos de reacción en la hidrogenación de furfural con PtSn_y/SiO₂.

Catalizador	Conversión%	STHFF%	SFFA%	STHEA%	Sotros%*
PtSn _A /SiO ₂	68	~	99	~	1
PtSn _B /SiO ₂	55	~	99	~	1

* 2-isopropoximetil-furano.

A = 75 mg, B = 60 mg del precursor $Bu_3SnOOCCH_3$.

Dado que para estos catalizadores no pudo ser calculada la relación atómica Sn/Pt, debido a que no fue posible determinar cromatográficamente el precursor organometálico utilizado, creemos conveniente evaluar su comportamiento comparándolos con el Pt/SiO₂ y con dos de los sistemas clásicos (PtSn_{0,2} y PtSn_{0,8}, el

más y el menos activo, respectivamente). En la Figura V.7 pueden observarse la conversión y selectividades obtenidas:

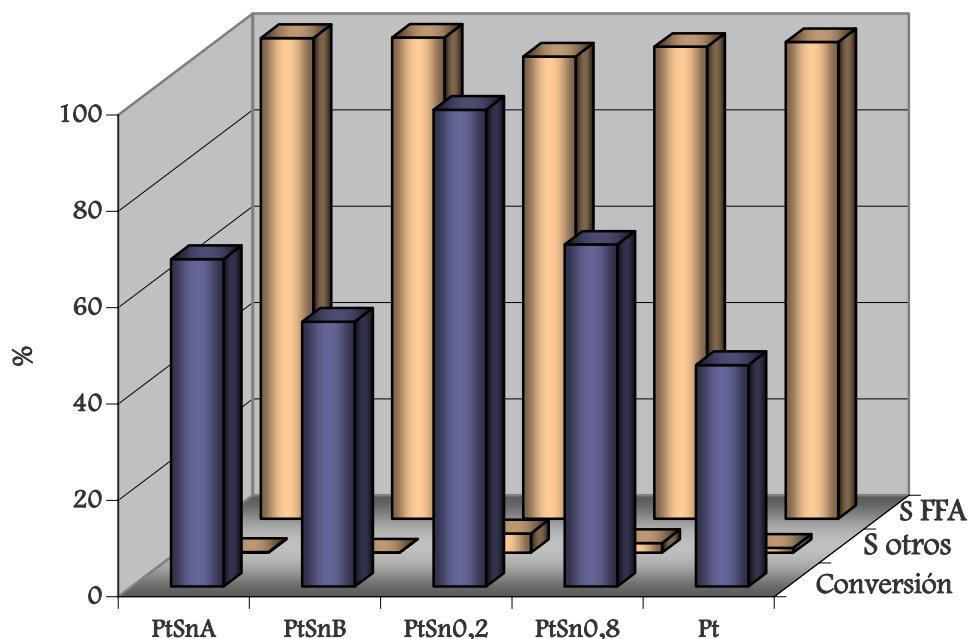


Figura V.7: Hidrogenación de furfural en 2-propanol con catalizadores mono y bimetalicos (obtenidos a partir de distintos precursores de Sn) soportados sobre SiO₂.

Es evidente que la actividad de los catalizadores PtSn_A y PtSn_B está por debajo de la obtenida con los sistemas bimetalicos clásicos (utilizando Bu₄Sn), sin embargo vale la pena destacar que ambos (PtSn_A y PtSn_B) resultaron ser más activos que el catalizador monometálico. Esto indicaría que existe un efecto promotor del Sn similar al de los sistemas convencionales, originándose especies de Sn^{δ+} que actuarían como sitios ácidos de Lewis promoviendo el ataque del hidrógeno al grupo carbonilo de la molécula de furfural y conduciendo de este modo a una mayor actividad. Cabe destacar también que los dos sistemas resultaron ser altamente selectivos al alcohol furfúrico. El mismo comportamiento, aumento de la velocidad de reacción e incremento de la selectividad al alcohol insaturado, fue observado en el test catalítico reportado en el capítulo III (hidrogenación de cinamaldehído), realizado para complementar la caracterización de los sitios activos.

Por último, como ya mencionamos, si bien no pudimos determinar la proporción de Sn fijada, las cantidades del reactivo de partida utilizado

CAPÍTULO V – Efecto del agregado de estaño sobre los catalizadores monometálicos.

($\text{Bu}_3\text{SnOOCMe}$) nos hacían prever una relación Sn/Pt elevada. Sin embargo, resultados publicados en bibliografía demuestran que la cantidad de estaño fijado nunca excede la monocapa de platino, evidenciándose de esta manera la selectividad de la reacción entre el complejo de estaño y la superficie del metal de base (ver Tabla V.7).

Tabla V.7: Cantidad de estaño fijada (Sn_f) en función de la cantidad de estaño inicial (Sn_i) luego de la reacción con el precursor Bu_3SnOH .

Catalizador	Pt(0,7%)/ SiO_2	Pt(0,6%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt(3,2%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Sn_f/Pt_s para $\text{Sn}_i/\text{Pt}_s=0,5$	0,58	0,55	0,50
Sn_f/Pt_s para $\text{Sn}_i/\text{Pt}_s=1,0$	0,68	0,70	0,69
Sn_f/Pt_s para $\text{Sn}_i/\text{Pt}_s=1,5$	0,73	0,79	0,80

(Tabla tomada de [13])

V-3-REUTILIZACIÓN DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS $\text{PtSn}_y/\text{SiO}_2$.

Como ya mencionamos en el capítulo anterior, una propiedad importante de los catalizadores heterogéneos, además de su actividad y selectividad, es la posibilidad de reutilización que hace factible su aplicación práctica. Por tanto, al igual que con el catalizador monometálico, se realizaron ensayos de estabilidad de dos de los sistemas bimetálicos, $\text{PtSn}_{0,2}$ con menor proporción de estaño y el $\text{PtSn}_{0,8}$ con la mayor relación Sn/Pt. En cada ensayo se dejaron transcurrir 8 horas de reacción (480 min), lavando el catalizador con 2-propanol después de transcurrido dicho tiempo, y volviéndolo a utilizar hasta completar tres ciclos de hidrogenación. En las Figura V.8 y V.9 se reportan los resultados de conversión de furfural para los dos catalizadores estudiados.

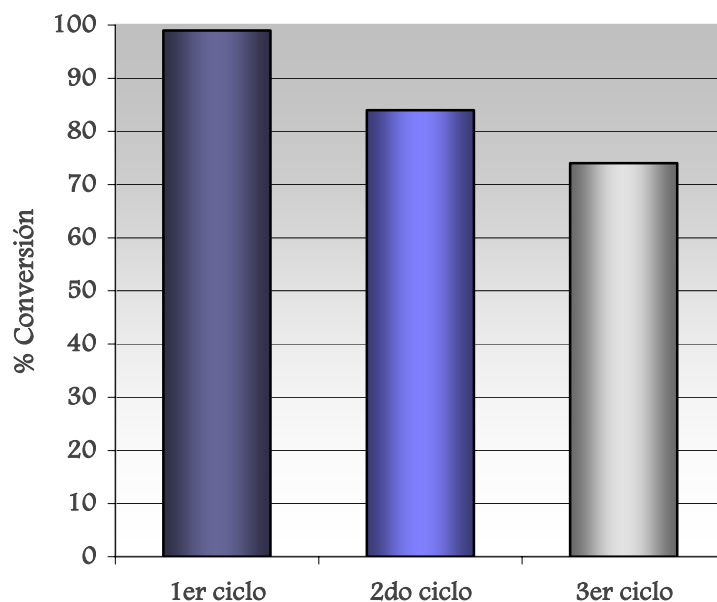


Figura V.8: Actividad del catalizador $\text{PtSn}_{0,2}/\text{SiO}_2$ en sucesivas reacciones de hidrogenación de furfural. (Tiempo transcurrido 480 min).

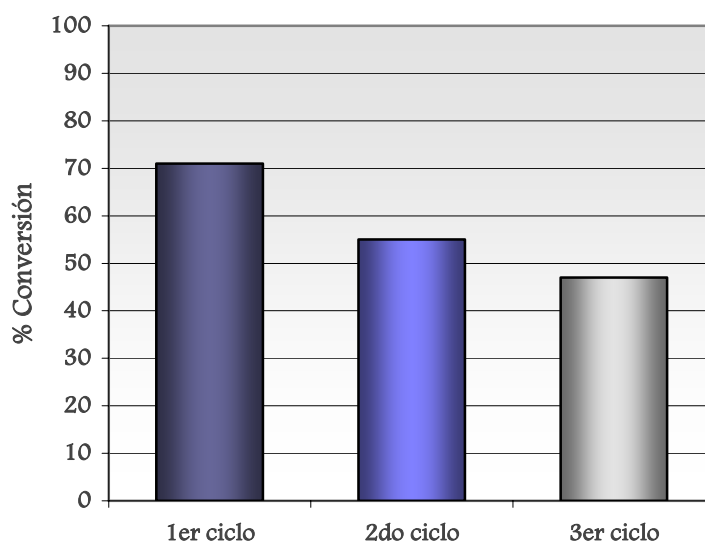


Figura V.9: Actividad del catalizador $\text{PtSn}_{0,8}/\text{SiO}_2$ en sucesivas reacciones de hidrogenación de furfural. (Tiempo transcurrido 480 min).

En ensayos previos realizados en nuestro grupo de trabajo ha sido estudiada la estabilidad de sistemas mono y bimetálicos con características similares a los empleados en esta tesis. Los resultados obtenidos mostraron una cierta dependencia con el sustrato a hidrogenar, tal que para el butiraldehído y la butanona fue evidenciada cierta desactivación debida a la formación de productos de condensación aldólica, mientras que para el benzaldehído, el cual carece de hidrógenos α , este efecto fue mucho menos importante [14]. En el trabajo aquí citado, fue observado también que la presencia de estaño en los sistemas bimetálicos disminuye los niveles de desactivación en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados.

Si analizamos los resultados obtenidos en este trabajo de tesis (Figura V.8 y V.9), podemos observar cierta desactivación luego de transcurridos los tres ciclos de reacción. Para el $\text{PtSn}_{0,2}$ la actividad disminuye en un 25%, entre la primer corrida y la última, mientras que para el sistema $\text{PtSn}_{0,8}$ la pérdida en la actividad catalítica es algo mayor (aproximadamente un 33%). Es evidente que los sistemas mencionados sufren una disminución de la actividad catalítica, sin embargo, la misma no supera la observada para los sistemas monometálicos (ver capítulo IV). Debido a esto, podríamos decir que el agregado del segundo metal (Sn) aumenta en cierta proporción la estabilidad de los catalizadores, sin embargo, el efecto parece ser más evidente en el sistema con menor relación Sn/Pt. Una posible explicación podría estar relacionada con la disponibilidad de sitios activos. Vimos que cuando menor es el contenido de Sn más activo es el sistema catalítico, lo cual haría menos factible la posibilidad de formación de productos de condensación que podrían adsorberse sobre la superficie del sólido y causar su envenenamiento. En este caso en particular no podemos hablar de una condensación aldólica, ya que el furfural al igual que el benzaldehído carece de hidrógenos α , pero si de algún otro producto de polimerización originado por la temperatura de reacción. Tampoco se ha evidenciado la presencia del producto de decarbonilación (furano).

En cuanto a la selectividad al producto deseado (alcohol furfurílico), la misma se mantuvo prácticamente constante luego de los tres ciclos de reacción, siendo 96, 97 y 98% para el sistema $\text{PtSn}_{0,2}$ y 98% para las tres corridas con $\text{PtSn}_{0,8}$.

V-4-CONCLUSIONES.

Resumiremos a continuación las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados experimentales reportados para los sistemas bimetalicos:

🌿 Fue posible utilizar sistemas a base de Pt modificados con SnBu₄ en la hidrogenación selectiva en fase líquida de furfural a alcohol furfurílico. Los catalizadores resultaron altamente selectivos al producto buscado.

🌿 Los sistemas PtSn son más activos que el catalizador monometálico, probablemente debido a que la presencia del estaño electropositivo favorece la polarización del grupo carbonilo en la molécula de furfural promoviendo de este modo el ataque del hidrógeno a dicho grupo. Sin embargo, parece existir una situación de compromiso entre el efecto promotor de las especies Sn^{δ+} y la dilución de sitios activos para la hidrogenación que ellas provocan, obteniéndose las mayores velocidades de reacción para las menores relaciones Sn/Pt estudiadas (Sn/Pt=0,2-0,4).

🌿 Al estudiar el efecto del agregado de estaño sobre catalizadores monometálicos a base de Pt, Rh y Ni se evidenciaron distintos comportamientos, tanto en la actividad catalítica como en la selectividad. Los sistemas PtSn y NiSn resultaron ser más activos que sus correspondientes catalizadores monometálicos, obteniéndose las mayores velocidades de reacción para la menor relación Sn/M. Los catalizadores a base de Rh no sufrieron modificación en la actividad y selectividad por el agregado del segundo metal. Para los catalizadores a base de Ni se observó un apreciable aumento en la selectividad al alcohol furfurílico con el agregado de Sn, particularmente para la relación Sn/Ni=0,8. La presencia de estaño iónico podría favorecer la adsorción preferencial de furfural a través del grupo C=O, conduciendo a una alta selectividad al producto buscado.

🌿 El agregado de Sn sobre el catalizador Pt/TiO₂ generó sistemas con menor actividad catalítica que los catalizadores monometálico, probablemente por causa de la dilución de sitios activos del platino debido a la presencia de una mayor proporción de especies TiO_x. En cuanto a la selectividad al alcohol furfurílico prácticamente no se presentaron cambios para ninguno de los sistemas ensayados.

Los catalizadores bimetalicos obtenidos a partir de un precursor soluble en agua (Bu_3SnOH) resultaron ser más activos que el Pt/SiO_2 , poniéndose de manifiesto la existencia de especies $\text{Sn}^{\delta+}$ que actuarían como sitios ácidos de Lewis promoviendo el ataque del hidrógeno al grupo carbonilo de la molécula de furfural y conduciendo de este modo a una mayor actividad. Cabe destacar que estos sistemas también resultaron ser altamente selectivos al alcohol furfurílico. Las mejoras logradas en cuanto a la actividad del catalizador monometálico permite considerar que las técnicas QOMS/M pueden ser llevadas a cabo en solución acuosa, siendo por lo tanto una alternativa válida para obtener sistemas PtSn/SiO_2 en condiciones más eco-compatibles.

En el estudio de la estabilidad de los catalizadores $\text{PtSn}_{0,2}$ y $\text{PtSn}_{0,8}$ fue observada una disminución de la actividad catalítica aunque en menor porcentaje que la evidenciada con el sistema monometálico. En cuanto a la selectividad al alcohol insaturado, la misma se mantuvo durante los tres ciclos de reacción.

V-5-BIBLIOGRAFÍA.

- [1]-J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo; *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley - VCH Verlag GmbH , Weinheim (2009).
- [2]- O.A. Ferretti, M.L. Casella; *Lat. Ame. Appl. Res.* 25 (1995) 125.
- [3]- G. F. Santori, M. L. Casella, O. A. Ferretti; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 186 (2002) 223.
- [4]-P. Reyes, M.C. Aguirre, J.L.G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 184 (2002) 431.
- [5]-J. L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedüs, A. Tompos; *Appl. Catal. A: Gen.* 229 (2002) 35.
- [6]-L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoniz; *J. Catal.* 182 (1999) 186.
- [7]-P. Claus, *Top. Catal.* 5 (1998) 51.
- [8]-B. Didillon, J. P.Candy, A. El Mansour, C. Houtmann, J. M. Basset; *J. Mol. Catal.* 74 (1992) 43.
- [9]-V. Vetere, A. B. Merlo, J. F. Ruggera, M. L. Casella; *J. Braz. Chem. Soc.* (2010) y ref allí citadas.

- [10]-B. Didillon, J. P. Candy, F. Le Peletier, O. A. Ferretti, J. M. Basset, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*; M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot; C. Monstassier, eds.; Elsevier: Amsterdam (1993).
- [11]-V. Vetere, M. L. Casella, E. Tálas, S. Göbölös, O. A. Ferretti; *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2007) 183.
- [12]-A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso; *J. Catal.* 212 (2002) 94.
- [13]-F.Z. Bentahar, J.P. Candy, J.M. Basset, F. Le Peltier, B. Didillon; *Cat. Tod.* 66 (2001) 303.
- [14]-G.F. Santori; M.L. Casella, O.A. Ferretti; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 186 (2002) 223.

CAPITULO VI

*Efecto del agregado de GeBu_4 sobre catalizadores
de Pt/SiO_2 .*

VI-1-INTRODUCCIÓN.

En capítulos precedentes hemos mencionado como estrategia para mejorar la actividad y selectividad de un sistema catalítico monometálico el agregado de un segundo metal. La aplicación de técnicas derivadas de QOMS/M nos permite garantizar la cantidad y la localización de dicho metal, obteniéndose como producto sólidos reproducibles desde el punto de vista de la estructura y de su performance catalítica.

En el capítulo V, se estudió el comportamiento de catalizadores bimetalicos del tipo MSn, con M = Pt, Rh y Ni, obtenidos a partir de uno de los precursores más utilizados al hablar de reacciones superficiales controladas (SnBu₄). Los resultados logrados con los sistemas PtSn_y/SiO₂ mostraron un muy buen rendimiento al producto deseado (alcohol furfurílico) y una conversión total del reactivo de partida (para las relaciones atómicas Sn/Pt=0,2-0,4). Es claro que estos sistemas demostraron ser aptos para la hidrogenación de furfural en fase líquida, resultando ser una alternativa viable a la hora de reemplazar los sistemas convencionales. Sin embargo, como vimos en el capítulo introductorio, existen otros precursores que pueden utilizarse a la hora de obtener catalizadores bimetalicos por medio de técnicas QOMS/M, tal es así que decidimos complementar nuestro estudio con la obtención de los sistemas PtGe_{0,2}/SiO₂, PtGe_{0,4}/SiO₂ y PtGe_{0,6}/SiO₂ (como vimos en el Capítulo III no fue posible fijar un contenido de Ge mayor a 0,6) a partir del reactivo organometálico GeBu₄.

Como señalamos al comienzo, los precursores organometálicos más utilizados suelen ser del tipo SnR₄ (en especial SnBu₄), sin embargo, en la bibliografía nos encontramos con algunos trabajos donde se estudia el comportamiento de sistemas bimetalicos MSn y MGe en la hidrogenación de aldehídos α,β-insaturados, analizando las selectividades y actividades obtenidas en función del precursor utilizado. A continuación mostraremos algunos ejemplos y veremos cuales resultan más eficientes.

En el trabajo publicado por Vilella y colaboradores se comparan los resultados obtenidos en la hidrogenación de citral con catalizadores PtSn/C y PtGe/C, utilizando distintas relaciones atómicas Pt/M' [1]. El citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) es un compuesto multi-insaturado, con dobles enlaces C=C y C=O conjugados y un C=C aislado. Los resultados obtenidos demostraron una buena selectividad a los alcoholes insaturados (nerol y geraniol) obteniéndose un máximo de 80%, para los catalizadores PtSn, mientras que para los catalizadores modificados con Ge la selectividad no fue tan buena, probablemente debido a una baja concentración de especies de germanio, en

las cercanías de los sitios activos de Pt, capaces de polarizar el grupo C=O del aldehído utilizado. Para la misma reacción de hidrogenación, T. Ekou y colaboradores estudiaron la conversión alcanzada y la selectividad al alcohol insaturado en función del contenido de germanio agregado sobre los catalizadores monometálicos Pt/TiO₂ y Rh/TiO₂. En la Tabla VI.1 se resumen los resultados obtenidos:

Tabla VI.1: Conversión y selectividad al alcohol insaturado en la hidrogenación de citral con catalizadores PtGe/TiO₂ y RhGe/TiO₂.

Catalizador	Conversión (mol %)	S alcohol insaturado (%)
Rh(300)-1,6%Ge	38	90
Rh(300)-1,8%Ge	21	80
Rh(500)-0,8%Ge	41	76
Pt(500)-0,2%Ge	67	76
Pt(500)-0,3%Ge	39	84
Pt(500)-0,4%Ge	21	90
Pt(500)-0,5%Ge	16	83

(Tabla tomada de [2])

Los autores mencionados observaron que el agregado de Ge sobre los catalizadores de Pt y Rh 1% modifica fuertemente las propiedades de dichos sistemas. Tanto para el Pt como para el Rh, la selectividad a los alcoholes insaturados (nerol y geraniol) se incrementa a medida que aumenta el porcentaje del segundo metal. Por otra parte, pudieron ver también el efecto del soporte (TiO₂). En los sistemas reducidos a 500 °C se combinan los efectos bimetálicos y el de interacción con el soporte, en estos casos tanto el Ge oxidado como las especies de TiO_(2-x) actúan en la activación del grupo C=O [2].

En el trabajo publicado por G. Neri y colaboradores se comparan las propiedades catalíticas de los sistemas RuM'/Al₂O₃ utilizados en la hidrogenación de citral y cinamaldehído, y se demuestra que los resultados obtenidos dependen de la naturaleza y de la cantidad de promotor usada. En trabajos previos, dichos autores observaron un incremento en la actividad y la selectividad al alcohol insaturado con el agregado de Sn. El agregado de Ge, sobre los catalizadores de Ru, sólo mostró un aumento en la actividad catalítica (al menos para los sistemas obtenidos por técnicas superficiales controladas) para ambos aldehídos, resultado que se atribuye a la

interacción Ru-Ge (ver Figura VI.1). Incrementos en la velocidad de hidrogenación de aldehídos insaturados también han sido reportados en sistemas de Pd-Ge, lo cual se atribuye al decrecimiento en la fuerza de adsorción de uno de los compuestos reactivos [3].

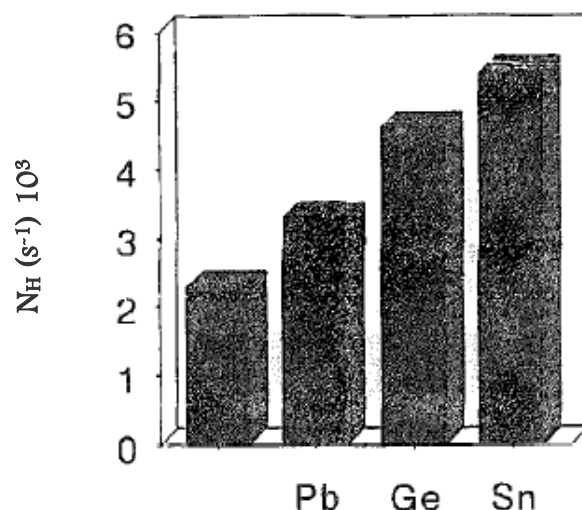


Figura VI.1: Hidrogenación de citral sobre los sistemas RuM'/Al_2O_3 ($M'/Ru = 0,2$ y $M'=Pb, Ge$ y Sn) (N_H = moléculas de sustrato que reaccionan por átomos de Ru superficial por segundo). (Tomada de [3]).

Al utilizar técnicas superficiales controladas en la preparación de los sistemas bimetalicos fue observado que los metales tienden a segregarse de forma diferente sobre la superficie del metal noble. De acuerdo con los estudios realizados, en el trabajo antes citado, se concluye que: tanto el Sn como el Pb tienden a ubicarse en sitios de baja coordinación, mientras que el Ge aparece distribuido en forma aleatoria sobre la superficie metálica.

I. Coletto y colaboradores analizaron el efecto de un segundo metal (Sn, Re y Ge) sobre catalizadores de Pt/ Al_2O_3 y su influencia en la hidrogenación de α -olefinas. Observaron que la actividad catalítica decrecía en el siguiente orden: $PtSn/Al_2O_3 > PtRe/Al_2O_3 > PtGe/Al_2O_3$ [4]. En este tipo de reacciones la adición del segundo metal sobre los sistemas monometálicos vuelve a demostrar un efecto favorable sobre el rendimiento catalítico. Los metales con baja actividad de

deshidrogenación, como Re, Sn y Ge, obstaculizan la formación de especies insaturadas que pueden formar depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, impidiendo de esta manera la desactivación. El metal agregado (en particular el Sn) también impide la sinterización de las partículas de Pt que tendría lugar cuando se trabaja a temperaturas elevadas [5].

Todos los trabajos hasta aquí citados hacen referencia al efecto promotor causado por la incorporación de un metal más electropositivo sobre los sistemas monometálicos más utilizados. En particular se habla de la utilización de Sn y Ge, y en menor medida de Pb y Re, donde la tendencia general demuestra que los sistemas MSn resultan ser los más activos y selectivos en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. En función de este estudio bibliográfico, analizaremos el comportamiento de los sistemas PtGe_y obtenidos en este trabajo de tesis (según técnicas descritas en el capítulo III) y observaremos si se comportan en forma similar, especialmente en lo que respecta a la actividad catalítica.

VI-1.1-Condiciónes experimentales.

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave (Autoclave Engineers) como el esquematizado en el capítulo IV (Figura IV.2) y bajo las mismas condiciones experimentales que las reportadas en el capítulo V.

La evolución de la reacción fue seguida por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian CP-3800 provisto de una columna capilar CP wax 52 CB (30 m x 0,53 mm) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo GC/MS Shimadzu QP5050 con una columna capilar SUPELCO SPB™-5 (30 m, 0,25 mm d.i.).

VI-2-HIDROGENACIÓN CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS PtGe.

Se ensayaron los catalizadores de PtGe_y/SiO₂ ($y = 0,2; 0,4$ y $0,6$) y se compararon los resultados obtenidos con los sistemas a base de platino modificados con Sn.

En la Tabla VI.2 se resumen las relaciones atómicas M'/Pt, los diámetros de partícula y las conversiones obtenidas en la hidrogenación de furfural para los catalizadores mencionados.

Tabla VI.2: Principales características de los sistemas Pt, PtGe_y y PtSn_y/SiO₂.

Catalizador	M' /Pt*	d _{TEM} (nm)	**% Conversión
Pt/SiO ₂	~	2,0	46
PtGe _{0,2} /SiO ₂	0,2	2,1	42
PtGe _{0,4} /SiO ₂	0,4	2,1	58
PtGe _{0,6} /SiO ₂	0,6	2,2	74
PtSn _{0,2} /SiO ₂	0,2	1,8	99
PtSn _{0,4} /SiO ₂	0,4	1,8	99
PtSn _{0,6} /SiO ₂	0,6	1,9	96
PtSn _{0,8} /SiO ₂	0,8	1,8	71

* Relación molar.

** Obtenidos para 480 min de reacción.

Como ya mencionamos en el capítulo III, tanto el Sn como el Ge se fijan sobre el platino soportado de manera selectiva, observándose que la distribución de tamaño de partícula (aproximadamente de 2 nm) no se ve afectada significativamente respecto a la del sistema monometálico. Sin embargo, si analizamos los valores de conversión obtenidos, vemos una clara diferencia entre los sistemas PtGe_y y los de PtSn_y. En la Tabla y en la Figura VI.2 puede verse que el sistema PtGe_{0,2} resultó menos activo que el catalizador monometálico, mientras que para los catalizadores con mayor contenido de Ge (y = 0,4-0,6) la actividad catalítica aumentó. Para los catalizadores PtSn ya hemos indicado que las menores relaciones atómica (y = 0,2-0,4) resultaban óptimas, sin embargo, para los sistemas de germanio el efecto no parece ser el mismo, ya que de acuerdo a los datos obtenidos sería necesaria una mayor relación molar Ge/Pt para lograr el efecto deseado.

Si bien los datos reportados coinciden con lo citado en bibliografía (orden de actividad de los sistemas bimetálicos en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, PtSn>PtGe) aún resulta complicado encontrar un argumento que permita explicar la menor actividad del PtGe_{0,2}/SiO₂ con respecto al Pt/SiO₂. Es probable que el efecto de dilución de sitios de Pt, activos para la hidrogenación, sea

más importante que el efecto promotor de las especies de Ge^{δ+}, debido a que el germanio es un poco menos electropositivo que el estaño.

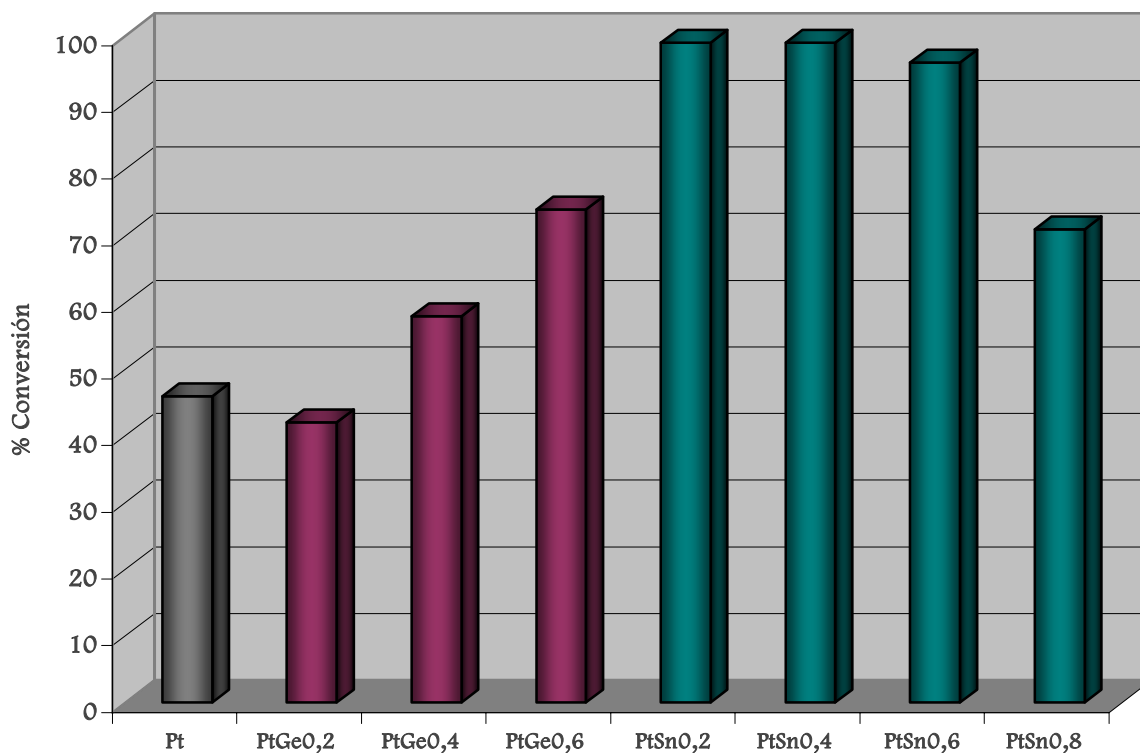


Figura VI.2: Conversiones obtenidas a 480 min de reacción en la hidrogenación de furfural con los sistemas Pt/SiO₂, PtGe_y y PtSn_y, en 2-propanol y T=100°C.

Por último mostraremos las selectividades logradas para los sistemas estudiados. En la Figura VI.3 puede verse como varía la distribución de productos en función del contenido de Ge fijado. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta el efecto de dilución de sitios de platino, lo cual favorece la presencia de especies del tipo $\eta^1\text{-}(\text{O})$ para la adsorción del furfural, inhibiendo otras formas de absorción química como la $\eta^2\text{-}(\text{C}, \text{C})$ y $\eta^4\text{-}(\text{C}, \text{C}, \text{C}, \text{O})$, favorables para la hidrogenación del grupo C=C. Este tipo de modificación geométrica introducida por el germanio es más pronunciada para las muestras con un contenido más elevado de dicho metal. De esta manera, el PtGe_{0,6} presenta una dilución más alta del platino y una mayor tendencia al modo de adsorción $\eta^1\text{-}(\text{O})$, lo que conduce a un aumento en la selectividad al alcohol furfurílico (FFA). A pesar de estos resultados debemos

mencionar que los tres sistemas PtGe demostraron ser menos selectivos que los catalizadores de PtSn.

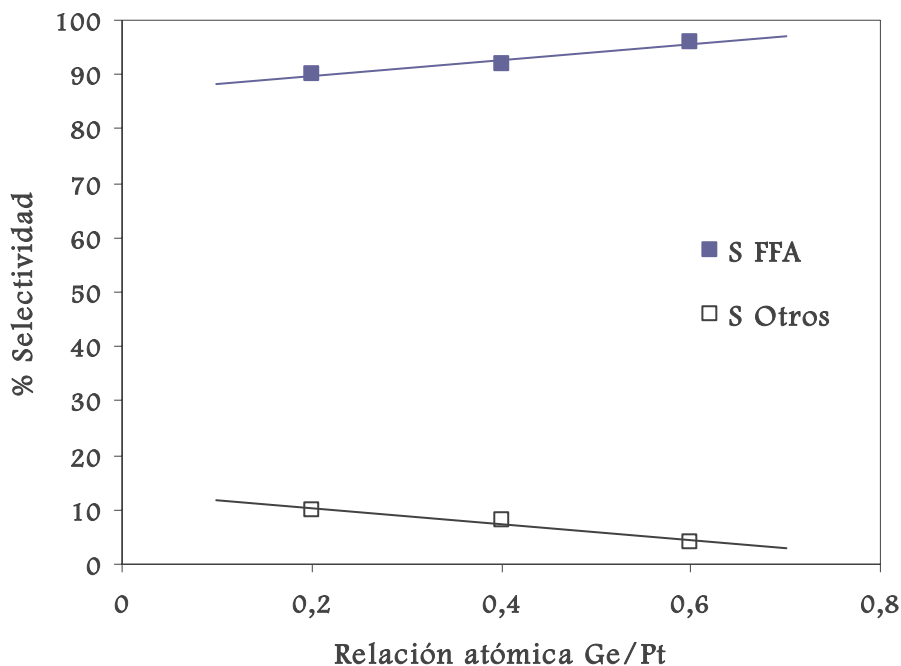


Figura VI.3: Selectividades obtenidas en función de la relación molar Ge/Pt, luego de 480 min de reacción.

VI-3-CONCLUSIONES.

Los tres sistemas PtGe resultaron menos activos y menos selectivos que los catalizadores bimetalicos obtenidos a partir del precursor de estaño. Si bien la relación molar M'/Pt resulta clave a la hora de optimizar la actividad y selectividad de estos sólidos, aún con el mayor contenido de Ge no logra superarse la eficiencia alcanzada con los sistemas PtSn_y/SiO₂.

Los resultados reportados en el capítulo III para la hidrogenación de cinamaldehído, daban cuenta de sitios activos con característica algo diferente o si se quiere no tan eficaces como los que se encuentran en la superficie de los catalizadores bimetalicos PtSn.

VI – 4-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]-I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza; J. Mol. Catal. A: Chem. 284 (2008) 161.
- [2]-T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot; Appl. Catal. A: Gen. 314 (2006) 73.
- [3]-G. Neri, L. Mercadante, C. Milone, R. Pietropaolo, S. Galvagno; J. Mol. Catal. A: Chem. 108 (1996) 41.
- [4]-I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero-Salguero; Fuel 86 (2007) 1000.
- [5]-A. Wootsch, Z. Paál, N. Györffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy; J. Catal. 238 (2006) 67.

CONCLUSIONES FINALES

El objetivo del presente trabajo de Tesis ha sido la obtención de catalizadores mono y bimetálicos soportados para su utilización en la hidrogenación selectiva de furfuraldehído (furfural). Los sistemas bimetálicos fueron preparados a partir de técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficie sobre Metales (QOMS/M), por reacción controlada entre un catalizador monometálico y un compuesto organometálico en solución (SnBu_4 o GeBu_4).

La utilización de materias primas renovables ha impulsado en los últimos tiempos el aprovechamiento de la biomasa vegetal como una alternativa válida para la síntesis de derivados con mayor valor agregado, como productos químicos y de química fina. El furfural, por ser un compuesto natural obtenido en gran volumen y por poseer las características de un aldehído α,β -insaturado, resulta ser un reactivo interesante a la hora de evaluar la performance catalítica en la hidrogenación selectiva del enlace carbonílico.

El principal producto de la hidrogenación del mencionado aldehído es el alcohol furfurílico, que por sus características físicas (baja viscosidad, alta reactividad) y las excelentes propiedades químicas, mecánicas y térmicas de sus polímeros constituye un derivado de gran valor industrial. Sin embargo, a pesar de los numerosos intentos para obtener dicho alcohol con buen rendimiento, aún sigue siendo un desafío el diseño de sistemas que reemplacen las técnicas convencionales que resultan incompatibles con los requerimientos ambientales de nuestros días.

El estudio realizado se dividió en dos etapas:

➤ En la primera parte se ensayaron una serie de catalizadores monometálicos soportados con el fin de obtener el sistema más eficiente (en cuanto a la selectividad y la actividad catalítica) para la hidrogenación de furfural, teniendo en cuenta tanto las características propias de cada sólido como las condiciones de reacción utilizadas (temperatura, solvente, etc.).

Los sistemas monometálicos M/SiO_2 ($\text{M}=\text{Pt}$, Rh y Ni) fueron obtenidos por intercambio iónico, mientras que para el catalizador monometálico soportado sobre TiO_2 (Pt/TiO_2) fue utilizado un método de deposición fotoquímica, mediante el cual es posible integrar la preparación del soporte y la deposición directa de la especie metálica.

Los estudios de caracterización realizados nos permitieron determinar: la temperatura de activación de los catalizadores monometálicos (TPR), la distribución del tamaño de partícula de estos sistemas (TEM) y la dispersión (Quimisorción de H₂) de dichos catalizadores.

De los resultados obtenidos para la hidrogenación de furfural utilizando catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂ (Pt/SiO₂, Rh/SiO₂ y Ni/SiO₂) concluimos que el sistema Pt/SiO₂ es el más activo (46% de conversión para 480 min de reacción) y selectivo al alcohol insaturado, lo que nos llevo a seleccionar dicho sistema para el estudio de la temperatura y el solvente de reacción, el efecto del soporte y la estabilidad catalítica.

Los resultados obtenidos para las distintas temperaturas de reacción muestran que a 120 °C se logra la mayor conversión. Sin embargo, la diferencia no sólo no resulta significativa con respecto a la obtenida a 100 °C (47 y 46% respectivamente), sino que además debemos sumarle una pérdida de selectividad. Concluimos entonces, que la temperatura de trabajo más conveniente es 100 °C.

Al estudiar el efecto del solvente, se evidenció la presencia de un producto minoritario, proveniente de la reacción de eterificación entre el FFA y los alcoholes utilizados, no reportado hasta el momento en la bibliografía. Si bien la utilización de disolventes que no contengan una función alcohol evita la formación de este éter (2-isopropoximetil-furano para el 2-propanol y etoximetil-furano para el etanol), la actividad de los catalizadores disminuye significativamente para los solventes menos polares (tolueno y n-heptano).

La utilización de TiO₂ como soporte del platino, incrementa la actividad del sistema monometálico en relación a los catalizadores Pt/SiO₂. Sin embargo, no fue posible apreciar el efecto de este óxido parcialmente reducible sobre la selectividad alcanzada, debido a que todos los sistemas resultaron altamente selectivos al FFA.

Por último en el estudio de la estabilidad del catalizador Pt/SiO₂ fue observada una cierta desactivación, mientras que la selectividad al alcohol insaturado se mantuvo durante los tres ciclos de reacción.

➤ En la segunda parte del desarrollo de este trabajo nos propusimos mejorar la actividad catalítica de los sistemas monometálicos con el agregado de un segundo metal a través de reacciones superficiales controladas. Empleando técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), obtuvimos los catalizadores bimetálicos MSn/SiO₂ (M = Pt, Ni o Rh), PtSn/TiO₂ y PtGe/SiO₂. Dicha técnica fue implementada también, para la obtención de PtSn/SiO₂ a partir de

un precursor soluble en agua (Bu_3SnOH), con el fin de trabajar en condiciones más amigables con el medio ambiente.

Para los sistemas bimetálicos PtM'/SiO_2 se determinó que existe una interacción específica entre el Pt y el segundo metal ($\text{M}' = \text{Sn}$ o Ge), ya que no se modificó sustancialmente la distribución de tamaño de partícula ni su tamaño promedio, con respecto al sistema Pt/SiO_2 .

Mediante ensayos de XPS se observó la presencia de Sn(0) y estaño oxidado (Sn (II) y Sn (IV)), en una relación aproximada 60/40, respectivamente. Por lo tanto, parte del Pt se encontraría formando aleación con el Sn metálico (resultado que fue confirmado mediante ensayos de EXAFS), mientras que el estaño en estado iónico, probablemente se encuentre en la interfase metal-soporte.

En los ensayos de EXAFS y XANES se vio que hay una mayor proporción de Pt aleado en los catalizadores soportados sobre SiO_2 que sobre TiO_2 . Además en estos últimos se evidencia una fuerte interacción metal-soporte, típica de los sistemas soportados sobre óxidos parcialmente reducibles.

Con el fin de conocer un poco más de las características de la fase activa, se analizó el comportamiento de los catalizadores mencionados en la hidrogenación de cinamaldehído (una reacción ampliamente estudiada en el área catalítica). De acuerdo con los resultados obtenidos, concluimos que en los catalizadores PtSn_y se evidencia la creación de un nuevo tipo de sitio activo (consecuencia de la interacción específica entre el SnBu_4 y el Pt soportado y reducido), donde existe una convergencia entre efectos geométricos (dilución de sitios sobre Pt) y electrónicos (aumento de la densidad electrónica del Pt), favoreciendo la activación del grupo $\text{C}=\text{O}$ del cinamaldehído y aumentando la selectividad al producto deseado (el alcohol insaturado = UOL). Por su parte, para los catalizadores $\text{PtGe}_y/\text{SiO}_2$ la nueva fase activa (PtGe) no sería selectiva a la hidrogenación del doble enlace $\text{C}=\text{O}$, aunque si algo más activa que la del Pt monometálico.

Los catalizadores bimetálicos obtenidos fueron utilizados en la hidrogenación de furfural con el objetivo de evaluar el efecto del segundo metal (Sn y Ge) sobre los sistemas monometálicos soportados.

Para los catalizadores PtSn_y se observó que los mismos son más activos que el Pt soportado, probablemente debido a que la presencia del estaño electropositivo favorece la polarización del grupo carbonilo en la molécula de furfural promoviendo de este modo el ataque del hidrógeno a dicho grupo. Sin embargo, parece existir una situación de compromiso entre el efecto promotor de las especies $\text{Sn}^{\delta+}$ y la dilución de sitios activos para la hidrogenación que ellas provocan, obteniéndose las mayores

velocidades de reacción para las menores relaciones Sn/Pt estudiadas (Sn/Pt=0,2-0,4).

Al analizar el efecto del agregado de estaño sobre catalizadores monometálicos a base de Rh y Ni, y compararlo con los resultados obtenidos para el PtSn_y, se evidenciaron distintos comportamientos, tanto en la actividad catalítica como en la selectividad. Los sistemas PtSn y NiSn resultaron ser más activos que sus correspondientes catalizadores monometálicos, obteniéndose las mayores velocidades de reacción para la menor relación Sn/M. Los catalizadores a base de Rh no sufrieron modificación en la actividad y selectividad por el agregado del segundo metal. Para los catalizadores a base de Ni se observó un apreciable aumento en la selectividad al alcohol furfurílico con el agregado de Sn, particularmente para la relación Sn/Ni=0,8. La presencia de estaño iónico podría favorecer la adsorción preferencial de furfural a través del grupo C=O, conduciendo a una alta selectividad al producto buscado.

Por otro lado, el agregado de Sn sobre el catalizador Pt/TiO₂ generó sistemas con menor actividad catalítica que los catalizadores monometálicos, probablemente por causa de la dilución de sitios activos del platino debido a la presencia de una mayor proporción de especies TiO_x. En cuanto a la selectividad al alcohol furfurílico prácticamente no se presentaron cambios para ninguno de los sistemas ensayados.

Como ya hemos mencionado, se ensayaron también catalizadores bimetalicos obtenidos a partir de un precursor soluble en agua (Bu₃SnOH). Los mismos resultaron ser más activos que el Pt/SiO₂ y altamente selectivos al alcohol furfurílico. Las mejoras logradas en cuanto a la actividad del catalizador monometálico permite considerar que las técnicas QOMS/M pueden ser llevadas a cabo en solución acuosa, siendo por lo tanto una alternativa válida para obtener sistemas PtSn/SiO₂ en condiciones más eco-compatibles.

Al evaluar los efectos del agregado de Ge, se observó que los tres sistemas PtGe resultaron menos activos y menos selectivos que los catalizadores bimetalicos obtenidos a partir del precursor de estaño. Si bien la relación molar M'/Pt resulta clave a la hora de optimizar la actividad y selectividad de estos sólidos, aún con el mayor contenido de Ge no logra superarse la eficiencia alcanzada con los sistemas PtSn_y/SiO₂. Los resultados reportados para la hidrogenación de cinamaldehído, ya daban cuenta de sitios activos con característica algo diferente o si se quiere no tan eficaces como los que se encuentran en la superficie de los catalizadores bimetalicos PtSn.

Finalmente, se estudió la estabilidad de los catalizadores bimetalicos tomando como ejemplo los sistemas PtSn_{0,2} y PtSn_{0,8}. Para ambos casos fue observada una

disminución de la actividad catalítica aunque en menor porcentaje que la evidenciada con el sistema monometálico. En cuanto a la selectividad al alcohol insaturado, la misma se mantuvo durante los tres ciclos de reacción.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Teniendo en cuenta las técnicas utilizadas en el desarrollo de este trabajo de Tesis, mediante las cuales fue posible obtener catalizadores heterogéneos activos y selectivos para la hidrogenación del aldehído α,β -insaturado estudiado, furfuraldehído, surge como propuesta para trabajos futuros lo siguiente:

☞ Completar los estudios de caracterización de los sistemas catalíticos empleados e implementar las técnicas utilizadas para el desarrollo de catalizadores organobimetálicos que contengan ligandos orgánicos quirales, dando lugar a fases del tipo $MM'R^*/\text{Soporte}$ (M: Pt, Rh, Ni; M': Sn, Ge; R*: fragmento quiral, por ejemplo, TADDOL, (-)-mentilo), y que resulten enantioselectivos al ser utilizados en reacciones de hidrogenación asimétricas.

☞ Emplear los catalizadores mencionados en la hidrogenación de otros sustratos derivados de la biomasa que resulten atractivos debido a la importancia de algunos de sus posibles productos de reacción. Por ejemplo, la hidrogenación de 5-hidroximetilfurfural mediante la cual puede obtenerse 2,5-bis(hidroximetil)-furano, utilizado en la manufactura de poliuretanos, y 2,5-bis(hidroximetil)-tetrahidrofurano, empleado en la preparación de poliésteres.