

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

**“Estudio de la hidrogenación de citral con catalizadores de Pt y PtSn
soportados”**

**Tesis que para obtener el grado de maestro en ciencias
(Ingeniería Química)**

Presenta

I. Q. César Augusto Barrales Cortés

Asesor

Dr. Tomás Viveros García

Sinodales

Presidente: Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata

Secretario: Dr. Tomás Viveros García

Vocal: Dra. Nancy Coromoto Martin Guaregua

Vocal: José Antonio Muñoz Arroyo

ACTA DE IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTADOS

No. 00036

Estudio de la hidrogenación de citral con catalizadores de Pt y PtSn soportados.

En México, D.F., se presentaron a las 16:00 horas del día 4 del mes de julio del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

DR. JOSE ANTONIO MUÑOZ ARROYO

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: CESAR AUGUSTO BARRALES CORTES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:



Casa abierta al tiempo

Cesar Augusto Barrales Cortes
CESAR AUGUSTO BARRALES CORTES
FIRMA DEL ALUMNO

APROBAR

REVISÓ

Julio Cesar de Lara Isassi
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

Verónica Medina Bañuelos

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

Miguel Angel Valenzuela Zapata

DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

VOCAL

Nancy Coromoto Martin Guaregua

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

VOCAL

Jose Antonio Muñoz Arroyo

DR. JOSE ANTONIO MUÑOZ ARROYO

SECRETARIO

Tomas Viveros Garcia

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de proyecto otorgada con número de registro 179594.

A mis padres y hermanos, por su apoyo e impulso para continuar con mis estudios y así poder ser mejor persona y profesionista.

A mi asesor, Dr. Tomas Viveros García, por los conocimientos aportados para la elaboración de esta tesis, por su confianza y apoyo incondicional.

Al M. en C. Gustavo Pérez López, por todos los valiosos consejos y conocimientos que aportó para la mejor realización de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio y maestría, que colaboraron en los momentos de reflexión acerca de la vida y de la ingeniería.

Índice

NOMENCLATURA	vi
RESUMEN	vi
CAPÍTULO 1	1
1. Generalidades	1
1.1 Estado actual del tema	1
1.2 Hidrogenación	2
1.3 Acerca del citral	3
1.4 Acerca de los alcoholes insaturados geraniol, nerol y citronelol	5
1.5 Factores que implican el uso de catalizadores	6
1.5.1 Desempeño del catalizador	7
1.5.2 Catalizadores homogéneos vs. catalizadores heterogéneos.....	7
1.6 Antecedentes.....	9
1.6.1 Aspectos generales.....	9
1.6.2 Factores que influyen en la hidrogenación de citral.....	13
1.6.2.1 Especificidad del metal activo.....	13
1.6.2.2 Efecto de promotores	16
1.6.2.3 Efecto del disolvente	20
1.6.2.4 Reacciones colaterales.....	23
1.6.2.5 Métodos de preparación de catalizadores.....	24
1.6.2.6 Interacción metal soporte	26
1.6.2.7 Condiciones de operación	27
1.6.3 Microemulsión	27
1.6.4 Modelos cinéticos en la hidrogenación de citral	28
1.7 Planteamiento del problema.....	33
1.8 Formulación de objetivos	35
1.8.1 Objetivo general.....	35
1.8.2 Objetivos particulares	35
CAPITULO 2	36
2. Métodos experimentales	36
2.1 Preparación de catalizadores monometálicos (Pt, Ni) y bimetálicos (PtSn) sobre diferentes soportes (SG7, TiO ₂).....	36
2.1.1 Deposición de la fase activa.....	36
2.2 Preparación de catalizadores por microemulsión de Pt y PtSn soportados en Al ₂ O ₃	37
2.2.1 Método por precipitación (MEP) para Pt/Al ₂ O ₃	37
2.2.2 Método por precipitación (MEP) para PtSn/Al ₂ O ₃	39
2.3 Caracterización de materiales	40
2.3.1 Fisorción de nitrógeno.....	40
2.3.2 Porosidad por adsorción de gas.....	40
2.3.3 Quimisorción	41
2.4 Actividad catalítica	45
2.5 Efectos de transporte.....	47
2.5.1 Efecto de las resistencias al transporte de masa en la hidrogenación de citral.....	47

2.5.2 Estudio de la solubilidad de hidrógeno en isopropanol y hexano.	49
CAPITULO 3.....	52
3. Resultados y discusión de la caracterización de soportes y catalizadores	52
3.1 Fisisorción de nitrógeno	52
3.2 Quimisorción de hidrógeno	56
CAPITULO 4.....	58
4. Análisis de resultados de la hidrogenación de citral.....	58
4.1 Actividad catalítica	58
4.1.1 Evaluación catalítica de catalizadores monometálicos Pt/SG7, Pt/TiO ₂ y Ni/SG7	59
4.1.2 Efecto de la adición de Sn como promotor al catalizador Pt/SG7.....	63
4.1.3 Efecto del solvente en catalizadores de Pt y PtSn soportados en SG7	69
4.1.4 Efecto del soporte y el método de preparación en catalizadores de PtSn.....	76
4.2 Estudio cinético y estimación de parámetros para la hidrogenación de citral.....	79
CAPITULO 5.....	94
5. Discusión	94
5.1 Evaluación catalítica de catalizadores monometálicos Pt/SG7, Pt/TiO ₂ y Ni/SG7.....	94
5.2 Efecto de la adición de Sn como promotor al catalizador de Pt/SG7.....	97
5.3 Efecto del solvente en catalizadores de Pt y PtSn soportados en SG7.....	101
5.4 Catalizadores de PtSn/Al ₂ O ₃ -SG y PtSn/Al ₂ O ₃ -MEP.....	105
5.5 Mecanismo, cinética y determinación de parámetros cinéticos	106
CAPITULO 6.....	107
Conclusiones	107
Trabajo a futuro	109
REFERENCIAS	110
APÉNDICES.....	115
Apéndice A	115
Apéndice B	116
Apéndice C	118
Apéndice D	120

NOMENCLATURA

GOL = geraniol	ACP = Acido cloroplatínico hexahidratado
NOL = nerol	SMSI = por sus siglas en ingles Interacción Metal Soporte Fuerte
COL = citronelol	MPa = megapascales
CAL = citronelal	rpm = revoluciones por minuto
DMOCTOL = 3,7-dimetil-octanol	H ₂ = hidrógeno
DHCAL = dihidrocitronelal	N ₂ = nitrógeno
ISO = isopulegol	BET = Brunauer-Emmer-Teller
MTOL = mentol	t = tiempo
SG7 = silica gel 7	C _i = Concentración de la especie i (mol/litro)
TiO ₂ -SG = Soporte de óxido de titanio sintetizado por el método sol-gel	CTBA = cetil trimetil bromuro de amonio
PtSn/Al ₂ O ₃ -MEP = catalizador de PtSn con una relación atómica de Pt/Sn = 1.0 soportado en alúmina sintetizado por el método de microemulsión	R _A = tasa de reacción de citral
PtSn/Al ₂ O ₃ -SG = catalizador bimetalico de Pt y Sn sintetizado en un solo paso soportado en Al ₂ O ₃	k = constante cinética de pseudo primer orden (tiempo ⁻¹)
Pt/SG7 = catalizador de platino 1 % en peso soportado en silica gel 7	k _i = constante cinética del componente i
PtSn0.5/SG7 = catalizador bimetalico PtSn con relación atómica Pt/Sn = 0.5 soportado en silica gel 7	x _A = conversión de citral
PtSn1.0/SG7 = catalizador bimetalico PtSn con relación atómica Pt/Sn = 1.0 soportado en silica gel 7	E _a = energía de activación
PtSn1.5/SG7 = catalizador bimetalico PtSn con relación atómica Pt/Sn = 1.5 soportado en silica gel 7	C _{WP} = criterio de Weiz-Prater
Å = Armstrong	C _M = criterio de Mers
M = concentración molar o molaridad (mol/litro)	S = selectividad
	-R _{A(obs)} = Velocidad de desaparición de citral observada (mol/g _{cat} *min)
	ρ _C = Densidad empacada del catalizador (kg _{cat} /m ³)
	R _P = Radio de partícula (m)
	De = Difusividad efectiva (m ² /min)
	C _{AS} = Concentración de citral en la superficie catalítica (mol/m ³)

C_b = Concentración en el bulk (mol/m³)
 k_c = Coeficiente de transferencia de masa (m/seg)
 n = orden de reacción
 Sh = Número de Sherwood
 Sc = Número de Schmid
 Re = Número de Reynolds
 $\bar{\varepsilon}$ = Energía específica disipada (W/kg)
 dp = diámetro de la partícula catalítica (m)
 ν = Viscosidad cinemática del líquido (m²/min)
 N = Velocidad de agitación (rpm)
 Np = Número de potencia
 d_A = Diámetro del agitador del reactor batch (m)
 Dm = Difusividad molecular (m²/min)
 D = dispersión
 H_M = moles H₂ adsorbidos en la monocapa (mol)
 E = estequiometría de adsorción H:Pt⁰ = 1
 PA_{Pt} = peso atómico de Pt (195.09 kg/kmol)
 W_c = peso de catalizador (g)
 X_{Pt} = fracción de Pt en el catalizador

f = factor de forma = 6 para una esfera
 L = densidad de sitios = 1.25x10¹⁹ átomos de Pt⁰/m²
 V_{Pt} = volumen del átomo de Pt = 5.10x10⁻³⁰ m³
 S_M = área metálica (m²/g_{cat})
 N_{AV} = número de Avogadro = 6.023x10²³ átomos/mol
 S_{Pt} = área expuesta por átomo de Pt⁰ = 8.0x10⁻² nm²/átomo de Pt⁰ [49]
 R = Constante de los gases
 T_c = temperatura crítica (K)
 P_c = Presión crítica (K)
 α = Factor que depende de κ , de la temperatura y de la temperatura crítica (adimensional)
 ω = Factor acéntrico (adimensional)
 κ = Factor que depende del factor acéntrico (adimensional)
 T = Temperatura de operación (K)
 P_0 = presión relativa

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la hidrogenación en fase líquida de citral, con la finalidad de obtener selectivamente la mezcla de geraniol + nerol y citronelol, utilizando catalizadores monometálicos de Pt y Ni soportados en silica gel comercial (Pt/SG7 y Ni/SG7 respectivamente) y titania sintetizada por el método sol-gel (Pt/TiO₂-SG). Además, se utilizaron catalizadores bimetalicos de Pt-Sn variando la relación atómica entre los metales y soportados en silica gel (PtSn/SG7). Con la misma finalidad se utilizaron catalizadores de alúmina sol-gel y alúmina sintetizada por el método de microemulsión (PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP respectivamente). Otra variable importante que se analizó fue el tipo de disolvente (isopropanol y hexano) observando el efecto que tiene sobre la actividad y la selectividad. Las condiciones de reacción fueron de 373 K, 1.4 MPa de presión parcial de H₂ y concentración de citral de 0.1 M. Con los catalizadores monometálicos no se observó la presencia de la mezcla de geraniol y nerol, mientras que la actividad catalítica y la ruta de reacción, con Pt/SG7 como catalizador, variaron dependiendo del disolvente utilizado. Cuando se utilizaron los catalizadores de Pt promovidos con Sn, la distribución de productos cambia con respecto a los catalizadores monometálicos, y principalmente esta dirigida a la obtención de geraniol, nerol y citronelol. En los catalizadores de PtSn soportados en SG7, se encontró que la variación de la relación atómica entre Pt y Sn tiene un efecto en la selectividad, ya que conforme se aumenta la cantidad de Sn, la producción de alcoholes insaturados aumenta. En PtSn soportados en SG7 y utilizando isopropanol como disolvente se presentan excelentes resultados en selectividad hacia geraniol y nerol cuando la relación es de Pt/Sn = 1.0; obteniéndose 65% hacia la mezcla de geraniol y nerol y 35% de citronelol. El modelo propuesto para describir el mecanismo de reacción de hidrogenación de citral, a las condiciones de reacción ya mencionadas y con los catalizadores de Pt y PtSn, se ajusto satisfactoriamente a los resultados experimentales.

CAPÍTULO 1

1. Generalidades

1.1 Estado actual del tema

En la actualidad los químicos finos han tomado gran importancia en la industria de saborizantes, perfumería y fármacos. Por ello se han realizado diversas investigaciones en el área de química fina, tratando de crear procesos eficientes que permitan obtener rendimientos altos (>95%) hacia los productos deseados, y con esto disminuir los costos de producción, en donde la mayor parte del consumo se encuentra en la recuperación y tratamiento de desechos, que muchas de las veces no son recirculados al proceso sino desechados al ambiente creando serios problemas de contaminación. En la época actual nos encontramos ante la necesidad de diseñar o rediseñar procesos que sean amigables con el medio ambiente, la llamada química verde, en donde las normas ambientales y tratados internacionales nos exigen (como ingenieros químicos) a obtener la menor cantidad de desechos perjudiciales para el medio ambiente.

Ya se mencionó la importancia de los químicos finos y sus aplicaciones, pero para ubicar mejor el concepto, encontramos en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology^[1] que químico fino es un compuesto con alto valor agregado y con bajos volúmenes de producción; además son ingredientes activos que se utilizan en la preparación de fármacos y agroquímicos, pero que también se utilizan como ingredientes de productos del cuidado personal, saborizantes y fragancias. Los químicos finos típicamente son manufacturados en procesos por lote en plantas multipropósitos.

1.2 Hidrogenación

En 1912, el premio Nobel en química fue otorgado a Paul Sabatier “por su método de hidrogenación de compuestos orgánicos en presencia de metales finamente divididos”^[2]. Desde entonces el conocimiento en las hidrogenaciones ha crecido continuamente. Pronto fue reconocido que el papel más importante del catalizador es generar hidrógeno atómico adsorbido, que en contraste con la relativamente inerte molécula de hidrógeno, puede fácilmente ser añadido a varios enlaces insaturados: C=C, C=O, C=N, etc.

La hidrogenación de varios compuestos orgánicos insaturados, con catalizadores heterogéneos, ha sido estudiada extensamente a lo largo de los años. Esto encuentra su razón de ser, en que la hidrogenación es ampliamente utilizada por las industrias de química pesada y en petroquímicas, así como en la industria alimenticia y en la producción de productos farmacéuticos y química fina. La producción de química fina o químicos farmacéuticos, y químicos intermedios, supone la activación catalítica de ciertos enlaces químicos para obtener el producto deseado.

Existe un interés creciente en los últimos años por la hidrogenación de compuestos insaturados, como ponen de manifiesto las referencias existentes que estudian la hidrogenación del enlace C=C y/o C=O, para una serie de moléculas con estructura compleja, tales como, 3-metil-crotonaldehído, crotonaldehído, cinamaldehído y citral (ver Figura 1.1). La mayor parte del trabajo existente consiste en la hidrogenación de cinamaldehído y citral en fase líquida; crotonaldehído y acroleína en fase gas y fase líquida.

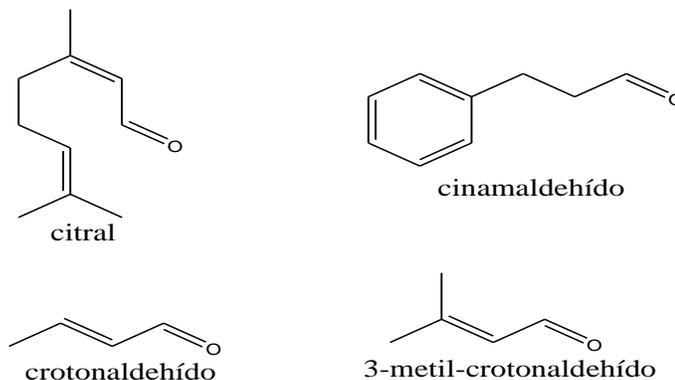


Figura 1.1. Aldehídos α,β-insaturados

1.3 Acerca del citral

Dentro de la variedad de químicos finos se encuentra el citral. Este compuesto es obtenido principalmente del *Cymbopogón citratus*, comúnmente llamado zacate limón. El zacate limón es una planta que pertenece a la subfamilia de las panicoideas. Es cultivada en los países tropicales y subtropicales de todo el mundo. Tiene la propiedad de acumular aceites esenciales preferentemente en los tallos y las hojas, y en menor cantidad en las glumas (vainas estériles, externas, basales y membranosas presentes en plantas gramíneas) y raíces. Estudios botánicos y farmacognósticos determinaron que el zacate limón contiene los siguientes compuestos: alcaloides, glucósidos cardiotónicos, triterpenos y aceites esenciales. Según las pruebas realizadas, los aceites esenciales del zacate limón están constituidos por 70-80% de citral, 12.5% de mircenolol, 3-4% de dipenteno. Los rendimientos de aceites esenciales en el zacate limón varían entre el 2 y 3% cuando son obtenidos por destilación^[3].

Además, el citral es un compuesto muy interesante en la investigación, ya que es intermediario para la producción de otros químicos finos más relevantes que tienen aplicaciones industriales y médicas. Es una molécula que está clasificada dentro de los terpenos, que según la química orgánica, son una clase de lípidos no saponificables. Los terpenos se diferencian de las grasas y ceras porque las sub-unidades moleculares de las grasas y ceras están unidas por enlaces de tipo éster, mientras que las unidades de isopreno de los terpenos están ligadas por enlaces carbono-carbono. Otra característica distintiva de los terpenos es que suelen tener múltiples sustituyentes de oxígeno a lo largo de la cadena, como alcoholes o grupos carbonilo^[3]. La característica más importante del citral es su estructura molecular, ya que es un aldehído α, β insaturado que cuenta con un grupo funcional carbonilo, un enlace conjugado $C=C$ y un enlace aislado $C=C$ como se muestra en la Figura 1.2.

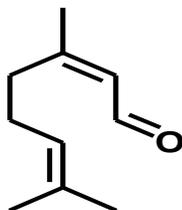


Figura 1.2. Molécula de citral

Debido a su estructura, el citral puede ser utilizado en reacciones de adición para la formación de acetales; condensación aldólica para la formación de iononas; como precursor en la síntesis de mentol; precursor en la síntesis de isopulegoles e hidrogenación para la formación de aldehídos saturados, alcoholes insaturados o alcoholes saturados.

La red de hidrogenación de este citral se comprende de varias reacciones consecutivas que producen diversos componentes, algunos utilizables en la industria y otros clasificados como compuestos no deseados. Entre las posibles reacciones que se pueden llevar a cabo, de acuerdo al medio de reacción, se encuentran: la hidrogenación directa, hidrogenaciones consecutivas de productos, la acetalización cuando se utilizan alcoholes como solventes, la isomerización-ciclización de productos y el craqueo. En la Figura 1.3 se muestra la red de hidrogenación de citral con la mayoría de las reacciones que ya se mencionaron.

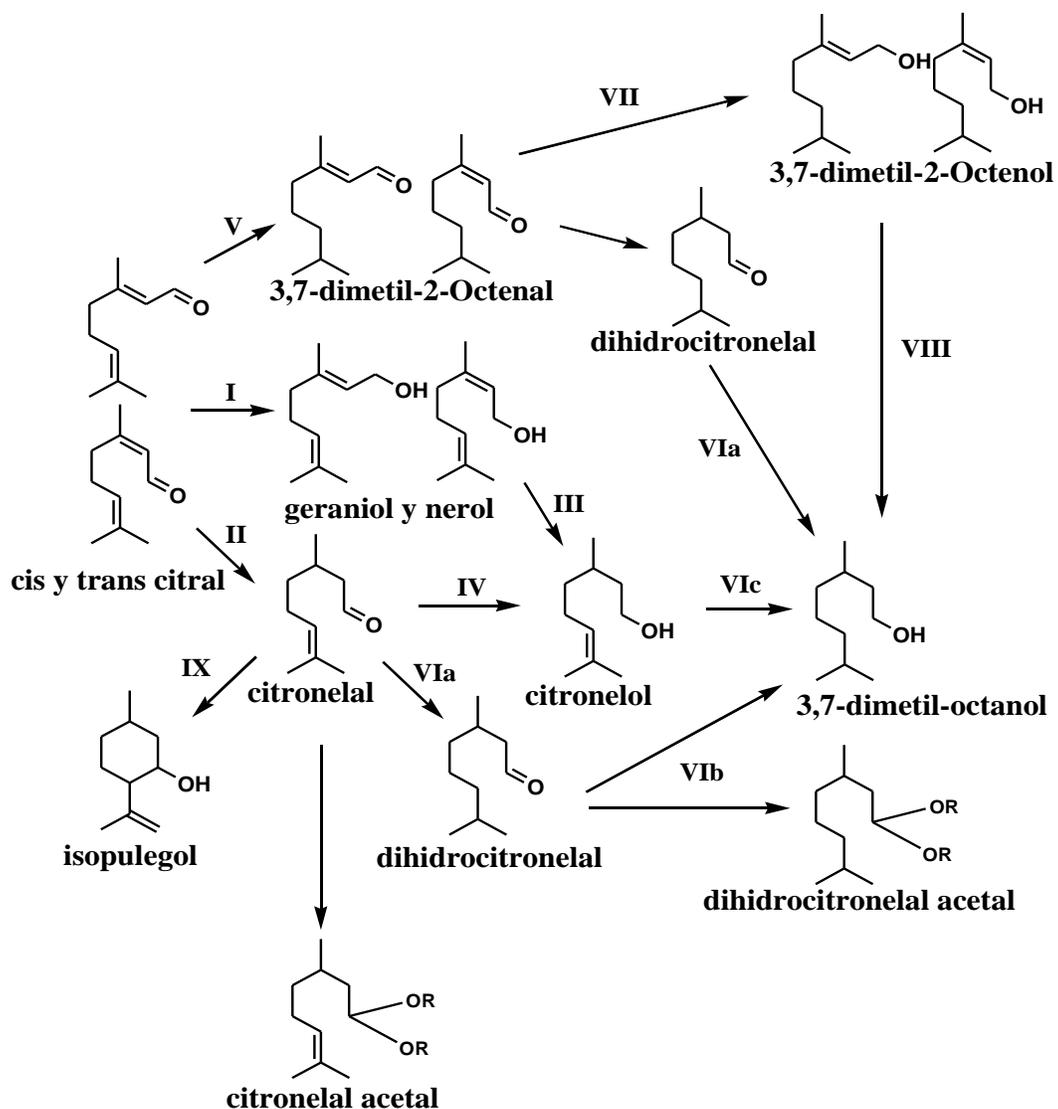


Figura 1.3. Esquema de hidrogenación de citral^[4].

1.4 Acerca de los alcoholes insaturados geraniol, nerol y citronelol

En recientes investigaciones, el citral ha sido utilizado para la formación de alcoholes insaturados llevando a cabo la hidrogenación de la molécula con catalizadores homogéneos y heterogéneos. Dentro de los alcoholes más destacados, por su alto valor agregado y por su importancia en la industria de fragancias y saborizantes, se encuentran el geraniol, nerol y citronelol^[3] (ver Figura 1.4).

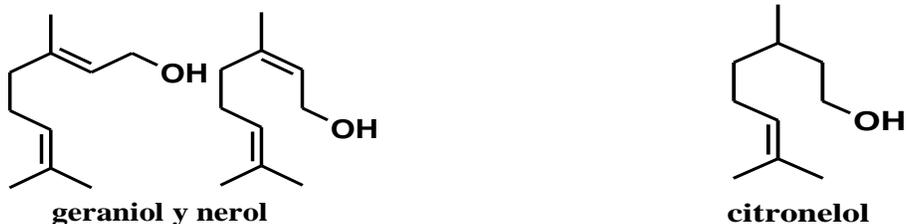


Figura 1.4. Estructura de los alcoholes más importantes derivados del citral.

Los alcoholes geraniol, nerol y citronelol están ubicados en la categoría química designada como “alcoholes primarios terpenoides y ésteres relacionados”. Esta categoría también incluye una mezcla de ésteres terpenoides y alcoholes llamados mircenos acetilados. El acetato de geranilo y acetato de nerilo son los principales productos cuando el mirceno es acetilado. Las cuatro sustancias son agrupadas juntas por su cercana relación estructural y por sus similitudes en propiedades físico-químicas y toxicológicas^[3].

Aproximadamente todo el geraniol de grado técnico, disponible comercialmente, es producido del pineno. En este proceso el pineno es pirolizado a mirceno, el cual es convertido a cloruro de geranilo y nerilo. La mezcla de cloruros es convertido a una mezcla de acetato de geranilo y nerilo, el cual es subsecuentemente hidrolizado y destilado para producir geraniol y nerol. En años recientes, el geraniol disponible comercialmente es obtenido de la isomerización del linalol. La isomerización se lleva a cabo utilizando catalizadores con contenido de *ortho*-vanadato (VO_4^{3-} , potente inhibidor de enzimas) y produce un 90% de la mezcla de geraniol y nerol, de donde por destilación es purificado^[3].

1.5 Factores que implican el uso de catalizadores

En la literatura se encuentran un gran número de transformaciones catalíticas altamente selectivas, en principio puede ser aplicada a la síntesis de químicos finos, sin embargo, se deben satisfacer algunos prerequisites para obtener un proceso catalítico técnicamente viable como los que se mencionan a continuación.

1.5.1 Desempeño del catalizador

La selectividad de un catalizador es probablemente su propiedad más requerida, además, de que la quimioselectividad y enantioselectividad juegan un papel importante para la síntesis de químicos finos. Debido al alto costo de la materia prima y de los intermediarios, además de las etapas de separación, las selectividades mayores al 95% y altas conversiones son usualmente requeridas para hacer atractivo un método catalítico.

Propiedades deseadas para un catalizador

- Actividad alta y estable.
- Selectividad alta y estable.
- Área superficial y porosidad controlada.
- Resistencia a los contaminantes.
- Resistencia a las altas temperaturas.
- Resistencia a las fluctuaciones de temperatura.

1.5.2 Catalizadores homogéneos vs. catalizadores heterogéneos

Catalizadores homogéneos

Para la catálisis homogénea los elementos más importantes son: a) los metales activos (los más frecuentemente utilizados son: Pd, Rh, Ru, Ir, Ni, Cu, Ti); b) el complejo precursor específico del tipo fosfinas (mono y bidentadas), aminas y alcoholes; y c) la estructura del ligando orgánico y en algunos casos la presencia de aditivos complejos^[1].

Características de la catálisis homogénea.

- Todas las especies cinéticamente activas, comprendiendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos del medio de reacción.
- Las velocidades de reacción son generalmente elevadas.
- Los venenos son inofensivos.

- La posibilidad del estudio de mecanismos de reacción es más fácil, ya que se pueden aislar las especies intermedias.

Catalizadores heterogéneos

Entre los parámetros de un catalizador heterogéneo que afectan su desempeño están: a) el tipo de metal (los mas frecuentemente usados Pd, Pt, Ni, Cu, Rh, Ru); b) el tipo de catalizador (soportado o másico); c) la inmovilización del metal activo en el soporte del catalizador; d) el tipo de soporte (carbón activado, alúmina, titania, sílice, etc.); y e) la adición de promotores. Estos parámetros pueden ser modificados para conseguir los objetivos para los cuales se esta utilizando un catalizador metálico soportado, siendo la selectividad y actividad catalítica las propiedades prioritarias para crear un proceso eficiente.

Características de los catalizadores heterogéneos

- El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida.
- Existen dos fases y una superficie de contacto.
- La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas para transformar o que ya reaccionaron.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de catalizadores homogéneos y heterogéneos.

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos y catalizador	Difícil	Fácil
Recuperación de catalizador	Caro	No requiere
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alto
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Media-Alta
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Sensibilidad al aire	Alta	Baja
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Variable	Muy difícil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy difícil
Problemas de difusión	Bajo	Importantes

1.6 Antecedentes

La finalidad de este capítulo es examinar el grado de avance del conocimiento actual, sobre los fenómenos que suceden en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, que permita comprender los efectos que modifican la actividad catalítica y la distribución de productos. Se examinarán los trabajos referentes a la hidrogenación de citral y a los factores que intervienen en la reducción selectiva de esta molécula (tipo de catalizador, condiciones de operación, adición de promotores, tipo de solvente), factores en los que está centrada la presente investigación.

1.6.1 Aspectos generales

La síntesis de un gran número de químicos finos, particularmente en el campo de la química de fragancias, saborizantes y fármacos, involucra la hidrogenación de intermediarios carbonilos insaturados como una etapa crítica. La hidrogenación del grupo carbonilo, cuando se encuentra conjugado con un doble enlace olefínico, es difícil de alcanzar, ya que termodinámicamente es más fácil hidrogenar el doble enlace $C=C$ (energía de enlace: 620 kJ/mol) que el enlace $C=O$ (energía de enlace: 745 kJ/mol)^[5]. En este aspecto la comunidad científica se ha dirigido a mejorar la selectividad hacia los alcoholes insaturados, que involucra la reducción del enlace $C=O$.

Factores tales como la naturaleza del catalizador (metal, soporte, condiciones de preparación), el solvente y la adición de promotores están relacionados con la selectividad hacia los productos de la hidrogenación del grupo carbonilo de aldehídos insaturados. Para obtener altas conversiones y altas selectividades se deben tomar en cuenta estos factores al momento de elegir el catalizador adecuado para cumplir el objetivo, además de las condiciones a las cuales se debe llevar a cabo la reacción. Gallezot y Richard^[6] en 1998 hicieron una revisión de algunos de los factores que podrían afectar la selectividad hacia los alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, y que ya fueron mencionados anteriormente.

A su vez Gallezot y Richard^[6] puntualizan en los efectos de la estructura de catalizadores heterogéneos sobre la selectividad hacia alcoholes insaturados, enfatizando la influencia de factores tales como: la estructura molecular de los reactantes (efectos electrónicos y/o estéricos producidos por los sustituyentes); la estructura del catalizador (naturaleza de los átomos del metal, geometría de su arreglo); estructura local y textura del soporte; y efectos electrónicos y geométricos provocados por la adición de un segundo metal o de los ligandos superficiales, que juegan un papel importante en la quimioselectividad y regioselectividad.

Gallezot y Richard^[6] analizaron los efectos estéricos asociados con la molécula reactiva con sustituyentes, en aldehídos α,β -insaturados tales como 2-butenal, 3-metilcrotonaldehído y cinamaldehído, y la estructura y morfología de superficies metálicas. Estos investigadores mostraron que Pt(111) conduce a la formación de alcoholes insaturados; mientras que en Pt(110), los principales productos son los aldehídos saturados. La explicación de lo anterior radica en la estructura compacta de la superficie (111) que induce un impedimento estérico con los grupos metilo o el anillo aromático de las moléculas de aldehídos antes mencionados, como lo muestra la Figura 1.3. Cabe mencionar que la fracción del plano (111) se incrementa cuando el tamaño de los cristales es mayor a 5 nm y que ha sido determinado experimentalmente. En la hidrogenación de cinamaldehído, llevada a cabo por Galvagno y col.^[6], utilizaron catalizadores de Ru/C y observaron un aumento en la selectividad del alcohol insaturado conforme aumenta el tamaño de partícula, atribuyendo los resultados al impedimento estérico del anillo aromático de cinamaldehído con la partícula catalítica. Por otro lado, estos mismos autores utilizaron la misma serie de catalizadores para la hidrogenación de citral para la obtención de geraniol y nerol y no observaron un efecto del tamaño de partícula.

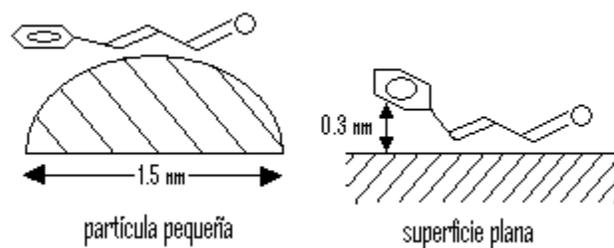


Figura 1.5. Esquema de adsorción de cinamaldehído en una partícula metálica pequeña y en una superficie plana^[6].

La probabilidad de hidrogenar el enlace $C=C$ ó $C=O$ de los aldehídos α,β -insaturados, el cual gobierna la selectividad final hacia los alcoholes insaturados, depende críticamente del modo de adsorción de la molécula en los sitios activos y en la estructura electrónica de la superficie. La estructura local del metal puede ser modificada por especies electrodonadoras que interactúan con los átomos superficiales (efecto ligando electrónico). De estudios teóricos puede ser pronosticado que una mas alta densidad de carga en la superficie metálica puede disminuir la energía de adsorción del enlace $C=C$ ^[6].

Muchos de los reportes en la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados han sido dedicados a sistemas catalíticos, donde la actividad y selectividad de metales del grupo de Pt fueron modificados con metales más electropositivos. La naturaleza de la asociación entre los dos metales y el estado de valencia del segundo metal fueron muy diversos y a menudo escasamente conocidos, porque la caracterización no fue propiamente alcanzada. A continuación se muestra una clasificación de estos sistemas catalíticos^[6].

- A) Catalizadores donde los promotores son adicionados en forma iónica a la fase líquida, conteniendo un catalizador del grupo de Pt en suspensión. Este proceso resulta en la formación de partículas bimetalicas, porque bajo condiciones de hidrogenación, los cationes metálicos pueden ser reducidos.
- B) Catalizadores que involucran partículas bimetalicas, usualmente preparados *ex situ*, donde los átomos metálicos electropositivos están asociados, en la misma partícula, con los átomos metálicos de alto potencial redox.

C) Catalizadores que involucran especies óxido-metálicas en la interfase entre partículas metálicas y soportes o migrantes de óxidos metálicos en la superficie metálica, cuando la reducción se lleva a cabo a altas temperaturas (efecto SMSI, interacción metal soporte fuerte).

En alguno de los tres sistemas catalíticos considerados, los átomos de alto potencial redox A son promovidos con átomos metálicos electropositivos o especies óxido-metálicas B. Los mecanismos que se pueden considerar para el efecto de promoción son:

1. El metal electropositivo B actúa como un ligando electro-donador que incrementa la densidad electrónica del metal A, así disminuyendo la energía de adsorción, particularmente del enlace C=C, y favoreciendo la hidrogenación del enlace C=O con respecto al enlace C=C.
2. El metal electropositivo, o especie oxido-metálica, actúa en la superficie de A como sitio electrofílico o Lewis para la adsorción y activación del enlace C=O, vía el par de electrones libres de oxígeno como se muestra en la figura 3.1. El mecanismo 2, el cual será referido como “activación electrofílica de C=O,” es el más citado para explicar el efecto de promoción de las especies electro-positivas.

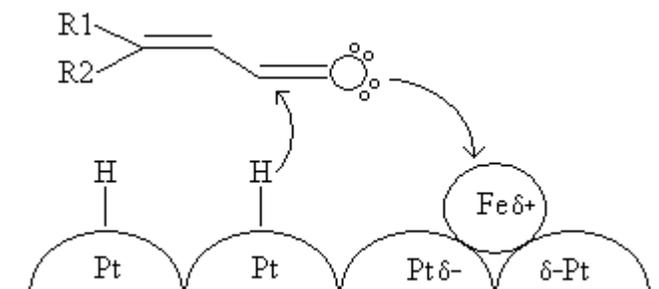


Figura 1.6 Esquema de activación del enlace C=O por átomos de Fe electropositivos en la superficie de Pt^[6].

1.6.2 Factores que influyen en la hidrogenación de citral

Como se mencionó en la sección 1.6.1, varios investigadores se han dado a la tarea de averiguar cuales son los factores que podrían afectar la selectividad hacia los alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados. En esta revisión se abordarán los más importantes y los que son de interés para el desarrollo de esta tesis.

1.6.2.1 Especificidad del metal activo

Existen muchas investigaciones que presentan a los metales que son adecuados para la hidrogenación de citral, tomando en cuenta para qué fines se van a utilizar. Algunos investigadores se enfocan a la obtención de los alcoholes saturados, otros en la obtención de aldehídos saturados y otros en la obtención de alcoholes insaturados, y para conseguir sus objetivos depende qué tan selectivo es el catalizador. Ésta es una de las ventajas de tener una molécula con varias insaturaciones como el citral, para investigar distintas posibilidades de sustitución de hidrógeno en dicha molécula.

Gallezot & Richard^[6] presentan que Ir y Os son altamente selectivos hacia alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados en general; Pd, Rh y Ni son no selectivos ó ligeramente selectivos; y Pt y Ru son moderadamente selectivos. Ponec^[5] clasifica a los siguientes metales según su selectividad hacia alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados: Ir > Pt > Ru > Rh > Ni. Con ello ratificamos que algunos metales utilizados como catalizadores están clasificados según su grado de selectividad.

El níquel, como metal activo en la hidrogenación de citral, ha sido utilizado principalmente para la obtención de citronelal y citronelol^[7,8]. Los altos rendimientos de citronelal, que se han obtenido utilizando Ni soportado en SiO₂, Al₂O₃ y MCM-41, han colocado a este metal como el principal precursor de la obtención de mentol a partir de citral en una sola etapa^[9,10].

Los resultados más favorables para la obtención de geraniol y nerol, que se han reportado en la hidrogenación de citral, se han llevado a cabo en Pt y Ru como catalizadores ^[10-19]. Los factores que gobiernan la selectividad intrínseca de los metales, o especificidad de los metales, ha sido destacada por los cálculos teóricos de Delbecq y Sautet^[20], mostrando que la selectividad metálica puede ser racionalizada en términos de la diferente expansión radial de su banda d; entre mas extensa la banda d, mas fuerte es la interacción repulsiva de los orbitales moleculares con el enlace C=C y mas baja la posibilidad de su adsorción. De hecho, el ancho de banda d se incrementa en la serie Pd < Pt < Ir, Os, lo cual concuerda bien con datos experimentales reportados en la literatura^[21]. Un estudio basado en la teoría de funcionales de densidad (DFT por sus siglas en ingles), llevado a cabo por Delbecq y Sautet^[20], mostraron que para moléculas de crotonaldehído, 3-metilcrotonaldehído y acroleína, la adsorción del enlace C=O está en función del tipo de plano cristalino expuesto de partículas de Pd y Pt, siendo el plano (111) el que favorece la adsorción del grupo carbonilo.

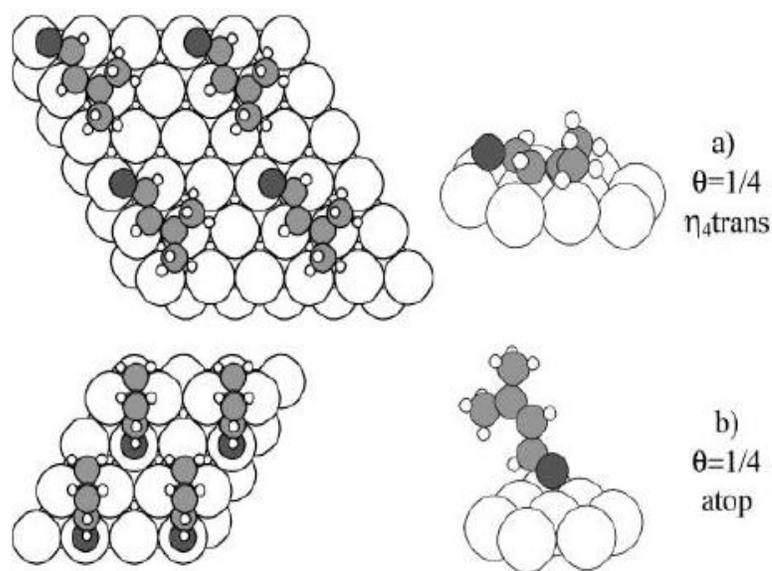


Figura 1.7. Estructura de adsorción más estable de prenal sobre Pt(111). a) modo de adsorción η_4trans ; b) modo de adsorción vertical encima^[20].

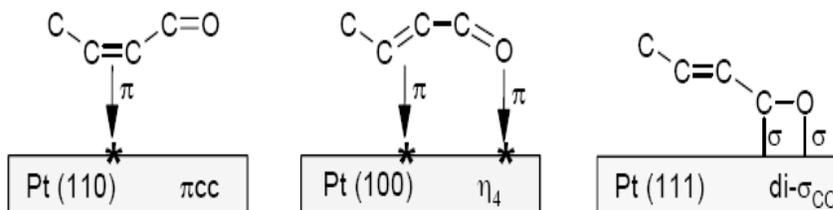


Figura 1.8. Estructuras de adsorción propuestas para crotonaldehído en Pt^[20].

Experimentalmente, Lercher y col.^[21] determinaron que el aumento de selectividad del alcohol crofílico, en la hidrogenación de crotonaldehído, se debe al aumento de la fracción de sitios Pt(111) que están presentes en partículas de gran tamaño (> 5 nm). En contraste, como ya se mencionó en los aspectos generales, Galvagno y col.^[6] reportaron que no existe un efecto del tamaño de partícula en la hidrogenación de citral hacia los alcoholes insaturados con un catalizador Ru/C. Vannice y Singh^[11a] reportaron altas selectividades hacia la mezcla de geraniol y nerol con un catalizador de Pt/SiO₂ con tamaño de partícula de aproximadamente 2.8 nm. Scelza y col.^[13] utilizaron catalizadores de Pt soportados en carbón como fibra y en polvo, obteniendo geraniol, nerol y citronelol como productos principales, pero además, obtuvieron gran cantidad de productos no deseados. Especel y col.^[22a,b] reportan la producción de geraniol y nerol con catalizadores de Pt y Ru sobre TiO₂ con tamaño de partícula entre 2.1 nm y 2.9 nm respectivamente, pero en este caso la producción de los alcoholes insaturados se lo atribuyen al efecto SMSI. Mendes y col.^[16] utilizaron catalizadores de Ru soportado en TiO₂ y la mejora en selectividad hacia geraniol y nerol también fue atribuida a la presencia de especies TiO_x causada por el efecto SMSI.

Arcoya y col.^[23] utilizaron complejos de Ru soportados en zeolitas KL obteniendo en su mayoría citronelal y citronelol; la presencia de geraniol y nerol se limitó a una selectividad menor al 10%. Rodríguez-Ramos y col.^[18] utilizaron complejos de Ru y Ni como precursores para la obtención de catalizadores con grafito como soporte. La mezcla de geraniol y nerol fue obtenida en gran extensión con Ru como metal activo, mientras que con los catalizadores de Ni no se obtuvieron los alcoholes insaturados. Sin embargo el empleo de catalizadores de Ru utilizando complejos químicos no evitó la formación del alcohol saturado y otros subproductos como isopulegol y acetales.

1.6.2.2 Efecto de promotores

Gallezot & Richard^[6] mencionan que la probabilidad de hidrogenar el enlace C=C ó C=O de aldehídos α , β -insaturados, el cual gobierna la selectividad final hacia el alcohol insaturado, depende críticamente del modo de adsorción de la molécula, y finalmente, de la estructura electrónica de la superficie metálica. La estructura local de los metales puede ser modificada por especies electrodonadoras interactuando con los átomos superficiales del metal (efecto ligando electrónico). Una alta densidad de carga en los átomos superficiales del metal activo podrían, de alguna manera, disminuir la energía del enlace C=C favoreciendo la hidrogenación del enlace C=O.

En todas las investigaciones llevadas a cabo en catalizadores bimetálicos, la selectividad hacia el alcohol insaturado fue mejorada cuando un metal B (el promotor), fue más electropositivo que el metal A (metal activo). Así, los sistemas más utilizados involucran un metal del grupo del platino, asociado con un metal del primer periodo de los metales de transición en la tabla periódica (a menudo Fe ó Co) ó metales con electrones *p* (a menudo Ge ó Sn). Con respecto a la actividad catalítica, los resultados muestran que en algunos casos la presencia del promotor aumenta la actividad catalítica del metal activo, mientras que en otros casos, la adición y aumento en la cantidad del promotor desfavorece la actividad catalítica.

Bachiller-Baeza y col. ^[19] determinaron la selectividad hacia la mezcla de geraniol y nerol con catalizadores de Ru y Ru-Fe soportados en carbón activado ó grafito. Estos autores concluyen que un aumento en la relación atómica entre los dos metales hace aumentar la selectividad hacia geraniol y nerol, y la naturaleza del soporte no modifica la selectividad. Sin embargo, la adición y aumento del promotor hace incrementar la producción de reacciones no deseadas (colaterales), entre ellas la ciclización de citronelal, la acetalización y la formación de reacciones consecutivas de citronelal y geraniol-nerol. En este caso, la naturaleza del soporte influye en la formación de reacciones colaterales y consecutivas, ya que el grafito como soporte, promueve en mayor extensión dichas reacciones.

El sistema catalítico de Ru-Sn soportado en TiO₂ fue utilizado por Mendes y col.^[16] a condiciones de 399 K y 5 MPa de presión parcial de H₂. Los resultados obtenidos se basaron en la variación de la temperatura de reducción y la cantidad de Sn. Los efectos relacionados a estas variables no están muy claros, solo existe una mejora en selectividad hacia la formación de geraniol y nerol debido a la interacción entre el metal-promotor y el soporte, además, se presenta una cantidad considerable de productos no deseados.

Bachiller-Baeza y col.^[19] atribuyen a la formación de aleaciones, entre el metal activo Ru y el promotor Fe, el efecto de promoción hacia la reducción del enlace C=O de citral, en donde las especies de Fe en la aleación, actúan como sitios Lewis para la activación del enlace C=O, el cual es más fácilmente hidrogenado por el hidrógeno quimisorbido en las especies Ru cercanas.

Scelza y col.^[13] utilizaron catalizadores bimetálicos de PtSn/C mostrando una alta selectividad hacia geraniol y nerol, además presentando producción de isopulegol y mentol. La selectividad se la atribuyen a la presencia de Sn como promotor, ya que conforme aumenta la cantidad de Sn, aumenta la hidrogenación del enlace C=O de la molécula de citral para producir geraniol y nerol. Su catalizador con 5% en peso de Pt soportado y 2% y 3% de Sn, les permite hacer una buena caracterización por medio de XPS, del cual obtienen resultados de las especies presentes en los catalizadores, y muestran que existe una alta proporción de Sn iónico, al cual le atribuyen la polarización y reducción del enlace C=O de citral para producir geraniol y nerol. Además, ellos encuentran que la adición de estaño aumenta la actividad catalítica.

Neri y col.^[24] han estudiado la hidrogenación de citral en un catalizador de Pt-Sn preparado por co-impregnación en carbón activado. Cuando se incrementa la cantidad de Sn de 0-20% la selectividad hacia geraniol y nerol se ve incrementada. Estos resultados se atribuyen a la activación electrofílica del enlace C=O por los átomos catiónicos de Sn en la superficie de platino.

Por otro lado, Scelza y col.^[13] observaron que la aleación formada entre Pt y Sn no es activa ni selectiva hacia la formación de alcoholes insaturados. Además, concluyen que la formación de citronelal y la mezcla de geraniol-nerol podrían requerir una estructura superficial diferente de los sitios activos para cada etapa de reacción. Jordão y col.^[25] utilizaron catalizadores de RhSn sintetizados por diferentes métodos y demostraron que la formación de aleaciones de RhSn son muy poco activas y selectivas hacia la reducción del enlace C=O de citral, siendo las especies de Sn^{+n} , las que promueven la polarización de la molécula de citral por el enlace carbonilo para su posterior hidrogenación.

Delbecq y Sautet^[26] hacen una aportación importante en el entendimiento de los modos de adsorción de aldehídos α,β -insaturados sobre la estructura superficial de los sitios activos. Anteriormente se había presentado un estudio de los modos de adsorción de aldehídos α,β -insaturados en Pt, ahora el estudio está enfocado a sistemas bimetálicos de PtSn con DFT, tomando como superficies $p(2 \times 2) \text{Pt}_3\text{Sn}(111)$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ \text{Pt}_2\text{Sn}(111)$. Estas superficies representan a aleaciones de PtSn como sitios de adsorción de las moléculas de acroleína, crotonaldehído y prenal. Delbecq y Sautet concluyen que se favorece la adsorción del enlace C=O con la formación de aleaciones de Pt_xSn , mediante el mecanismo de promoción 1 presentado en la sección 1.6.1. También concluyen que la presencia de átomos de Sn oxidados, cercanos a aleaciones de PtSn, promueven en mayor medida la adsorción del enlace C=O.

Con lo que respecta a las energías de adsorción de las moléculas, Delbecq y Sautet reportaron menores energías de adsorción en aleaciones que en Pt, lo que puede explicar la mayor reactividad de las moléculas determinadas experimentalmente como aleaciones.

Micheaud-Especel y col.^[27] utilizaron catalizadores de Rh-Ge soportados en alúmina variando el contenido de germanio, el método de preparación y la temperatura de reducción. Las condiciones de reacción fueron de 343 K y 7 MPa de H_2 . De acuerdo a estos autores, el contenido de Ge y la temperatura de reducción tienen un efecto en la actividad catalítica y la selectividad. Con respecto al contenido de Ge, el aumento de este promotor disminuye la actividad catalítica cuando la temperatura de reducción, para la activación del

catalizador, es de 773 K; mientras que la selectividad hacia geraniol y nerol también aumenta con el aumento del contenido de Ge. Estos efectos del contenido de Ge están relacionados con la temperatura de reducción, debido a que se crea una mayor cantidad de Ge^{+n} cercanos a Rh, y estos sitios funcionan como sitios de Lewis, promoviendo la hidrogenación del enlace C=O de citral; una mayor temperatura de reducción reduce la cantidad de sitios Ge^{+n} , formándose aleaciones de RhGe, y por consecuencia se reduce la formación de geraniol y nerol. El citronelal fue el producto principal cuando utilizaron el catalizador de Rh no promovido, siendo este componente producto de la hidrogenación del enlace C=C conjugado de citral.

Se han utilizado como promotores metales como Mg y Ce en la hidrogenación de citral. Rodríguez-Ramos y col.^[17] emplearon estos metales en Ru soportado en alúmina y carbón activado. Con Mg como promotor no se presentó una mejora sustancial en los resultados de selectividad y actividad catalítica comparados con el catalizador monometálico. El efecto importante, en selectividad y actividad catalítica, se presentó cuando se utilizó Ce como promotor. La mejora en actividad catalítica fue atribuida a la inhibición de reacciones laterales, presentándose por ende una menor competencia de sitios activos entre el reactivo y los productos. La mejora en selectividad se atribuyó a la creación de defectos y especies superficiales reducidas en CeO_2 después del tratamiento de reducción. Estos sitios están asociados a la presencia de estados de polarización en la superficie catalítica. Esta polarización fue explicada por dos modelos: a) el promotor conduce a un incremento de la densidad electrónica del metal activo, el cual disminuye la probabilidad de hidrogenación de C=C, y b) el enlace C=O es activado por el promotor presente como sitio ácido de Lewis cercano a la partícula metálica. Estos mecanismos de promoción ya fueron mencionados en la sección 1.6.1.

Fouilloux y col.^[28] investigaron la hidrogenación de cinamaldehído en catalizadores bimetalicos de Pt-Co preparados por impregnación en carbón activado. La selectividad hacia el alcohol cinámico fue mejorada con la adición de Co, y esta mejora fue atribuida a la activación del grupo C=O por los átomos de cobalto más electropositivos que Pt.

Como conclusión a este apartado se puede mencionar que la adición de promotores (Fe, Co, Ge, Sn) a metales activos como Pt y Ru, que son altamente selectivos hacia los alcoholes insaturados en la hidrogenación de citral, mejora la selectividad y la conversión por efectos de electrodonación del promotor al metal activo, además de mejorar la adsorción de la molécula de citral por encontrarse como sitios ácidos de Lewis, disminuyendo la energía de adsorción del enlace C=C y favoreciendo la hidrogenación del enlace C=O. Lo mismo ocurre incluso en metales no selectivos hacia los alcoholes insaturados como Rh y Ni por los mismos efectos mencionados anteriormente.

1.6.2.3 Efecto del disolvente

En reacciones en fase líquida, la presencia del disolvente y su naturaleza tienen una influencia importante en la hidrogenación selectiva, ya que se puede adsorber en el catalizador y modificar la superficie reactiva. La acidez o basicidad del medio de reacción también puede modificar a la molécula reactiva antes de la adsorción en el sitio catalítico. Estudios sobre los efectos del disolvente muestran que la capa creada entre el metal y el disolvente puede crear una doble capa eléctrica en la superficie del catalizador, produciendo un alto campo eléctrico. Este campo es capaz de orientar el acercamiento de la molécula sustrato y de esta forma es posible jugar con las propiedades del disolvente para evitar la producción de algunos subproductos^[29].

Es muy difícil racionalizar el efecto de los disolventes debido a la carencia de datos experimentales sistemáticos incluyendo diferentes disolventes, reactivos, condiciones de reacción, catalizadores, modos de adsorción del reactivo, reacciones secundarias, etc. En la literatura han sido reportados resultados controversiales que consideran el efecto de la polaridad del disolvente en la rapidez de hidrogenación^[12a,b]. La polaridad del disolvente ha incrementado la rapidez de hidrogenación^[30], mientras que se han obtenido altas velocidades de hidrogenación con disolventes de baja constante dieléctrica^[31]. En la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados se ha encontrado que el uso de disolventes polares incrementa la hidrogenación del enlace C=O, mientras que en disolventes no polares se favorece la hidrogenación del enlace C=C^[32]. Adicionalmente se ha establecido

que la acidez mejora la hidrogenación del enlace C=O debido a la protonación del oxígeno del grupo carbonilo ^[13].

En la revisión de Vannice del 2001^[32] se menciona que el efecto del disolvente puede modificar la cinética de las reacciones de hidrogenación competitiva de sustratos polares y no polares. En el caso de reactivos no polares se conoce que se mejora su adsorción utilizando disolventes polares, y en el caso de reactivos polares se favorece la adsorción con disolventes no polares. Como conclusiones de esta revisión se establece que las bases mecánicas de los efectos del disolvente en reacciones catalizadas heterogeneamente no están bien fundamentadas, pero estos efectos pueden influenciar la cinética de reacción vía la interacción de la fase fluida con la adsorción competitiva de los reactivos. Se establecieron argumentos termodinámicos para indicar que en la presencia de un cuasi-equilibrio entre el H₂ en la fase gas y el estado adsorbido, el efecto del disolvente puede influenciar la cobertura superficial de H₂ a una presión parcial constante. En la ausencia de efectos del disolvente, la cobertura superficial de H₂ es independiente de la concentración en la fase líquida y es una función solamente de la presión parcial de H₂ en la fase gas.

El efecto de la solubilidad de hidrógeno también juega un papel importante, ya que se ha reportado en la literatura que la rapidez de hidrogenación se incrementa con el aumento en la solubilidad de hidrógeno en el medio de reacción sobre diversos disolventes ^[33].

Los efectos más importantes del disolvente en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados son: la polaridad del disolvente, la solubilidad de hidrógeno, la interacción entre el catalizador y el disolvente, así como la solvatación del reactivo en la fase líquida^[34].

En la hidrogenación de citral, Vannice y col.^[12] presentaron que no existe una correlación entre la selectividad y actividad catalítica con la constante dieléctrica y el momento dipolar de disolventes como: acetato *n*-amílico, acetato de etilo, *n*-hexano, ciclohexano, tetrahidrofurano, *p*-dioxano, etanol y ciclohexanol. Con relación a las

propiedades de los disolventes, Chatterjee y col.^[35] realizaron un estudio de modos de adsorción de citral con la teoría de funcionales de densidad “DFT” variando la constante dieléctrica del disolvente. La constante dieléctrica varió desde 1.6 (solvente no polar) hasta 32.6 (solvente altamente polar). Ellos observaron que un incremento en los valores de la constante dieléctrica, incrementa la energía de polarización, así como también cambia la configuración geométrica de la molécula reactiva para facilitar una reacción en particular.

Murzin y col.^[7] utilizaron catalizadores de Ni/Al₂O₃ con diferentes disolventes para optimizar la formación de citronelol a partir de citral, y suprimir reacciones como la acetalización y ciclización de citronelal. Los disolventes utilizados fueron alcoholes de cadena lineal y ramificada. Los resultados mostraron que el uso de 2-metil-2-propanol y 2-pentanol evitó la reacción de acetalización de citronelal y además observaron una mayor promoción de la ciclización de citronelal conforme aumentó la hidrofobicidad del disolvente. Con respecto a la actividad catalítica, la solubilidad del hidrógeno en el disolvente influye en esta variable, entre más soluble es el hidrógeno, mayor es la tasa de hidrogenación de citral.

Micheaud- Especel y col.^[27] utilizaron isopropanol y hexano como disolventes en la hidrogenación de citral, la diferencia en actividad catalítica y selectividad se la atribuyeron a la adsorción del disolvente en la superficie catalítica ya que puede modificar el equilibrio de adsorción de la molécula reactiva.

Como conclusión a este apartado se puede decir que el efecto que tiene el disolvente sobre la actividad catalítica y la distribución de productos es importante y se debe tomar en cuenta al elegir la ruta de reacción a seguir. La naturaleza del disolvente puede modificar la superficie catalítica y orientar a la molécula reactiva cuando ésta se aproxima a dicha superficie. Aspectos termodinámicos, tales como la solubilidad ó la idealidad de la mezcla reaccionante; y aspectos físico-químicos como la basicidad ó acidez y la constante dieléctrica han servido para explicar el efecto del disolvente sobre las variables cinéticas. No obstante, en la hidrogenación de citral, cada sistema de reacción presenta características

diferentes, sin existir aún una relación concreta entre el disolvente y la velocidad de reacción ó la distribución de productos.

1.6.2.4 Reacciones colaterales

Las típicas reacciones colaterales de las hidrogenaciones en fase líquida de aldehídos son: a) la acetalización, que es una reacción reversible entre aldehídos y un alcohol, utilizado como disolvente, en presencia de un catalizador ácido que produce un cetal; b) dimerización; c) hidrogenólisis; d) formación de éteres y esterés, e) formación de CO debido a la descarbonilación de alcoholes; d) reacciones de ciclización-isomerización particularmente observado en compuestos como citronelal^[36].

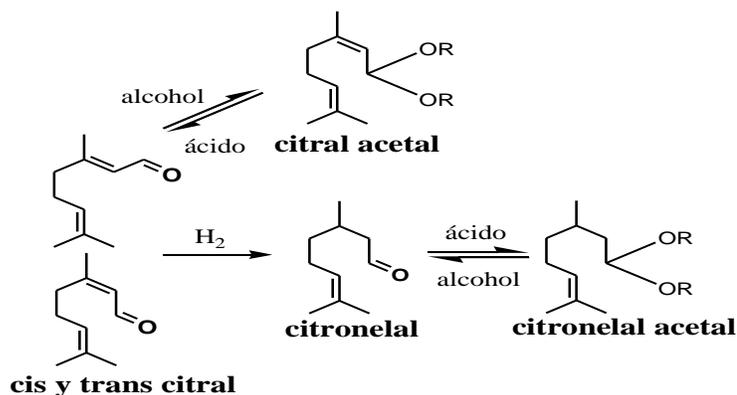


Figura 1.9. Formación de acetales en la hidrogenación en fase líquida de citral con alcoholes como disolvente.

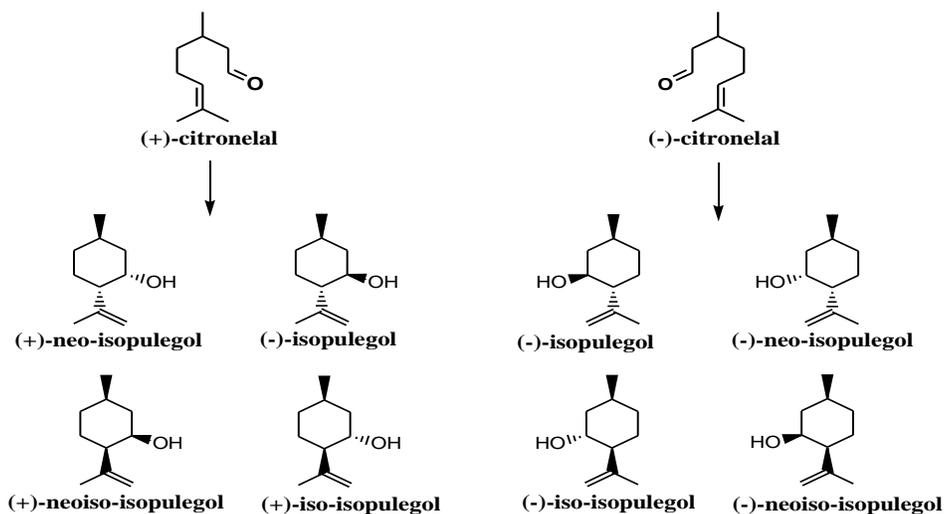


Figura 1.10. Esquema de reacción de ciclización de citronelal con catalizadores ácidos.

En la hidrogenación de citral se ha reportado que catalizadores con residuos de iones cloruro en la superficie promueven la reacción de acetalización. Una forma de evitar las reacciones de acetalización es el empleo de precursores catalíticos libres de cloro y el empleo de solventes hidrofóbicos o de alcoholes de cadenas C5^[7]. Sin embargo, se ha presentado la formación de acetales utilizando catalizadores cuyo precursor del metal activo estuvo libre de cloro, argumentando que la acidez de los alcoholes puede causar la reacción de acetalización. Rodríguez-Ramos y col.^[14] utilizaron catalizadores libres de cloro y obtuvieron acetales de citronelal, atribuyendo este resultado a la presencia de impurezas del soporte, donde se pueden originar sitios que promuevan la acetalización.

Otra posible reacción lateral, en la hidrogenación de citral, es la ciclización-isomerización de citronelal para la formación de isopulegol, causada por sitios ácidos superficiales en los soportes catalíticos. Estas reacciones comúnmente se llevan a cabo en solventes como ciclohexano, tolueno o 2-pentanol^[9]. En reacciones de hidrogenación, utilizando catalizadores heterogéneos, la formación de acetales es atribuida a sitios ácidos Lewis o Brønsted, pero también a la presencia de especies parcialmente oxidadas de los metales activos^[14,18] y a soportes con alta área superficial^[37].

1.6.2.5 Métodos de preparación de catalizadores

Para la hidrogenación de citral, el método más recurrente para soportar la fase activa en el soporte es la impregnación húmeda incipiente^[7,10,13-16,18,37,38], pero también se ha utilizado el método de intercambio iónico^[12]. Sin embargo, con el afán de obtener mejores resultados en selectividad y actividad catalítica, se han empleado métodos de preparación de catalizadores un tanto más complejos, como los que se mencionan a continuación:

Varios autores se enfocaron al estudio de la influencia del método de preparación de catalizadores sobre la selectividad de aldehídos α , β -insaturados. Micheaud-Especel y col.^[27] obtuvieron una selectividad de 65% para geraniol y nerol en la hidrogenación de citral, utilizando el método que denominan reducción catalítica (CR), utilizando un sistema de Ru-Ge como catalizador. Estos investigadores hacen una comparación de CR con el método de impregnación sucesiva convencional (SI) y obtienen resultados satisfactorios

con CR. Por otro lado analizan el efecto de la temperatura de reducción, el efecto del solvente y el contenido de germanio, obteniendo los mejores resultados con temperaturas de reducción entre 423-573 K, utilizando como disolvente 2-Propanol y además observan que al aumentar el contenido de Ge, la actividad y la selectividad aumentan, pero esta tendencia llega a un máximo, y a mayores cantidades de Ge disminuye la actividad y la selectividad atribuido a una mayor cantidad de partículas reducidas de Ge.

Jordão y col.^[25] proponen tres métodos diferentes de preparación, los cuales denominan: método por compuestos organometálicos (OM), impregnación sucesiva (SI) y coimpregnación (CI). En la experimental se puede observar el efecto del contenido de Sn en Rh para los catalizadores bimetalicos, y observan mejores resultados cuando aumenta el contenido de Sn utilizando el método de coimpregnación, ya que existe un contacto más íntimo del Sn con Rh y los sitios resultantes de la interacción metal-metal promueven la hidrogenación del grupo carbonilo. Murzin y col.^[8] utilizaron el método de impregnación incipiente y el método que denominan ALE (Atomic Layer Epitaxy), estos investigadores se enfocan a la obtención de citronelol con catalizadores de Ni soportado en SiO₂ y Al₂O₃. A los catalizadores preparados por el método ALE le atribuyen los mejores resultados de actividad catalítica, ya que les permite un mejor control a nivel molecular de las partículas soportadas y mejor distribución homogénea de las especies formadas; además se obtienen mayores áreas superficiales y este resultado está relacionado al incremento en la actividad catalítica, además se promueve el “spillover” que participa en la hidrogenación evitando la desactivación del catalizador.

Boutonnet y col.^[39], en su trabajo de 1996 acerca de la hidrogenación de crotonaldehído, proponen un método novedoso de preparación de catalizadores que denominan técnica por microemulsión (ME), con este método se obtienen materiales de Pt soportado en TiO₂ y SiO₂ combinado con el proceso sol-gel. En el caso de catalizadores de Pt/TiO₂ sintetizados por el método de impregnación y sin tratamiento previo (sin reducción), no se mostró selectividad hacia el alcohol. Cuando el mismo catalizador tuvo un tratamiento de reducción a una temperatura de 200°C, la selectividad que se presentó para el alcohol insaturado fue de 30%. Los mismos resultados fueron observados para los

materiales sintetizados por microemulsión, cuando estos no tuvieron tratamiento previo a la reacción no se mostró selectividad alguna hacia el alcohol insaturado; y cuando fueron reducidos a 200°C la selectividad fue de 20%. Claramente se puede observar que el efecto de interacción metal-soporte tiene gran importancia para la selectividad hacia los alcoholes insaturados en la hidrogenación selectiva de aldehídos α , β -insaturados.

1.6.2.6 Interacción metal soporte

La reducibilidad de los materiales ejerce un importante efecto sobre la interacción metal soporte fuerte (SMSI, por sus siglas en inglés) que se manifiestan cuando un metal del grupo VIII es soportado sobre el TiO_2 . Estudios por quimisorción de H_2 y CO mostraron que tales sólidos, cuando son reducidos a condiciones moderadas de 473 K, exhiben propiedades características de materiales con altas dispersiones metálicas. Sin embargo, al incrementarse la severidad de la operación ($T = 773 \text{ K}$) se registra un efecto de supresión prácticamente total en la adsorción de ambas especies, sin que exista una aglomeración metálica por sinterizado que justifique la magnitud de dicho fenómeno^[40].

Una de las explicaciones más recurridas consiste en la descripción de efectos de encapsulamiento de las partículas metálicas por migración de especies móviles parcialmente reducidas del tipo TiO_x , donde $x < 2$. De esta manera, dicho recubrimiento provocaría que la superficie de las partículas metálicas no estuviera accesible a la adsorción de especies reaccionantes. Otras teorías arguyen la formación de enlaces entre los átomos de metales nobles y átomos o cationes de titanio, produciéndose de esta manera la formación de compuestos intermetálicos^[40].

Malathi y col.^[15], utilizan catalizadores de Pt soportado en titania, alúmina y óxidos mixtos de titania-alúmina. Los resultados de selectividad que presentan son de 100% hacia geraniol y se lo atribuyen a la temperatura de reducción, específicamente al efecto SMSI para titania reducida a 773 K (alta temperatura de reducción, HTR) y para el óxido mixto titania-alúmina a la misma temperatura de reducción. Mendes y col.^[16] le atribuyen una misma interpretación a sus resultados con materiales de Ru-Sn soportado en titania y alúmina cuando lo reducen a 673 K (HTR), mejorando las selectividades hacia geraniol y

nerol, pero además hacen una doble atribución a estas selectividades, por un lado al efecto SMSI y por otro lado, a la adición de Sn como promotor.

1.6.2.7 Condiciones de operación

Con respecto a las condiciones de operación en la reacción de hidrogenación de citral existe muy escasa información acerca de las variables que afectan a la selectividad y conversión, tales como la temperatura de reacción, presión de hidrógeno, concentración de la mezcla reaccionante, entre otras. En los resultados de Vannice y col.^[10] se aprecia que la temperatura de reacción tiene un efecto en la actividad catalítica, ya que a bajas temperaturas (293 K) se observa una desactivación del catalizador de Pt/SiO₂ debido a la formación de CO por descarbonilación de los alcoholes insaturados que son quimisorbidos en los sitios activos y que inhiben la reacción. A 373K y 473 K la formación de CO se evita y la selectividad hacia la mezcla de geraniol y nerol no se ve favorecida. De este trabajo se obtuvieron datos cinéticos de donde concluyen que la reacción es de orden cero con respecto al citral y de orden uno con respecto al hidrógeno. Vannice y col.^[12] en el 2006 hacen un estudio del tipo de solvente y las condiciones de operación, concluyendo que la presión de H₂ no influye en la selectividad hacia los alcoholes insaturados, mientras que la selectividad hacia estos componentes es directamente proporcional a la concentración inicial de citral.

Con respecto a las reacciones laterales, las condiciones de operación parecen estar directamente ligadas a la reacción de acetalización en la reacción de hidrogenación de citral. Diferentes autores^[7,13,14,17] han reportado la formación de acetales cuando llevaron a cabo la hidrogenación de citral a bajas temperaturas y a presión atmosférica.

1.6.3 Microemulsión

Los catalizadores obtenidos por el método de microemulsión tienen propiedades específicas con respecto al tamaño, distribución de tamaño y estructura superficial^[41]. El método usualmente empleado como ya se mencionó anteriormente para preparar catalizadores es el de impregnación. Con este método es posible preparar partículas

metálicas pequeñas aunque es bastante difícil obtener una distribución de tamaño de partícula estrecha. Usando impregnación, la morfología del soporte catalítico tendría algún efecto en la estructura y en el tamaño de las partículas. Por otro lado, es bastante difícil controlar la composición de partículas bimetalicas, mientras que con microemulsión, en un entorno conveniente, se pueden sintetizar nanopartículas metálicas de distribución de tamaño estrecho, así como partículas bimetalicas de composición controlada^[41].

Por el proceso de sol-gel es posible preparar óxidos metálicos con composición variada. La técnica de microemulsión es conocida por producir partículas metálicas monodispersas. Combinando estos dos métodos, se obtienen partículas metálicas rodeadas por una monocapa de óxido metálico y entonces se incrementa la interfase y la interacción entre el metal y el óxido metálico, propiedad importante para la hidrogenación del grupo carbonilo en aldehídos α , β -insaturados^[6].

Pérez y col.^[42] utilizan el método de microemulsión para preparar catalizadores de Ni/SiO₂ con 2 y 9% de Ni en peso para ser utilizados en la hidrogenación de benceno. Proponen la ruta de síntesis por microemulsión precipitación (MEP) y el método combinado de microemulsión y sol gel (MESG). Los resultados en las propiedades texturales son las características de materiales nanoestructurados de alrededor de 1200 m²/gr, volumen de poro de 0.77 cm³/g y diámetro de poro de 25 Å. La caracterización de estos materiales les permite encontrar las diferencias que existen debido a la ruta de síntesis y como afecta en la reactividad de Ni en la hidrogenación de benceno.

1.6.4 Modelos cinéticos en la hidrogenación de citral

Una hidrogenación catalizada heterogéneamente sobre superficies de metales soportados exhibe varias etapas de reacción tales como adsorción de reactivos, reacción superficial y así como desorción de productos de los sitios catalíticos. Usualmente un mecanismo Langmuir-Hinshelwood es una buena aproximación para describir la cinética de reacción^[4,12a,12b,38,43,44]. Los modelos pueden incluir etapas de adsorción competitiva o no competitiva, así como adsorción de hidrógeno disociativa o no disociativa. Además, el modelo cinético puede tener uno o dos tipos de sitios de adsorción. Además de la

hidrogenación, a veces también tienen que ser consideradas otras reacciones que se pueden llevar a cabo en los sitios de adsorción. Con respecto a la desactivación, en las reacciones en fase líquida es difícil separar los términos de reacción y desactivación. La desactivación catalítica en fase líquida en reactores batch puede ser modelada usando datos de reacciones consecutivas^[4]. Vannice y col.^[12a,12b] recientemente hicieron un estudio de los factores que pueden estar involucrados en la cinética de reacción de citral, tales como: el efecto del solvente, la solubilidad de H₂ en la fase líquida, la no-idealidad de la fase líquida y la adsorción competitiva del solvente. De sus resultados se puede observar que los efectos antes mencionados tienen una mínima contribución en los parámetros ajustados al modelo.

Murzin y col.^[43] utilizaron condiciones de reacción en la hidrogenación en fase líquida de citral de 333 K de temperatura de reacción y 10-40 bar de presión total de H₂, concentración de citral en hexano de 0.1 M y usaron un catalizador de Ni/Al₂O₃ (20.2 % Ni HTC-500 de Crosfield UK). Los productos, detectados por cromatografía de gases, fueron citronelal, citronelol, dihidrocitronelal y 3,7 dimetil-octanol. Estos investigadores adoptaron un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood para describir el comportamiento cinético de sus datos experimentales con las siguientes suposiciones

- La reacción se encuentra en régimen cinético (determinado por experimentación)
- Como las moléculas de H₂ son mucho más pequeñas que una molécula orgánica, algunos de los sitios de adsorción intersticiales están disponibles para moléculas de H₂, en consecuencia, el comportamiento de adsorción es no competitivo entre H₂ y la especie orgánica.
- Se asume una rápida adsorción reversible de H₂ y de la especie orgánica.
- Se presume que la reacción superficial controla la tasa de reacción global.

Según las suposiciones anteriores en conjunto con la cinética tipo Langmuir-Hinshelwood obtienen la siguiente expresión:

$$R_i = \frac{k_i' C_j C_{H_2}^{1/2}}{D} \quad (1.1)$$

$$D = 1 + K_j C_j K_B C_B \quad (1.2)$$

Donde i es la etapa de reacción; j la especie orgánica; y B el citronelal.

Los parámetros cinéticos y de adsorción k_i y K_i fueron estimados usando el método Simples-Levenberg-Marquart y fueron minimizados con la suma de los residuos al cuadrado de los datos experimentales y estimados. Estos autores observaron que los parámetros K_A y K_B que corresponden a la constante de adsorción de citral y citronelal respectivamente no mejoran el ajuste de los parámetros estimados, además, la constante cinética k_5 es cero.

Tiainen y col.^[44] utilizaron un catalizador de Ni/Al₂O₃ (16.7 % Ni, Crosfield, HTC 400, tamaño de partícula promedio = 6.6 nm) para la hidrogenación en fase líquida de citral en etanol como solvente. El sistema de reacción consta de un recipiente a presión atmosférica con agitación de 500 rpm y la hidrogenación la llevaron a cabo a 343 K con una mezcla de reacción estándar de 0.1 M de concentración. A estas condiciones se determinó que la reacción se encuentra en régimen cinético.

Cuando variaron la concentración de la mezcla de reacción estos investigadores observaron que la adsorción de H₂ y citral es de carácter competitiva. Por lo tanto, el modelo cinético parte de las siguientes suposiciones:

- La adsorción de H₂ y de la especie orgánica es rápida.
- Las etapas de hidrogenación superficial son la etapa limitante.
- La adsorción de H₂ en principio puede ser disociativa o no disociativa. Incluso en el caso de ser disociativa, dos átomos de H₂ son adheridos simultáneamente en el doble enlace de la especie orgánica.
- Las etapas de hidrogenación son irreversibles.
- La desorción de productos es rápida.

A partir de estas suposiciones, Tiainen y col. determinaron el siguiente modelo cinético:

$$R_k = k_k K_{Aj} K_H C_{Aj} \frac{C_H}{\left(1 + (K_H C_H)^{1/\gamma} + \sum K_{Al} C_{Al}\right)^{\gamma+1}} \quad (1.3)$$

Donde los subíndices k y j denotan la etapa de reacción y al componente orgánico respectivamente; y el superíndice γ denota el número de sitios activos que participan en el mecanismo de reacción.

Estos autores argumentan que por cuestiones prácticas el denominador es despreciado.

Para el análisis de regresión lineal utilizaron el método Rosen-bock-Wanner para solución numérica. Para minimizar la suma de residuos al cuadrado entre los datos experimentales y los datos de ajuste utilizaron el método de Levanberg-Marquart. En este caso los autores no presentan datos de parámetros estimados, solamente las graficas de datos experimentales y de ajuste de las cuales se puede observar que el modelo se ajusta apropiadamente.

Vannice y Singh^[4] propusieron una mecanismo tipo Langmuir-Hinsheldwood y mostraron, por medio de la prueba de Madon-Boudart y corroborado por los criterios de Weiz-Prater y Mers, que no existen limitaciones por transferencia de masa ni envenenamiento del catalizador. En esta cinética se tomaron las siguientes suposiciones:

- Adsorción disociativa de H₂.
- Adsorción competitiva entre el H₂ y la molécula orgánica
- La adición de un segundo átomo de hidrógeno en cada reactivo como etapa limitante.
- la adsorción de los reactivos y la formación de las especies parcialmente hidrogenadas están en estado quasi-estacionario.

Y la expresión para la velocidad de reacción resulta de la siguiente manera:

$$R_i = \frac{k_i' K_{li} K_{Org} K_{H2} P_{H2} C_{Org}}{\left(1 + K_{Citral} C_{Citral}\right)^2} \quad (1.4)$$

Este modelo implica la solución numérica con seis parámetros ajustables, por lo tanto la estimación de parámetros se llevo a cabo con el método Powell vía un software comercial llamado Scientist. Los resultados muestran un buen ajuste de los parámetros estimados con los datos experimentales y los resultados de los parámetros ajustados muestran una adicional consistencia termodinámica.

Como conclusión a esta sección, el mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood es el más empleado para describir la cinética de hidrogenación de citral en fase líquida. Las suposiciones y simplificaciones al modelo cinético propuestas por los autores revisados tienen fundamentos teóricos y experimentales, y por lo tanto, la descripción de los datos experimentales esta bien ajustada al modelo propuesto con resultados congruentes y consistentes con la termodinámica.

1.7 Planteamiento del problema

En los antecedentes se procuró describir los efectos más importantes que pueden influir en la actividad catalítica y la selectividad hacia ciertos compuestos en la hidrogenación de citral. De la revisión se ha observado que existe una controversia en el efecto que tiene el tamaño de partícula catalítica en la selectividad hacia los alcoholes insaturados geraniol y nerol. De hecho, los métodos de preparación de catalizadores, utilizados en los diferentes artículos revisados, no permiten un control en el tamaño de partícula catalítica, además, los altos porcentajes manejados para el metal activo son un factor que no permite un análisis de esta variable. Por ello se necesita especificar un bajo porcentaje del metal activo, para evitar el aumento de los efectos que pueden influenciar en la selectividad.

Con respecto a la adiciones de promotores, se ha determinado que existen catalizadores que por su especificidad ya son selectivos hacia la reducción del enlace C=O de aldehídos α,β -insaturados, y que el empleo de un promotor influye en la mejora hacia la hidrogenación del enlace C=O. En este sentido, existe escasa información sobre el efecto de promotores en sistemas que no son selectivos hacia la formación de geraniol, nerol y citronelol en la hidrogenación de citral, y el grado de aporte de dicho promotor al sistema. Como antecedente del trabajo antes realizado en grupo de catálisis de la se han utilizado sistemas catalíticos como Pt/SiO₂^[45] y Pt/Al₂O₃^[46] sin presentar la formación de la mezcla de geraniol y nerol. Por lo tanto es interesante observar el efecto de promotores en estos sistemas catalíticos.

Hasta el momento, existen muchos sistemas catalíticos (M/C, M/SiO₂, M/Al₂O₃, M=Pt, Ru, Ni, etc) que tienen el objetivo de hidrogenar selectivamente la molécula de citral. La reproducibilidad de estos sistemas catalíticos es necesaria para corroborar los resultados y tomarlos como referencia y base para los posteriores resultados que se pretenden obtener en este trabajo.

Existe hasta el momento una controversia con respecto al efecto que tiene el solvente en la actividad catalítica y la selectividad, varios autores han utilizado una gran gama de solventes sin encontrar una relación entre la naturaleza del solvente y las propiedades catalíticas de los sólidos. Para ello se necesita hacer un estudio más específico de la naturaleza del solvente y del aporte que puedan brindar a la selectividad y actividad catalítica, utilizando solventes con características nada similares.

Es importante analizar el método de preparación de los materiales catalíticos, dado que se ha observado que en algunos casos tiene un papel importante en la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O de citral y la actividad catalítica. Para ello se tiene que proponer un método de preparación de catalizadores novedoso que permita comparar a los sistemas propuestos originalmente y determinar el grado de aportación hacia la selectividad y la actividad catalítica. Por otro lado, es necesario sistematizar las condiciones de operación. Diferentes investigadores utilizan diversos sistemas de reacción a distintas condiciones de operación, sin precisar si existe diferencia cuando se lleva a cabo la hidrogenación de citral a presión atmosférica o a altas presiones; a bajas o a altas temperaturas; que efecto tienen la presión y la temperatura en las reacciones de acetalización y ciclización. En base a los argumentos anteriores se tienen que proponer condiciones de operación que sean óptimas para la hidrogenación de citral y que la propuesta se sustente en los resultados experimentales anteriormente publicados para garantizar una mejor selectividad y actividad catalítica.

En vista de lo anterior para la presente investigación se proponen los objetivos siguientes:

1.8 Formulación de objetivos

1.8.1 Objetivo general

Hidrogenar selectivamente de citral para producir los alcoholes insaturados geraniol, nerol y citronelol.

1.8.2 Objetivos particulares

- Sintetizar catalizadores de Pt, Ni soportados en SiO_2 vía impregnación húmeda incipiente y Pt/ TiO_2 vía sol-gel.
- Sintetizar catalizadores de Pt-Sn soportados en SiO_2 y Al_2O_3 por el método de impregnación húmeda incipiente, microemulsión y sol-gel, variando la relación atómica entre los metales.
- Evaluar la selectividad y la actividad catalítica, observando el efecto de la adición de Sn y la variación con la relación atómica de los metales.
- Analizar los efectos del método de preparación de los catalizadores en la selectividad y la actividad catalítica.
- Estudiar experimentalmente el efecto del solvente en la selectividad y la actividad catalítica, utilizando un solvente no polar (hexano) y un solvente polar (isopropanol).
- Desarrollar un modelo cinético en base a un esquema de reacción establecido en base a los resultados experimentales.

CAPITULO 2

2. Métodos experimentales

2.1 Preparación de catalizadores monometálicos (Pt, Ni) y bimetálicos (PtSn) sobre diferentes soportes (SG7, TiO₂)

2.1.1 Deposición de la fase activa

La impregnación de la fase activa se llevó a cabo por el método de impregnación húmeda incipiente. La técnica consiste en una reacción entre grupos funcionales superficiales del sólido y la sal a impregnar (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse en solución generando un anión y un catión, se pone en contacto con el material que ha de emplearse como soporte y en el cual el ión metálico se libera en la solución y establece un enlace químico con el soporte para su posterior reducción. El término incipiente se refiere a que se prevé el llenado de los poros del soporte con la solución de la sal del agente activo hasta lograr que el soporte se humedezca ligeramente.

En la preparación del catalizador, como precursores de catalizadores de Pt, Ni y Sn se utilizó ácido hexacloroplatínico ACP (38-40% Pt, Strem Chemicals), nitrato de níquel hexahidratado (100%, J. T. Baker) y cloruro estanoso dihidratado (98.7 %, J.T. Baker) respectivamente. Se preparó una solución acuosa de ACP para soportar 1 % en peso de Pt e impregnar el soporte de TiO₂-SG y Silica gel 7 (SG7, J. T. Baker). Para los catalizadores de níquel, se preparó una solución de nitrato de níquel hexahidratado para soportar 12% en peso de Ni sobre SG7.

Los catalizadores bimetálicos se prepararon con una solución de acetona con la cantidad de ACP para soportar 1% en peso de Pt, y además con la cantidad de cloruro estanoso para cumplir con las relaciones atómicas de Pt/Sn = 0.5, 1.0, 1.5 para su posterior impregnación en SG7. Después de la impregnación los materiales se dejaron reposar toda la noche para después ser calcinada.

La calcinación se realizó a una temperatura de 500 °C por 4 h. Previo a la prueba de reacción los catalizadores se sometieron a reducción en flujo de 50 cm³/min de H₂ (Praxair, 99.99%) y una temperatura de 500 °C por 4 horas en un reactor tubular de vidrio. Sucesivamente se hizo pasar un flujo de He para remover el hidrógeno remanente y se selló el sistema para no permitir que el catalizador hiciera contacto con el aire del medio ambiente.

2.2 Preparación de catalizadores por microemulsión de Pt y PtSn soportados en Al₂O₃

2.2.1 Método por precipitación (MEP) para Pt/Al₂O₃

La preparación de materiales nanoestructurados mediante el uso de agentes de moldeo ha permitido el desarrollo de catalizadores con características estructurales y texturales de interés para su uso en diversos sistemas catalíticos, sobre todo en aquellos casos donde es deseable contar con propiedades de forma y tamaño de poro definidos^[42] para ello se utiliza el método de microemulsión para la síntesis de catalizadores.

La Figura 2.2.1 muestra el método de preparación para el catalizador Pt/Al₂O₃-MEP por microemulsión. El sistema de microemulsión fue preparado adicionando 20 ml de una solución acuosa de H₂PtCl₆ (40% Pt, STREAM) a 100 ml de 0.3 M de cetiltrimetil bromuro de amonio (CTBA, Aldrich) en 1-butanol (99.8%, J. T. Baker). La concentración de Pt fue la necesaria para preparar Pt/Al₂O₃-MEP con un contenido de 1% de Pt en peso. La ruta de precipitación se siguió ajustando el pH de la microemulsión a 9 usando butilamina (Aldrich) y adicionando el correspondiente alcóxido (isopropóxido de aluminio, IPA, 98+% J. T. Baker) y agua, cumpliendo la relación molar de H₂O/IPA = 20. La cantidad de IPA fue la necesaria para obtener 5 gr de Al₂O₃. El precipitado se deja reposar sin agitación y este constituye el precursor del soporte que a su vez está compuesto por hidróxidos de aluminio y el metal soportado.

El material se sometió a una calcinación a 500°C con un programa de temperatura para el calentamiento que se muestra en la Figura 2.2.2. Durante la calcinación, el precursor

se transforma de hidróxidos de aluminio a su respectivo óxido, con desprendimiento de compuestos orgánicos y agua.

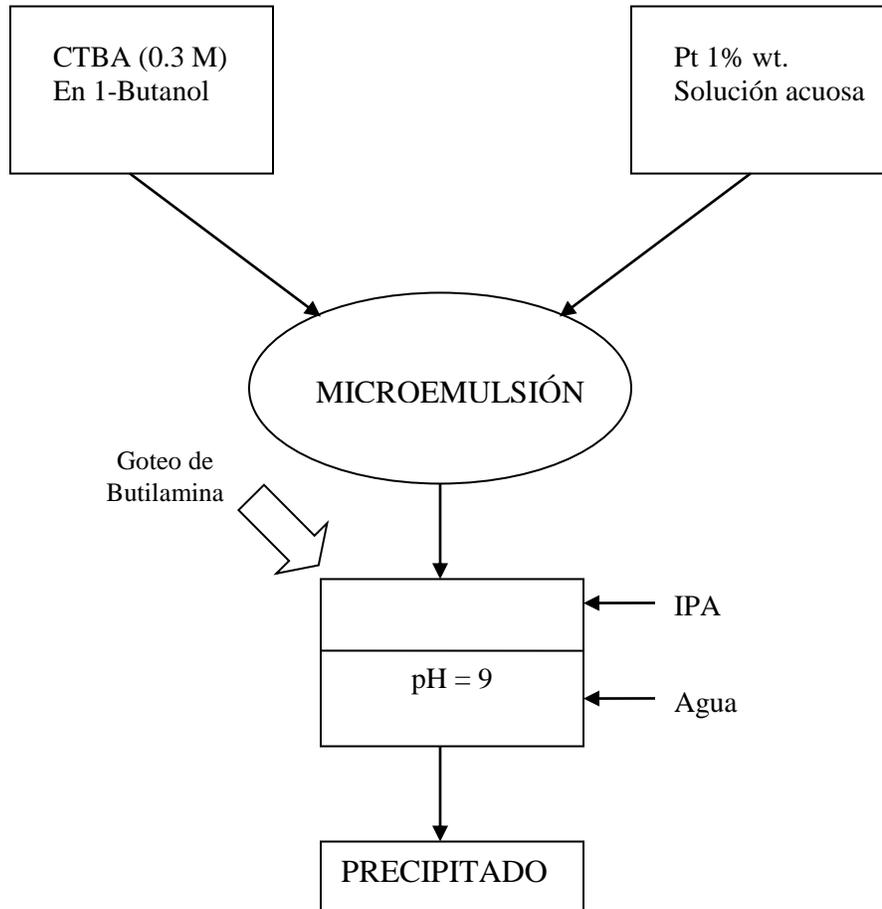


Figura 2.2.1 Esquema de síntesis de catalizadores por microemulsión precipitación (MEP).

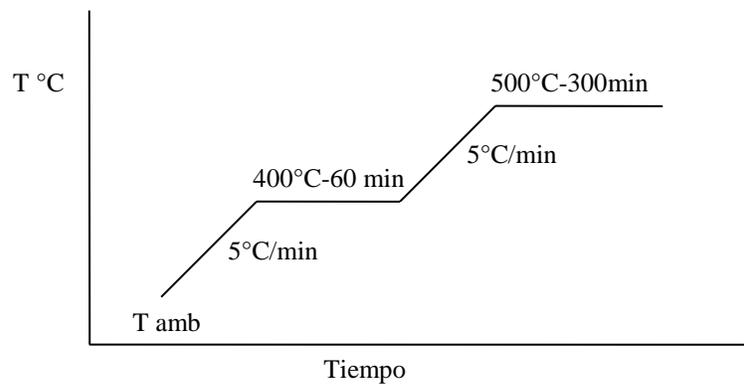


Figura 2.2.2 Programa de temperatura utilizado para la calcinación de los soportes sintetizados por microemulsión.

2.2.2 Método por precipitación (MEP) para PtSn/Al₂O₃

El método es similar para preparar el catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃, la variante está en preparar 100 ml de una solución 0.3 M de surfactante CTBA (Aldrich) utilizando como solvente 1-Butanol (99.8%, J.T. Baker). Se vierte esta solución en un vaso de precipitados de 500 ml y se mantiene en agitación hasta lograr un líquido color blanco, se vierte una pequeña cantidad de 1-butanol donde se encuentra el cloruro estanoso disuelto y que cumple la relación atómica de Pt/Sn = 1. De aquí el procedimiento es el mismo al apartado 2.2.1 y ver Figura 2.2.3.

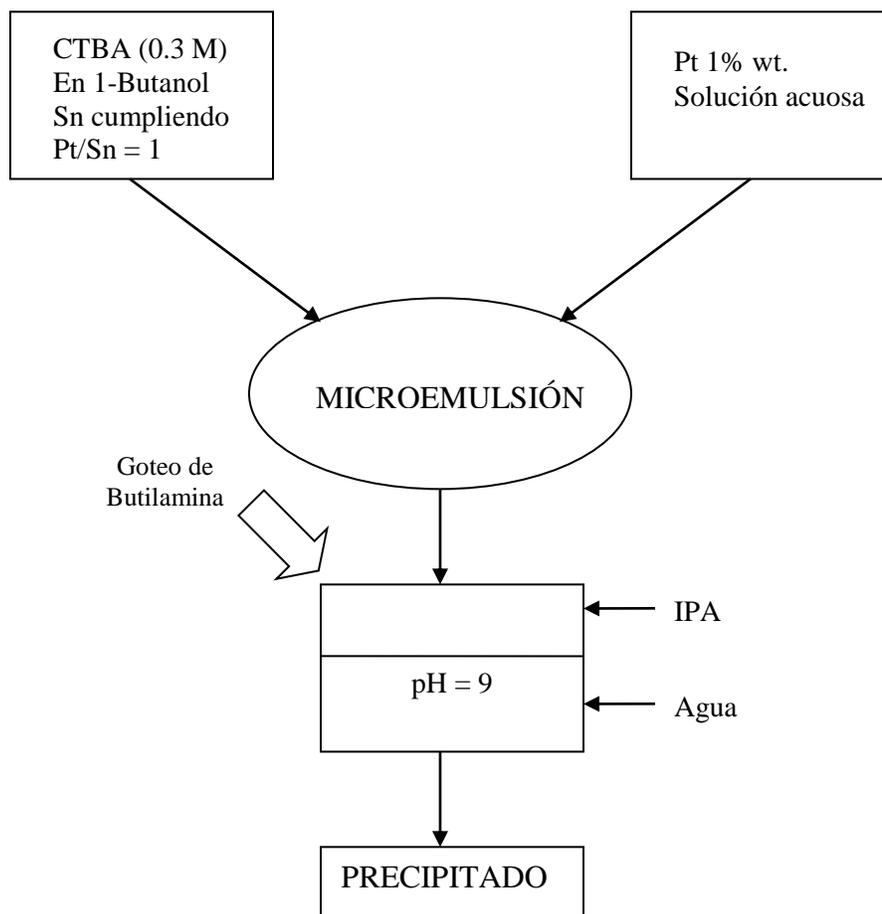


Figura 2.2.3 Esquema de síntesis de catalizadores por microemulsión precipitación (MEP).

2.3 Caracterización de materiales

2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Con esta técnica de caracterización es posible determinar las propiedades texturales de soportes catalíticos y catalizadores, es decir se puede determinar el área superficial específica, el diámetro promedio de poro o la distribución de tamaño de poro, la naturaleza de los poros y el volumen de poro. Estas propiedades pueden variar dependiendo de la ruta de síntesis de los materiales.

La determinación del área superficial específica se realiza en un equipo de adsorción de nitrógeno, mediante el método de Brunnauer, Emmet y Teller (BET). Este método es el más ampliamente utilizado para la determinar el área superficial de materiales sólidos, e involucra el uso de la ecuación de BET^[47]:

$$\frac{1}{W((P_o/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (2.1)$$

En la cual W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa P_o , y W_m es el peso del adsorbato que constituye a una monocapa de cobertura superficial. El término C , la constante BET, esta relacionada a la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicativo de la magnitud de la interacción adsorbente/adsorbato^[47].

2.3.2 Porosidad por adsorción de gas

La porosidad de los polvos y otros sólidos porosos pueden ser convenientemente caracterizados por estudios de adsorción de N_2 . Dos técnicas comunes para describir la porosidad son: la determinación del volumen de poro total y la distribución de tamaño de poro. Para la evaluación de la porosidad de muchos materiales sólidos, el nitrógeno a 77 K es el adsorbato más conveniente.

Para caracterizar la porosidad de acuerdo a su distribución de tamaño en el sólido, tenemos la siguiente clasificación^[48]:

- a) Poros con tamaño sobre 500 Å en diámetro son llamados macroporos.
- b) El término microporos describe poros con diámetros menores a 20 Å.
- c) Poros de tamaño intermedio son llamados mesoporos.

Isotermas

Para un razonamiento sobre el área superficial y la porosidad de un adsorbente se realiza la construcción de las isotermas de adsorción. Cuando la cantidad de adsorbato en la superficie se mide sobre un amplio intervalo de presiones a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción es obtenida punto por punto en un equipo de fisisorción. Existe una clasificación de tipos de isotermas de adsorción determinadas por BET que presenta Saterfield^[48]. Pero también existe una clasificación para isotermas de adsorción-desorción clasificadas por de Boer que se refieren al tipo de histéresis presentada en cada clasificación o tipo.

2.3.3 Quimisorción

La quimisorción de H₂ es una técnica de adsorción selectiva útil en la caracterización de una fase metálica soportada, pudiéndose obtener información concerniente al % de dispersión, diámetro de cristalito y área metálica. La determinación de dichos parámetros es posible a través del conocimiento de la cantidad de gas adsorbido en la monocapa de una superficie metálica dispersa.

El objetivo de los experimentos de quimisorción es determinar el número de sitios activos superficiales presentes en un material metálico. Experimentalmente lo que se mide es la capacidad de quimisorber un gas (H₂) a diferentes presiones. De estos valores se puede estimar la cantidad de adsorbato requerido para formar una monocapa de gas quimisorbido.

La determinación del número de sitios activos para los catalizadores utilizados en la hidrogenación de citral es descrita mediante la siguiente metodología experimental:

- 1. Activación.** Previo a la medición del número de sitios, los catalizadores de Pt y PtSn soportados fueron previamente reducidos en un microreactor tubular de vidrio haciendo pasar un flujo de hidrógeno de 50 cm³/min. La temperatura de reducción fue de 500°C durante 120 min.
- 2. Montaje en el equipo de quimisorción.** Después de la reducción el catalizador se introdujo en un porta muestras para ser colocado en el equipo de quimisorción volumétrico estático Micromeritics (esquema del equipo ver apéndice C). Después se procede a la desgasificación por un periodo de 12 horas sometiendo a la muestra a un vacío de 10⁻⁵ Torr y una temperatura de 400°C para garantizar una superficie limpia. El vacío fue alcanzado mediante una bomba de difusión de aceite.
- 3. Determinación del volumen muerto.** Una vez calibrado el equipo a cero, el volumen muerto se determina a temperatura ambiente introduciendo una presión de 10 Torr de un gas inerte, en este caso helio, y se mide la presión estable mediante un detector capacitivo. Una vez obtenida la presión en equilibrio y con el volumen calibrado (33.44 cm³) se determina el volumen muerto y el volumen total del sistema mediante un balance de materia expresado por las ecuaciones 2.2 y 2.3

$$V_M = \frac{V_C \times (P_{He1} - P_{He}^*)}{P_{He}^*} \quad (2.2)$$

$$V_T = V_M + V_C \quad (2.3)$$

Siendo V_M el volumen muerto, P_{He1} la presión de He inicial inyectada, P_{He}^* la presión de He al equilibrio y V_T el volumen total.

- 4. Construcción de la isoterma reversible-irreversible.** Los datos necesarios para construir la isoterma se obtienen mediante la inyección de una cantidad conocida de H₂ y midiendo la presión de equilibrio de H₂ adsorbido. Las presiones de inyección
-

estuvieron en el rango de $P_{H_2}^i = 10$ a 40 Torr. Con la ecuación del gas ideal se obtienen las moles iniciales o de inyección y las moles en el equilibrio. La diferencia entre estas dos variables nos brinda el número de moles quimisorbidos y fisorbidos de H_2 .

$$N_1 = \frac{P_{H_2}^1 \times V_C}{R \times T}; \quad N_1^* = \frac{P_{H_2}^{1,*} \times V_T}{R \times T}; \quad N_{ADS}^1 = N_1 - N_1^* \quad (2.4)$$

El subíndice 1 indica el primer evento o la primera medición. Siendo N_1 las moles de inyección de H_2 , $P_{H_2}^1$ la presión de H_2 inyectada, N_1^* las moles de H_2 al equilibrio, $P_{H_2}^{1,*}$ la presión al equilibrio de H_2 , N_{ADS}^1 las moles adsorbidas de H_2 , R la constante de los gases y T la temperatura del ambiente.

Para las siguientes inyecciones un balance de materia en el sistema determina el número de moles adsorbidos de H_2 .

$$N_2 = \frac{P_{H_2}^2 \times V_C}{R \times T} + \frac{P_{H_2}^{1,*} \times V_M}{R \times T} + N_{ADS}^1; \quad N_2^* = \frac{P_{H_2}^{2,*} \times V_T}{R \times T}; \quad N_{ADS}^2 = N_2 - N_2^* \quad (2.5)$$

Como en el caso anterior el subíndice 2 indica el segundo evento o la segunda medición.

Así sucesivamente para las siguientes presiones de H_2 . Una vez determinadas las moles de H_2 adsorbidas para todas las inyecciones se grafica la presión de H_2 *versus* las moles adsorbidas. De los resultados se obtiene una isoterma dual, que contiene las moles totales adsorbidas en el catalizador (quimisorbidas y fisorbidas).

5. Construcción de la isoterma reversible. Una vez construida la isoterma reversible-irreversible se realiza una desgasificación a temperatura ambiente para desorber el H_2 fisorbido. La segunda isoterma (moles fisorbidas de H_2) se determina inyectando H_2 en el mismo rango de presiones (10 a 40 Torr) que la isoterma reversible-irreversible; y de manera similar con las ecuaciones 2.2 a 2.5 se determinan las moles adsorbidas reversibles. Una vez mas se grafica la presión de H_2 *versus* las moles adsorbidas. Las isotermas se pueden observar en el apéndice C.

6. Cálculo de la dispersión, tamaño de partícula y área metálica. La isoterma irreversible se obtiene de la diferencia entre la isoterma reversible-irreversible y la isoterma reversible. Las moles quimisorbidas de H₂ en la monocapa o sitios activos superficiales se obtienen extrapolando la isoterma irreversible a presión cero^[49]. Utilizando la relación atómica de H:Pt⁰ = 1 y mediante las siguientes ecuaciones, podemos determinar el número de sitios activos por gramo de catalizador, la dispersión, el tamaño de partícula y el área metálica.

Ecuación para determinar la dispersión^[40]:

$$D = \frac{H_M \times 2 \times E \times PA_{Pt}}{W_C \times X_{Pt}} \quad (2.6)$$

Ecuación para determinar el tamaño de partícula^[50]:

$$\phi_{part} = f \frac{L \times V_{Pt}}{\%D} \quad (2.7)$$

Ecuación para determinar el área metálica^[40,51]:

$$S_M = \frac{H_M \times 2 \times N_{AV} \times E \times S_{Pt}}{10^{18} \times W_C} \quad (2.8)$$

2.4 Actividad catalítica

Para obtener los resultados de actividad catalítica y de selectividad, la hidrogenación de citral (Aldrich, 95%) se llevó a cabo en un sistema de reacción en fase líquida. El sistema consiste de un reactor Parr modelo 4560 de 450 ml de capacidad, cuenta con sistema de agitación, chaqueta de calentamiento y transductor de presión (ver Figura 2.4.1). La alimentación de H₂ se hace mediante tuberías de acero inoxidable desde un tanque de hidrógeno de alta pureza (99.99% de pureza, Praxair) y cuenta con un regulador de alta presión. El H₂ se somete a remoción de trazas de humedad y de oxidantes por medio de filtros de malla molecular y de metales activos.

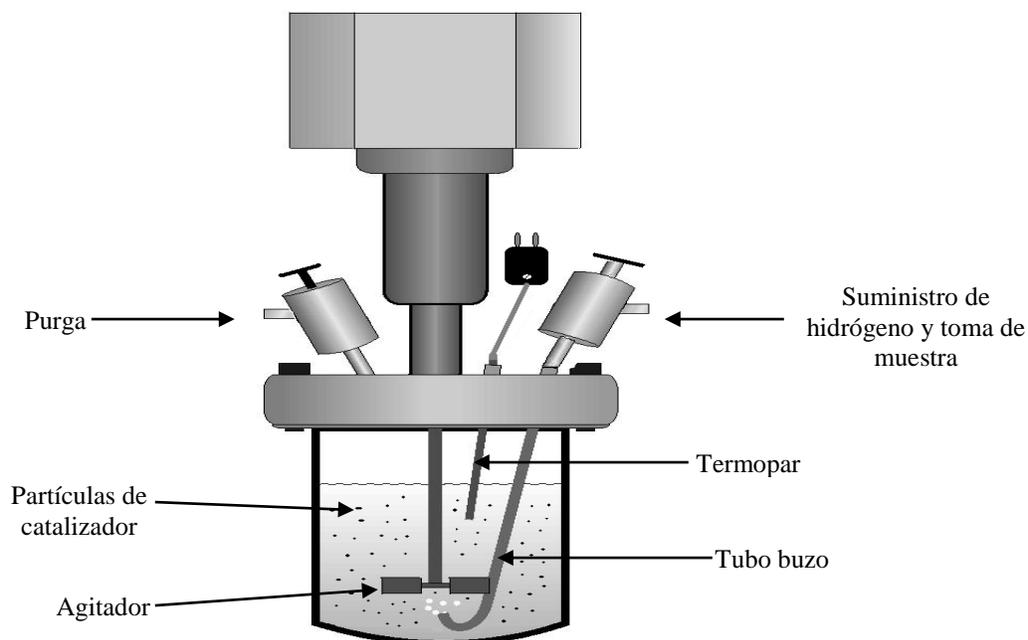


Figura 2.4.1 Sistema de reacción para la hidrogenación en fase líquida de citral.

La carga del reactor consiste en una mezcla de citral y solvente (hexano, isopropanol) a una concentración de 0.1 M. El catalizador se adicionó en atmósfera inerte de N₂ para evitar en lo posible el contacto con el aire. Después se procede a la agitación de 1000 rpm para descartar la presencia de efectos de difusión externos a la transferencia de masa como lo determino Vannice y col.^[11] en su trabajo del 2000 sobre la hidrogenación en fase líquida de citral.

El tiempo cero de reacción se toma cuando el H₂ se alimenta hasta alcanzar la presión de 1.3 MPa y temperatura de reacción de 373 K. El muestreo se hace en ciertos intervalos de tiempo y se analizan posteriormente en un cromatógrafo de gases MS-GC Agilent Technologies modelo 6890N con una columna capilar HP-5MS de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm, acoplado a un espectrómetro de masas con un detector multiplicador de electrones.

La selectividad y la conversión pueden ser determinadas con las siguientes ecuaciones:

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{\text{productos}} C_i} \quad (2.9)$$

$$x_A = \frac{C_i}{C_A + \sum_{\text{productos}} C_i} \quad (2.10)$$

Donde S_i es la selectividad de productos; x_A es la conversión de citral; C_i es la concentración de cada componente obtenida de los resultados de cromatografía y C_A es la concentración de citral.

La determinación de la velocidad de reacción se efectuó considerando un modelo de reacción de pseudo primer orden con respecto al citral y de orden cero con respecto al H₂ debido a que permanece constante a lo largo de la reacción y por lo tanto $dC_{H_2}/dt = 0$.

$$-R_A = kC_A \quad (2.11)$$

Donde:

R_A : Velocidad de desaparición de citral (mol/gr_{cat}*min).

k : Constante de velocidad de pseudo primer orden (lt/gr_{cat}*min).

C_A : Concentración del reactivo limitante, citral (mol/lt).

La ecuación correspondiente al balance de masa para un reactor por lotes con volumen de reacción constante es:

$$-R_A = \int \frac{dC_A}{dt} \quad \text{donde } t \text{ es el tiempo} \quad (2.12)$$

La constante de velocidad se determinó mediante un ajuste de parámetros a los datos experimentales mediante una rutina denominada GREG-10, obteniendo el coeficiente de correlación y la desviación estándar mediante el software estadístico NCSS, ver apéndice C.

La velocidad de reacción inicial fue evaluada usando la pendiente sobre la porción lineal del perfil de conversión temporal de citral (conversiones menores al 20%). La frecuencia de recambio inicial ó TOF_0 fue calculado mediante el cociente de la velocidad de reacción inicial y el número de sitios activos determinados por quimisorción.

2.5 Efectos de transporte

2.5.1 Efecto de las resistencias al transporte de masa en la hidrogenación de citral

Para evaluar la resistencia al transporte de masa, al interior de la partícula catalítica, se puede utilizar el criterio de Weiz y Prater^[52] donde el cual se expresa para el citral, (debido a que el citral es el reactivo limitante y el H_2 en cierto intervalo de tiempo es el reactivo en exceso) mediante la siguiente ecuación:

$$C_{WP} = \frac{-R_{A(obs)}\rho_c R_p^2}{DeC_{AS}} \ll 1 \quad (2.14)$$

Tabla 2.1. Propiedades y parámetros para la evaluación del criterio de Weiz-Prater

	solvente	
	isopropanol	hexano
$R_{A(obs)}$ (mol/g _{cat} min)	6.6×10^{-4}	9.47×10^{-4}
ρ_c (g _{cat} /cm ³) ^a	0.35	0.35
R_p (cm) ^a	0.002	0.002
Dm_A (cm ² /s)	3.0×10^{-5}	7.4×10^{-5}
Dm_{H_2} (cm ² /s)	8.7×10^{-5}	1.76×10^{-4}
De_A (cm ² /s)	7.0×10^{-6}	1.8×10^{-5}
De_{H_2} (cm ² /s)	4.8×10^{-5}	9.8×10^{-5}

Tabla 2.2. Valores de evaluación del criterio de Weiz-Prater utilizando la Ecuación 2.14

	Criterio de Weiz-Prater	
	isopropanol	hexano
Citral	0.022	0.012
H ₂	0.0003	0.0002

De los resultados de la Tabla 2.2. se concluye que no existen resistencias internas a la transferencia de masa de la superficie del catalizador a los sitios activos para el citral y el H₂.

Para las resistencias a la transferencia de masa externas se utilizó el criterio de Mears propuesto por Satterfield ^[48] y que esta determinado por la siguiente ecuación:

$$C_M = \frac{-R_{A(obs)}\rho_C R_P}{C_b k_C} < \frac{0.15}{n} \quad (2.15)$$

El coeficiente de transferencia de masa se determinó por medio de una correlación obtenida para un reactor de tanque agitado con partículas catalíticas^[2], y esta dada por las siguientes ecuaciones y restricciones.

$$Sh = 2 + 0.52 Re^{0.52} Sc^{1/3} \quad (2.16)$$

$$Re = \frac{\bar{\varepsilon}^{-1/3} dp^{4/3}}{\nu} \quad (2.17)$$

$$\bar{\varepsilon} = N^3 N_p d_A^2 \quad (2.18)$$

$$10^{-3} < Re < 10^3 \quad (2.19)$$

$$Sh = \frac{k_C dp}{Dm} \quad (2.20)$$

Todas las propiedades del fluido fueron determinadas por medio de modelos de contribución de grupos obtenidos en Propiedades de Líquidos y Gases de Prausnitz^[53].

Parámetros calculados:

$$Sc = 48$$

$$Re = 4.398$$

$$Sh = 6$$

$$k_c = 0.16 \text{ cm/s}$$

En este caso el resultado es $C_M = 5 \times 10^{-4}$ y este nos permite despreciar las resistencias externas a la resistencia de masa del seno del fluido a la superficie catalítica, a las condiciones a las que se operó el reactor.

2.5.2 Estudio de la solubilidad de hidrógeno en isopropanol y hexano.

Cuando se utilizan distintos solventes, en las reacciones de hidrogenación catalítica heterogénea, es importante el conocimiento de la concentración de hidrógeno presente en la fase líquida, y su disponibilidad para llevar a cabo la reacción para cada solvente, dado que la naturaleza del solvente y la solubilidad del hidrógeno juega un papel importante en la transferencia de masa y en la cinética de reacción.

Se calculo el equilibrio liquido-vapor utilizando el simulador comercial Aspen Plus y de esta manera fue posible conocer la concentración de H_2 en el equilibrio liquido-vapor en el sistema H_2 -solvente (isopropanol, hexano) a las condiciones a las que se operó el reactor. Para realizar la simulación se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson ^[54] con corrección de los parámetros para H_2 .

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2.21)$$

Donde a y b son los parámetros utilizados para mezclas y están determinadas por las siguientes expresiones:

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2.22)$$

$$b = 0.0778 \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (5.23)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5.24)$$

Utilizando las siguientes reglas de mezclado:

$$a_m = \sum_{j=1}^{\zeta} \sum_{i=1}^{\zeta} y_i y_j a_{ij} \quad (2.25)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{\zeta} y_i b_i \quad (2.26)$$

Donde

a_{ij} y b_i = son los parámetros para el componente puro i

ζ = Número de componentes

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ij} \quad (2.27)$$

Para calcular el factor de compresibilidad $Z = PV/RT$ siendo Z :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.28)$$

$$A = \frac{a_m P}{RT} \text{ y } B = \frac{b_m P}{RT} \quad (2.29)$$

Ahora se determina el volumen de reacción y se determinan las moles del solvente líquido, las moles de hidrógeno en la fase gas y las moles de hidrógeno en la fase líquida. Para los dos solventes utilizados se determinó que existe aproximadamente solo un 1.6% de pérdida por evaporación del solvente. Con respecto al hidrógeno, se determinó que las moles disueltas en el solvente son inferiores con relación a las moles de citral en el medio de reacción, pero debido a el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, en la fase líquida se encuentra una cantidad de moles constante que está determinada por la

solubilidad del gas en el solvente, y por lo tanto, en la fase gas están presentes las moles necesarias para compensar las moles consumidas por reacción en la fase líquida.

En la siguiente Figura 2.5.1. se presentan los resultados obtenidos de la simulación para la solubilidad del hidrógeno en hexano y en isopropanol variando la presión de operación.

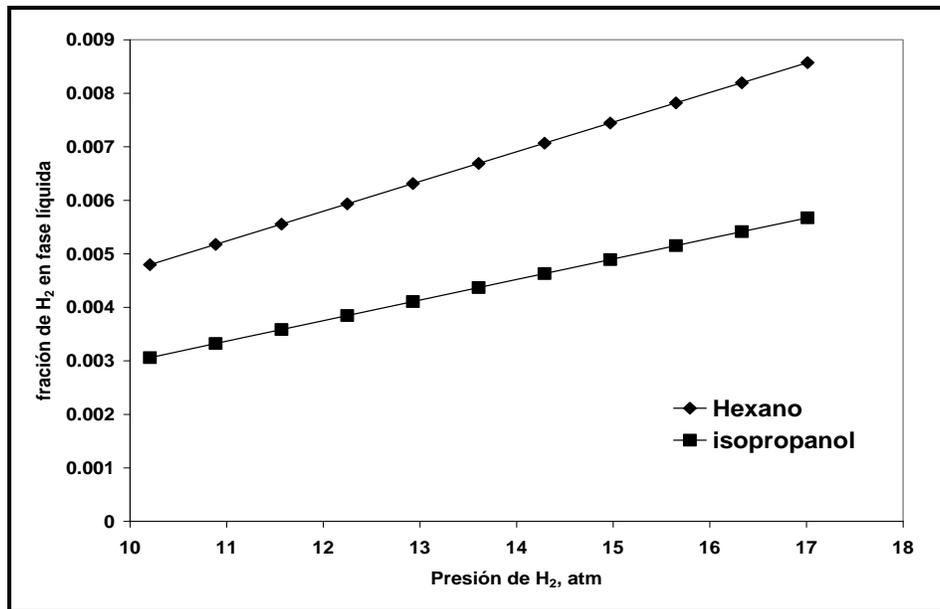


Figura 2.5.1 Solubilidad de H₂ en hexano e isopropanol a diferentes presiones y temperatura constante de 100°C.

Se puede observar de la figura 2.5.1 que a las condiciones a las que se operó el reactor de hidrogenación en fase líquida de citral, el hidrógeno es más soluble en hexano que en isopropanol.

CAPITULO 3

3. Resultados y discusión de la caracterización de soportes y catalizadores

3.1 Fisorción de nitrógeno

En la siguiente tabla se resumen los resultados de la determinación del área superficial por el método BET, el diámetro promedio de poro y el volumen total de poro de los soportes y catalizadores utilizados en la hidrogenación de citral, llevados a cabo en un equipo Autosorb1 Quantachrom con N₂ como adsorbato a 77 K.

Tabla 3.1.1 Resultados de fisorción de nitrógeno para los catalizadores y soportes utilizados en la hidrogenación de citral.

Catalizador ó soporte	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Soporte SG7	687	59	0.95
TiO ₂ -SG	74	85	0.12
PtSn/Al ₂ O ₃ -SG	120	166	0.50
PtSn/Al ₂ O ₃ -MEP	425	56	1.55

En las Figuras 3.1.1-3.1.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción, así como la distribución de tamaño de poro para los diferentes soportes o catalizadores empleados.

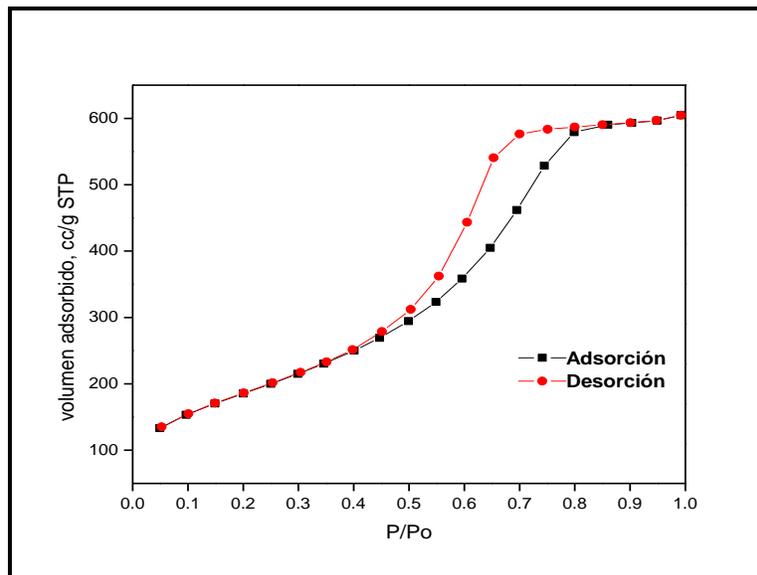


Figura 3.1.1 Isotermas adsorción-desorción para la muestra SG7 sin calcinar.

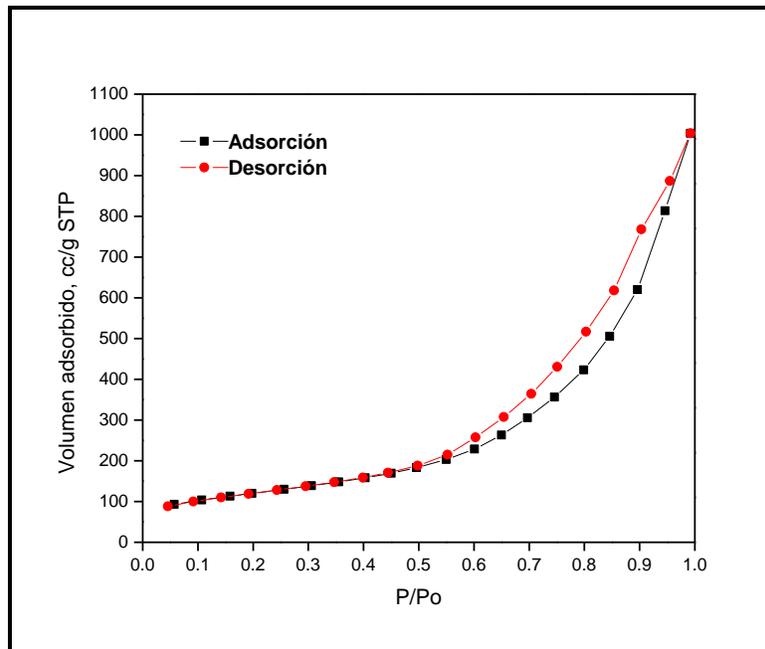


Figura 3.1.2 Isoterma adsorción-desorción para la muestra PtSn/Al₂O₃-MEP calcinada a 773 K en flujo de aire.

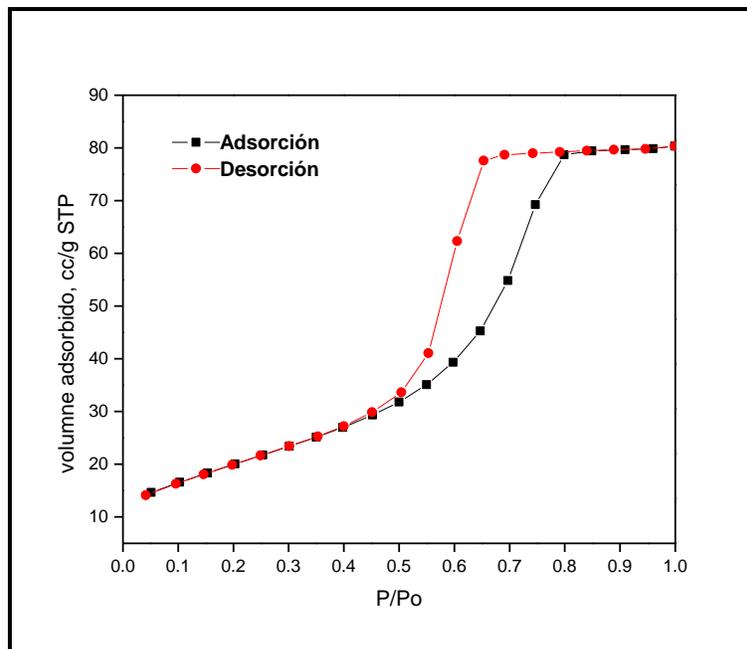


Figura 3.1.3 Isoterma adsorción-desorción para la muestra TiO₂ calcinada a 773 K en flujo de aire.

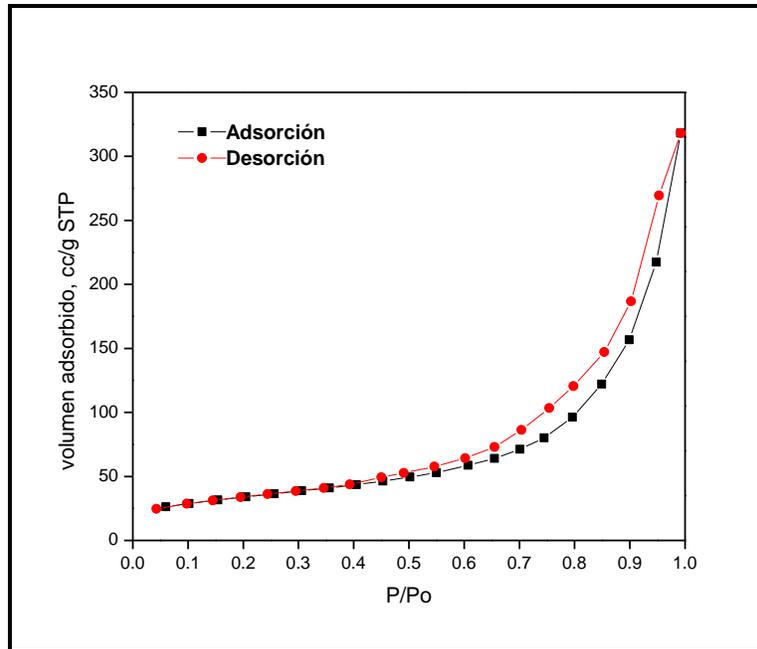


Figura 3.1.4 Isoterma adsorción-desorción para la muestra PtSn/Al₂O₃-SG un solo paso calcinada a 773 K en flujo de aire.

Los soportes SG7 y TiO₂-SG y los catalizadores PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP presentan una isoterma tipo IV que son característicos de materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer^[48]. Los materiales SG7, PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP muestran una histéresis tipo A que es atribuida a poros cilíndricos abiertos por ambos extremos. Para el soporte de TiO₂-SG se presenta una histéresis tipo H2 que se atribuye a poros con forma de cuello de botella, donde la condensación se lleva a cabo con facilidad, pero la evaporación desde el cuerpo del poro no puede ocurrir por que la entrada del poro permanece llena^[48]. Como se observa en las Figuras 3.1.3 y 3.1.4 para catalizadores soportados en alúmina, las isotermas son muy similares pero el volumen adsorbido para PtSn/Al₂O₃-MEP es mayor y por ende este material presenta una mayor área superficial. Los resultados de área superficial para Al₂O₃-MEP corresponden a lo reportado en la literatura^[42] y son característicos de materiales sintetizados por este método.

En la Figura 3.1.5 se presenta la distribución de tamaño de poro para los diferentes catalizadores utilizados en donde se utilizó el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para su determinación. En estos resultados se aprecia el volumen de poro acumulado y se pueden comparar con los resultados presentados por el volumen de poro en la saturación, siendo característico de los materiales de SG7 y TiO₂-SG, contrario a los catalizadores de PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP en donde se muestra una distribución de diámetro de poro bimodal entre el limite de mesoporos y macroporos. Estas diferencias son atribuidas a la naturaleza de los materiales y a la restricción del método BJH.

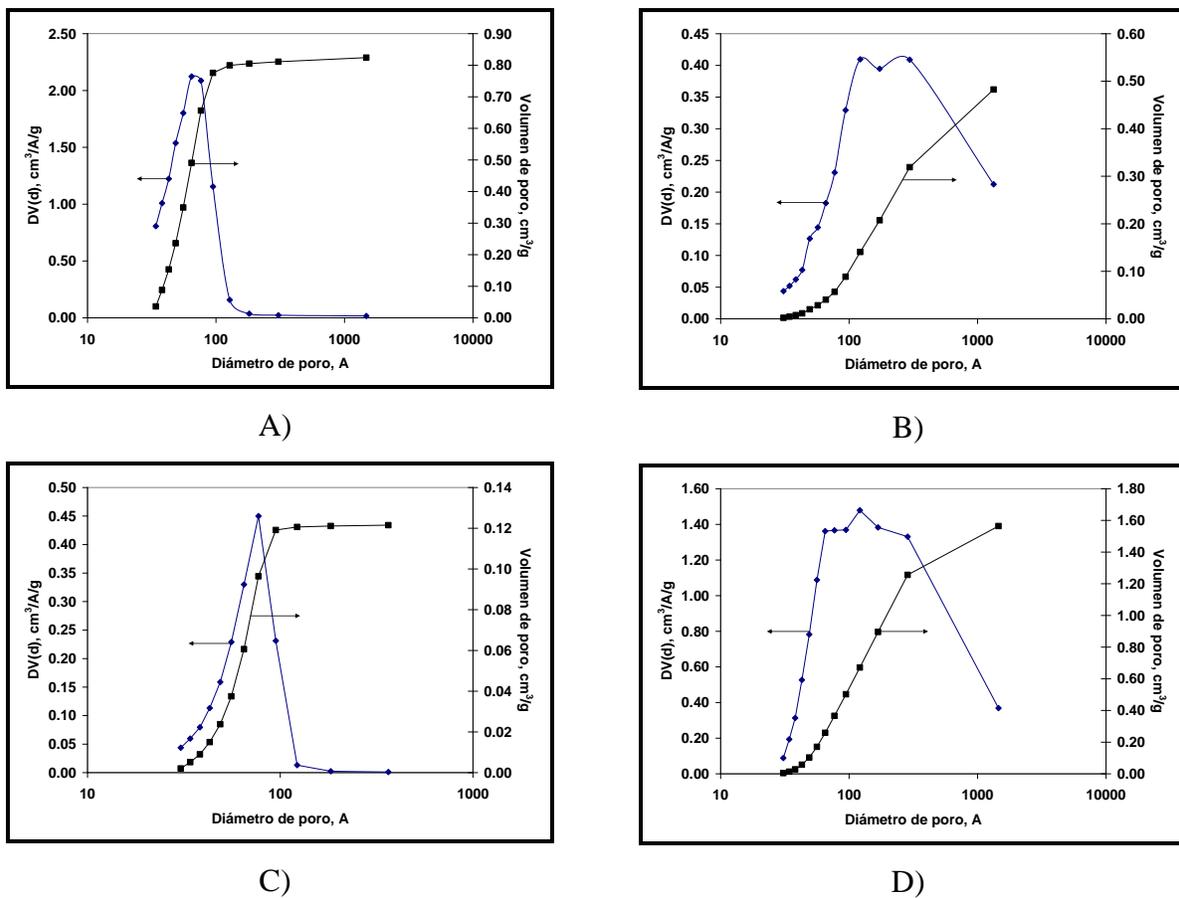


Figura 3.1.5 Distribución de diámetro y tamaño de poro (método BJH) para los diferentes materiales: A) SG7 sin tratamiento previo, B) PtSn/Al₂O₃-SG calcinado a 500°C, C) TiO₂-SG calcinado a 500°C y D) PtSn/Al₂O₃-MEP calcinado a 500°C.

3.2 Quimisorción de hidrógeno

Los resultados de quimisorción son mostrados en la siguiente Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1 Quimisorción de H₂ sobre catalizadores de Pt y PtSn a 300 K.

Catalizador	H ₂ adsorbido (μmol/g _{cat})			%D	S _M (m ² /g _{cat})	Ø _{part} (nm)
	(H ₂) _{total}	(H ₂) _{Rev}	(H ₂) _{Irrev}			
Pt/SG7	45.2	32.6	12.6	24	0.061	3.10
PtSn0.5/SG7	37.3	21.1	16.2	31	0.078	2.41
PtSn1.0/SG7	52.0	39.1	12.9	25	0.062	3.04
PtSn1.5/SG7	33.9	21.8	12.1	23	0.058	3.22
PtSn/Al ₂ O ₃ MEP	50.0	30.0	20.0	39	0.096	1.96

Los resultados de dispersión para el catalizador monometálico de Pt/SG7 presentados en este trabajo están en acuerdo a los presentados en la literatura^[49,55-59] y así se puede confirmar que el número sitios activos determinados experimentalmente por quimisorción, para los materiales utilizados en este trabajo, están dentro del orden a lo reportado en la literatura..

Existe diferencia en la capacidad de adsorción fuerte o quimisorbida de H₂ entre los catalizadores de Pt y PtSn. De la literatura^[56,60] se sabe que la dispersión de la fase activa soportada aumenta con la adición de promotores como Sn y otros metales. Este hecho se puede observar en los resultados de Pt/SG7 y PtSn0.5/SG7, donde la dispersión aumenta con la adición de Sn como promotor y este comportamiento puede ser explicado sugiriendo una modificación de las características estructurales de las partículas metálicas conduciendo a una mayor cantidad de átomos de Pt expuestos^[61]. Conforme aumenta la relación de Pt/Sn el valor de la dispersión disminuye, pero esto no radica en la aglomeración o sinterizado de partículas de Pt superficiales sino en la capacidad de adsorción de H₂ de las partículas de Pt, ya que estas comienzan a ser decoradas o cubiertas por partículas de Sn, así disminuyendo el número de moléculas de H₂ adsorbidas irreversiblemente^[18,19]. Obviamente se sigue estableciendo la misma relación de H/Pt = 1, puesto que no se cuenta con una estequiometría para catalizadores bimetálicos como este sistema, esto afecta los

resultados de dispersión y tamaño de partícula para los catalizadores de PtSn, ya que podría existir una estequiometría diferente entre H₂ y Pt por la adición de estaño, pero el dato relevante es el número de sitios activos específicos y como se ven afectados por la adición y aumento de la cantidad de Sn.

Para el catalizador de Pt/SG7, el valor del tamaño de partícula es interesante desde el punto de vista de actividad catalítica y selectividad, pero el análisis de resultados se puede observar en el capítulo 4. Vannice^[4] presenta un valor de dispersión de $H_{tot}/Pt = 0.45$ para un catalizador de 1.44% Pt/SiO₂ utilizando un precursor de H₂PtCl₆ hexahidratado empleando el método de impregnación húmeda para el depósito de la fase activa en un soporte de SiO₂ de área superficial de 220 m²/g, en su caso utilizando el número de moles totales de H₂ adsorbidos para determinar la dispersión. En el presente trabajo se utilizó la cantidad de hidrógeno adsorbido irreversible o quimisorbido para obtener los datos de dispersión, considerando que es más significativo utilizar el número de sitios activos para la determinación de la dispersión. Los valores obtenidos son de $(H_2)_{irrev}/Pt = 0.24$ de dispersión en silica gel de 600 m²/g utilizando el mismo precursor y la misma técnica de impregnación. Por lo tanto concluimos que el área superficial específica del soporte SG7 le otorga una mayor dispersión a los catalizadores de Pt y por ende estos resultados se ven reflejados en la actividad catalítica.

En el caso del catalizador sintetizado por el método de microemulsión PtSn/Al₂O₃-MEP, la dispersión es mayor a los catalizadores de Pt y PtSn soportados en silica gel. La naturaleza del soporte y el método de preparación en este caso tienen una influencia importante en la dispersión. Boutonnet en su trabajo de revisión del 2004^[41] presenta las ventajas que existen al utilizar el método de preparación por microemulsión para catalizadores heterogéneos, entre las cuales están el control del tamaño de partícula y la dispersión metálica, siendo estas dos propiedades de los materiales controlada por la composición de sus constituyentes. Por otro lado, la interacción entre la fase metálica y el soporte tienen influencia en la dispersión y esto es observado comúnmente en soportes como alúmina y titanía^[40].

CAPITULO 4

4. Análisis de resultados de la hidrogenación de citral

4.1 Actividad catalítica

En este capítulo se abordará el análisis de la conversión de citral y selectividad de productos con respecto al tiempo de reacción, a las condiciones de reacción que se mencionan en la sección 2.4, utilizando hexano e isopropanol como solventes.

La selectividad porcentual se definió como la concentración del componente i entre la suma de concentración de todos los productos:

$$\%S = \frac{C_i}{\sum_{\text{productos}} C_i} \times 100$$

Existen dos tipos de selectividad reportados en este trabajo: a) *la selectividad máxima*, que representa el valor máximo de producción de cierto componente en un tiempo específico y b) *la selectividad residual*, que representa el valor de producción de cierto componente al final de la reacción.

Se puede apreciar también la influencia del tipo de metal activo, la adición de estaño, la naturaleza del solvente y el tipo de soporte en la selectividad hacia los alcoholes insaturados. En las tablas se observa la conversión de citral, las selectividades porcentuales, la tasa de hidrogenación inicial y la frecuencia de recambio inicial (TOF₀, *turnover frequency* por sus siglas en inglés).

Para un análisis ordenado con respecto a qué tipo de sustitución de hidrógeno se está llevando a cabo, en las diferentes rutas de hidrogenación de citral y posteriores hidrogenaciones de productos se muestra el esquema de hidrogenación de citral en la Figura 4.1.1, indicando la ruta de hidrogenación a un costado de la flecha.

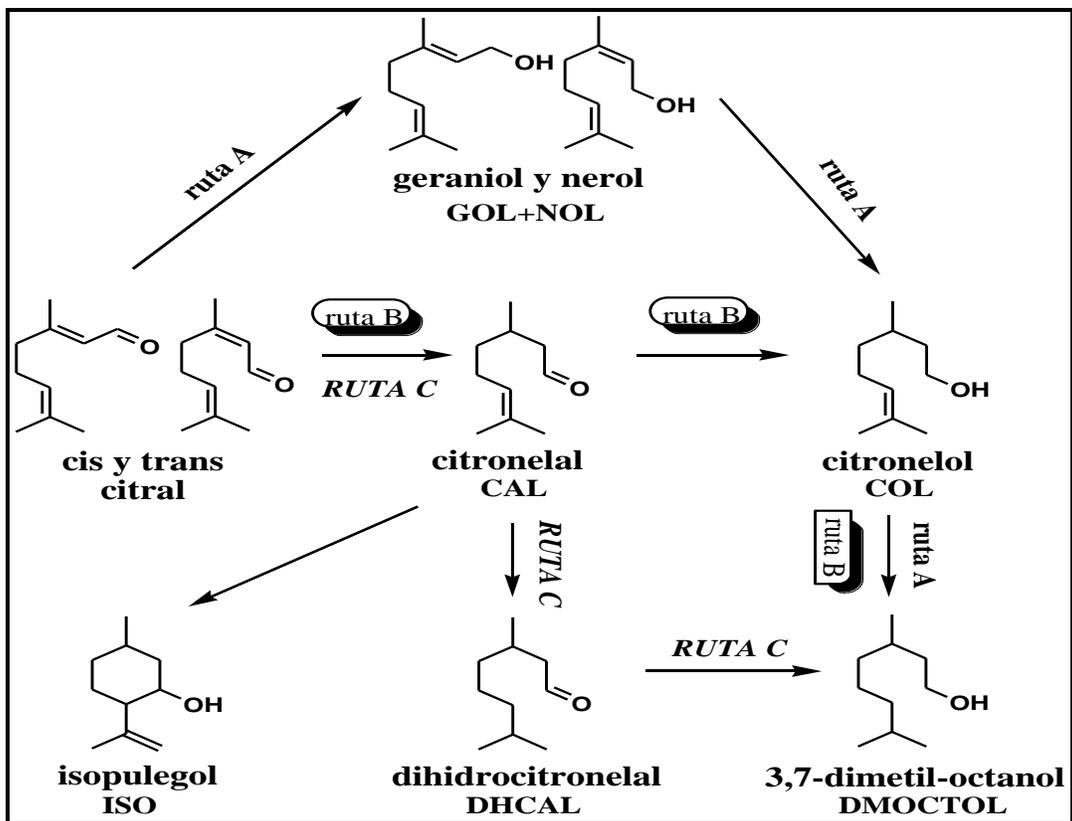


Figura 4.1.1 Esquema (trayectoria) de reacción de la hidrogenación de citral^[10a].

4.1.1 Evaluación catalítica de catalizadores monometálicos Pt/SG7, Pt/TiO₂ y Ni/SG7

Para evaluar la influencia del tipo de metal activo, en la actividad catalítica y la distribución de productos para la hidrogenación de citral, fueron probados los catalizadores de Pt/SG7, Pt/TiO₂ y Ni/SG7 a 373 K y en hexano como solvente. Las propiedades catalíticas para los catalizadores monometálicos se resumen en las Tablas 4.1.1a y 4.1.1b. La conversión de citral está reportada al instante en el que alcanza el 100%. Para el catalizador de Ni/SG7, la conversión de citral fue alcanzada en 45 minutos, mientras que el catalizador de Pt/SG7 alcanzó la misma conversión en 60 minutos, sin embargo, con el catalizador de Pt/TiO₂ la conversión de citral no se llevó al 100% y después de 350 minutos solo alcanzó una conversión de 60%.

Tabla 4.1.1a Resultados de actividad catalítica en hidrogenación de citral con catalizadores monometálicos a 1.4 MPa y T = 373 K.

Catalizador	% x_A /tiempo (min) ⁺	R_{A0} ($\mu\text{mol/gcat}^*\text{min}$)	TOF ₀ (seg^{-1})
Pt/SG7	100/60	947	1.25
Pt/TiO ₂ -SG	60/350	18	0
Ni/SG7	100/45	1589	0

⁺Conversión de citral y tiempo en el que alcanza dicha conversión.

Tabla 4.1.1b Resultados de selectividad de productos en hidrogenación de citral con catalizadores de monometálicos a 1.4 MPa y T=373 K.

catalizador	% S ⁺				
	CAL	COL	GOL+NOL	DMOCTOL	DHCAL
Pt/SG7	0	0	0	43	57
Pt/TiO ₂ -SG	54	31	0	15	0
Ni/SG7	0	80	0	20	0

⁺ Selectividad de productos al tiempo final de reacción (selectividad residual).

Con respecto a la distribución de productos, en los primeros instantes de la reacción, con el catalizador Pt/SG7 se produjo citronelal en gran medida con 78% de selectividad máxima, para después sufrir una hidrogenación consecutiva y producir dihidroci tronelal (DHCAL) siguiendo una *ruta C*, como lo indica la Figura 4.1.1. Conforme avanzó la reacción en el tiempo (ver Figura 4.1.2), el citral aumentó su conversión y el citronelal se consumió casi por completo; la producción de dihidroci tronelal tuvo un máximo de 84% para después sufrir una hidrogenación consecutiva y producir el alcohol saturado 3,7-dimetiloctanol (DMOCTOL); además, se puede observar que en esta etapa de la reacción, el proceso de hidrogenar el enlace C=O de DHCAL se lleva a cabo muy lentamente con relación a la velocidad de hidrogenación del enlace olefínico C=C de CAL.

También se puede apreciar de la Figura 4.1.2 que no existe la presencia de productos de reacción del solvente con el catalizador o la presencia de impurezas (delta careno, mirceno, pineno), y lo anterior se puede apreciar mejor en el apéndice B, donde se reportan los resultados obtenidos del análisis cromatográfico utilizando un GC-MS con un detector multiplicador de electrones.

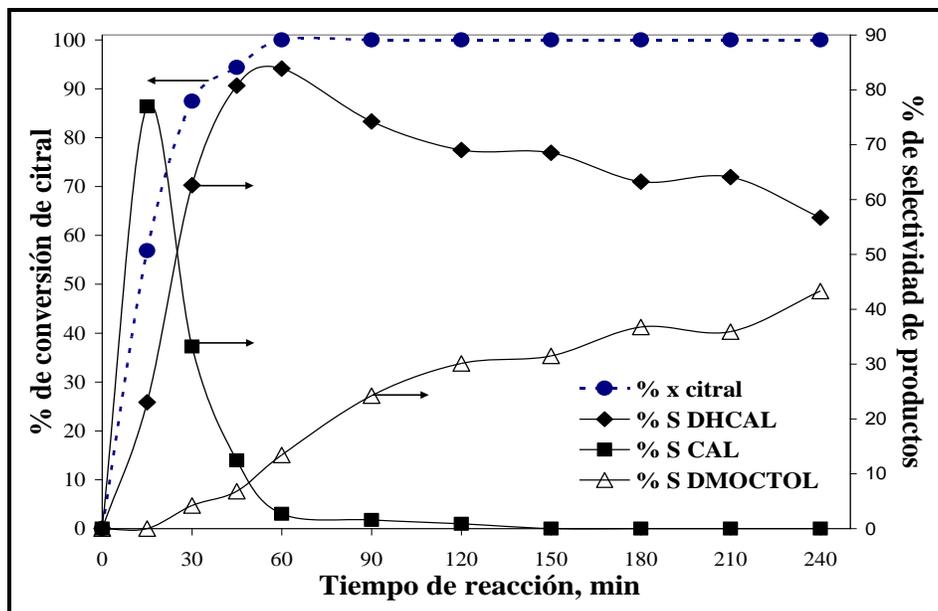


Figura 4.1.2 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de Pt/SG7. Wcat = 0.5 g., Concentración de citral en hexano = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

De la Figura 4.1.3 se observa que con el catalizador de Pt/TiO₂-SG existe un aumento en la selectividad de cada producto de la *ruta B* (CAL, COL y DMOCTOL) a conversiones menores al 50%, y este valor es bajo en conversión comparado con la conversión obtenida con el catalizador de Pt/SG7 en el mismo tiempo de reacción. Como se puede observar de los resultados para el catalizador Pt/SG7, la tasa de consumo de citronelal por cualquier ruta aumenta una vez consumido el citral en su totalidad, por lo tanto, existen solo dos componentes susceptibles de ser hidrogenados, CAL y DHCAL, y como consecuencia existe una menor competencia de sitios activos y la reacción se lleva hasta el compuesto totalmente saturado (DMOCTOL) con alta selectividad. En el caso de Pt/TiO₂-SG, la baja tasa de hidrogenación de citral restringió el consumo de citronelal y de los productos de la hidrogenación sucesiva de intermediarios, ya que como se observa de la figura 4.1.3, cuando la conversión de citral permanece constante, posiblemente debido a una menor adsorción de H₂ por decorado de partículas de Pt con especies TiO_x, la selectividad de productos permanece constante en el mismo intervalo donde la conversión no varía.

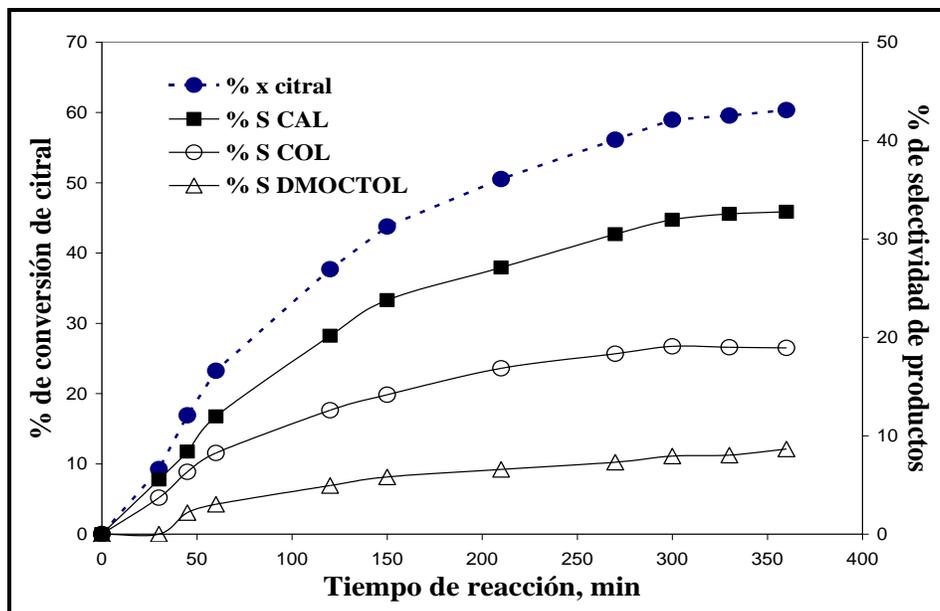


Figura 4.1.3 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de Pt/TiO₂-SG. Wcat = 1 gr., Concentración de citral en hexano = 0.05 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

En el catalizador de Ni/SG7, Figura 4.1.4, la distribución de productos cambió con respecto al catalizador de Pt, ya que existe una **ruta B** para producir CAL (80% de selectividad máxima) como componente mayoritario en los primeros instantes de la reacción. Posteriormente se llevaron a cabo hidrogenaciones consecutivas, el CAL fue hidrogenado para producir COL (86% de selectividad máxima) y sucesivamente el producto totalmente hidrogenado DMOCTOL (19% de selectividad residual). El tiempo de consumo de citronelal fue mayor y la hidrogenación consecutiva de citronelal se llevó a cabo en el grupo carbonilo para la producción de citronelol. La selectividad de COL no fue constante con el tiempo, ya que se llevó a cabo una hidrogenación consecutiva para producir DMOCTOL. En este caso se atenuó la producción de DMOCTOL proveniente de citronelol.

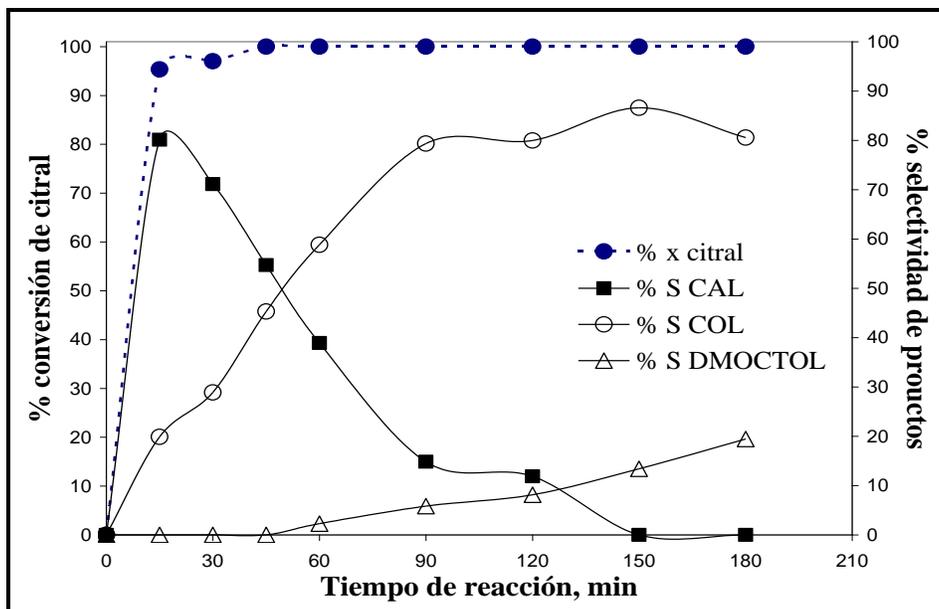


Figura 4.1.4 Conversión de citral y selectividad de productos vs. tiempo para catalizadores de Ni/SG7. Wcat = 0.5 g., Concentración de citral en hexano = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

De lo establecido anteriormente, es claro que la selectividad depende del tipo de catalizador y del tiempo de reacción, ya que una vez alcanzada la conversión total de citral, la selectividad de productos se ve modificada llevándose a cabo reacciones consecutivas, como en el caso de Pt y Ni soportados en SG7, logrando selectividades moderadas del compuesto totalmente hidrogenado 3,7 dimetil-octanol (DMOCTOL).

4.1.2 Efecto de la adición de Sn como promotor al catalizador Pt/SG7

En la Figura 4.1.5 se observa el efecto de la adición de Sn sobre la conversión de citral a 373 K y en solvente hexano. Las relaciones atómicas de Pt/Sn fueron de 0.5, 1.0 y 1.5 y la conversión de citral está reportada a los 15 y 30 minutos de reacción. A los 15 minutos se obtuvo una conversión de 57% para el catalizador monometálico; conforme se agrega Sn se observa un aumento en la conversión pasando por un máximo de 80% cuando la relación de Pt/Sn es de 0.5, y teniendo un valor mínimo de 21% para la relación Pt/Sn de 1.5. La misma tendencia se observa a los 30 minutos de reacción.

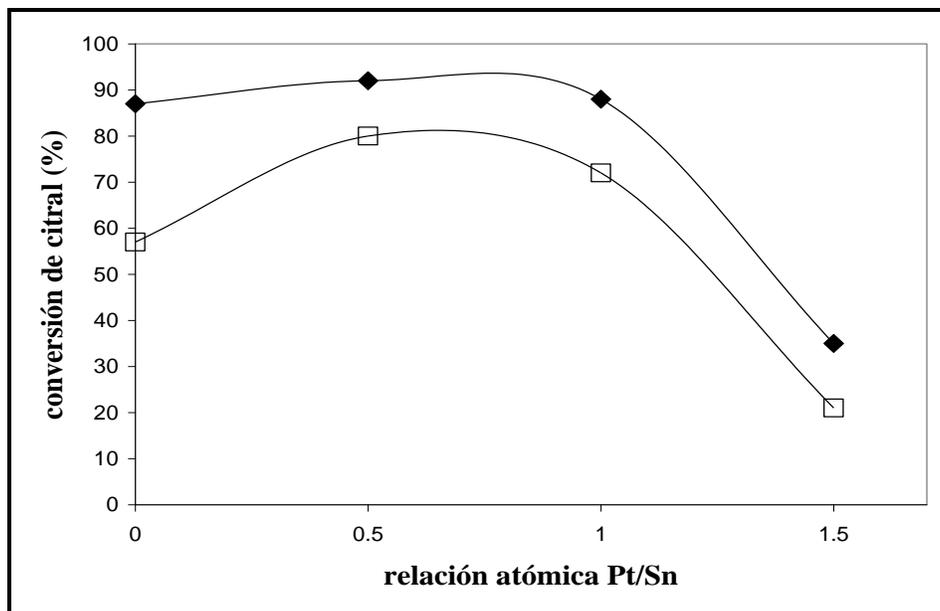


Figura 4.1.5 Efecto de la adición de Sn a Pt/SG7 sobre la conversión de citral a diferente tiempo de reacción: □ 15 min; ◆ 30 min.

En la Tabla 4.1.2a se observa el tiempo en que se alcanza la conversión total de citral, exhibiéndose la misma tendencia cuando los resultados se reportan a los 15 minutos de reacción. Para el catalizador monometálico se alcanza la conversión a los 60 minutos, siendo más rápida la conversión de 100% de citral en el catalizador con relación Pt/Sn igual a 0.5, mientras que se exhibe el mayor tiempo de conversión total en la relación Pt/Sn de 1.5. En este caso, para el catalizador Pt/SG7 y PtSn1.0/SG7 la conversión se alcanza en el mismo tiempo.

Tabla 4.1.2a. Resultados de actividad catalítica en hidrogenación de citral con catalizadores de Pt y PtSn/SG7.

Catalizador	x_A /tiempo (min)*	R_{A0} ($\mu\text{mol/gcat}\cdot\text{min}$)	TOF ₀ (seg^{-1})
Pt/SG7	100/60	947	1.25
PtSn0.5/SG7	100/45	1345	1.38
PtSn1.0/SG7	100/60	1210	1.56
PtSn1.5/SG7	100/330	348	0.48

* conversión de citral y tiempo en que alcanza el 100% de conversión.

En la Tabla 4.1.2a se reporta la velocidad de hidrogenación inicial y se observa una tendencia similar a la de conversión, pasando por un máximo cuando la relación Pt/Sn = 0.5. La actividad específica no presenta la misma tendencia a la de conversión, ya que el TOF_0 sigue la tendencia $PtSn1.0 > PtSn0.5 > Pt$ y el TOF_0 disminuye claramente en la relación Pt/Sn=1.5 con respecto a los anteriores.

Tomando como base al catalizador monometálico se observa que la adición de estaño modifica las rutas de hidrogenación de citral (ver Figura 4.1.1). Como anteriormente se discutió, al llevar a cabo la hidrogenación de citral con catalizador de Pt/SG7 en hexano, la reacción sigue la *ruta C*. Sin embargo, la adición de Sn como promotor modifica la trayectoria de reacción y los resultados experimentales muestran que la trayectoria cambia hacia las *rutas A* y *B* en cualquier relación de Pt/Sn. En las figuras 4.1.7 a 4.1.9 se observa la selectividad de productos para los catalizadores PtSn soportados en SG7. En la Tabla 4.1.2b se resumen los resultados de selectividad de productos al final de la reacción (*selectividad residual*).

En la Figura 4.1.6, que corresponde al catalizador PtSn0.5/SG7, se observa un consumo total de GOL+NOL a 150 minutos de reacción mientras que el CAL se consume a los 60 minutos, ambos para dar paso a la formación de COL. Sin embargo, con los catalizadores de PtSn1.0/SG7 y PtSn1.5/SG7 (Figura 4.1.7 y 4.1.8) el consumo de GOL+NOL para formar COL es más lento. Por otro lado, en los catalizadores de PtSn1.0/SG7 y PtSn1.5/SG7 hay una formación de isopulegol, que es producto de reacción de ciclización-isomerización de citronelal, aumentando de 4% a 14% para la relación Pt/Sn de 1.0 y 1.5 respectivamente. Además existe una producción de mentol de 10% de *selectividad residual*, producto de la hidrogenación de isopulegol, cuando se utilizó el catalizador de PtSn1.5/SG7.

La formación del alcohol saturado DMOCTOL está presente en la serie de catalizadores de Pt y PtSn, aunque disminuye su producción conforme se adiciona Sn como promotor.

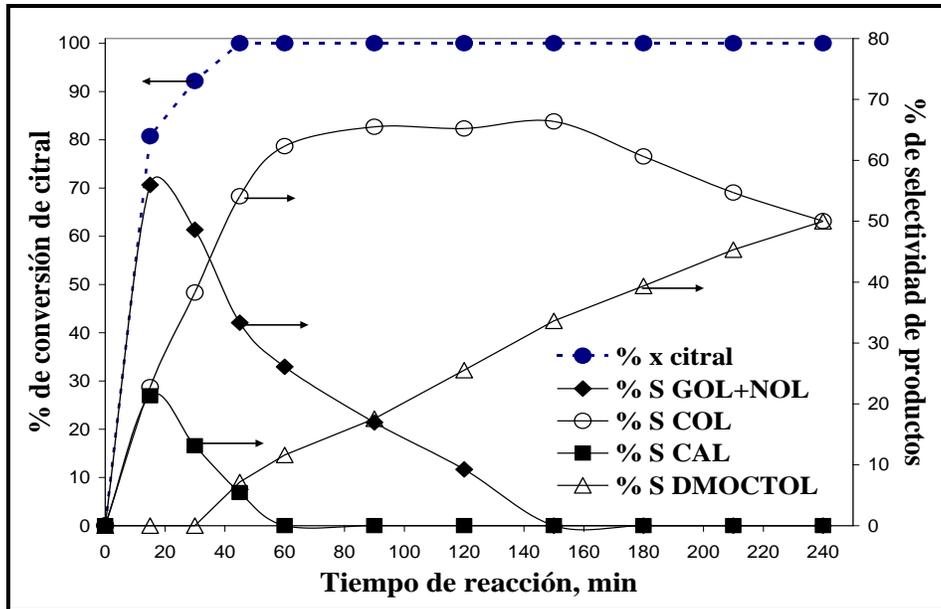


Figura 4.1.6 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn0.5/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en hexano = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

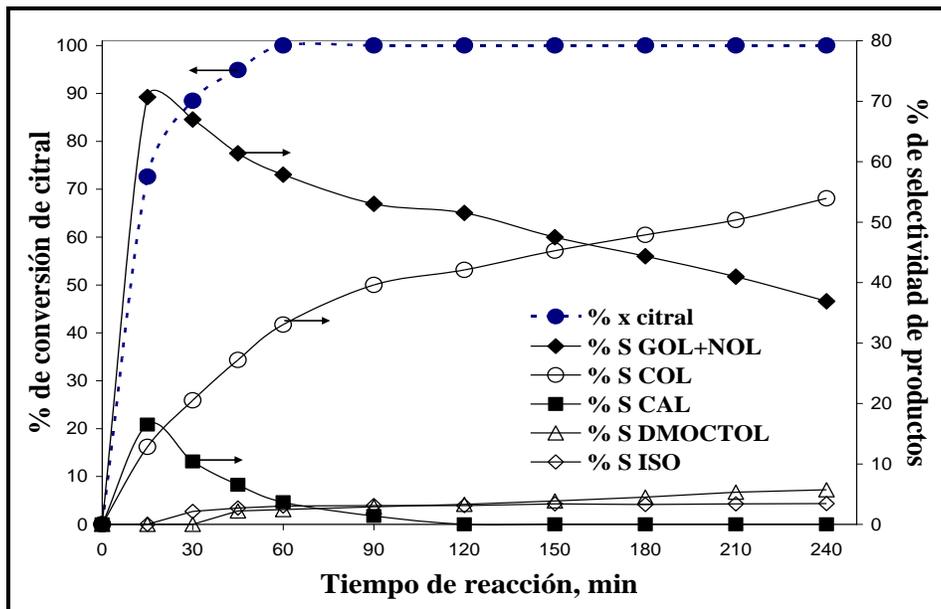


Figura 4.1.7 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn1.0/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en hexano = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

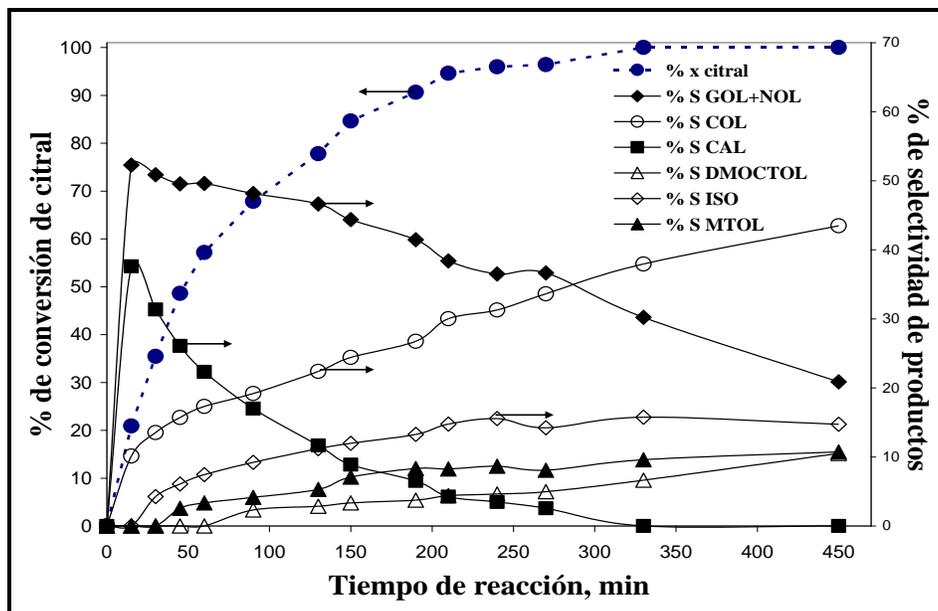


Figura 4.1.8 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn1.5/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en hexano = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

Tabla 4.1.2b. Resultados de selectividad de productos en hidrogenación de citral con catalizadores de PtSn soportados en SG7 utilizando hexano como solvente.

catalizador	% S ⁺						
	CAL	COL	GOL+NOL	DMOCTOL	DHCAL	ISO	MTOL
PtSn0.5/SG7	0	50	0	50	0	0	0
PtSn1.0/SG7	0	55	37	6	0	4	0
PtSn1.5/SG7	0	43.5	21	0	0	12	5.5

⁺ Selectividad de productos al tiempo final de reacción (selectividad residual).

En la Figura 4.1.9 a, b y c se puede observar el efecto de la adición de Sn en la selectividad de los alcoholes insaturados geraniol+nerol, citronelol y citronelal. Como se determinó en la sección anterior, el uso del catalizador de Pt/SG7 en la hidrogenación de citral no promovió la formación de los alcoholes insaturados mencionados. Cuando se agrega Sn como promotor, la formación de GOL-NOL y COL es importante, presentándose una *selectividad máxima* de GOL-NOL de 70% en el catalizador PtSn1.0/SG7 y disminuyendo a 52% cuando aumenta la relación de Pt/Sn a 1.5. En el caso de citronelol, la *selectividad residual* mayor se presenta en la relación de Pt/Sn = 0.5 con 66%, disminuyendo conforme aumenta la cantidad de Sn hasta un valor de 43% para la relación de 1.5 (Figura 4.1.6b).

Con respecto a la *selectividad residual* de GOL+NOL, el catalizador de PtSn0.5/SG7 presenta una selectividad de 0% debido a que se llevó a cabo una hidrogenación consecutiva de la mezcla de geraniol y nerol. En los catalizadores PtSn1.0/SG7 y PtSn1.5/SG7 la *selectividad residual* es de 37% y 21% respectivamente. Esto indica que a lo largo de la reacción también existe una hidrogenación consecutiva de GOL y NOL pero en menor extensión para los catalizadores con relación Pt/Sn = 1.0 y 1.5.

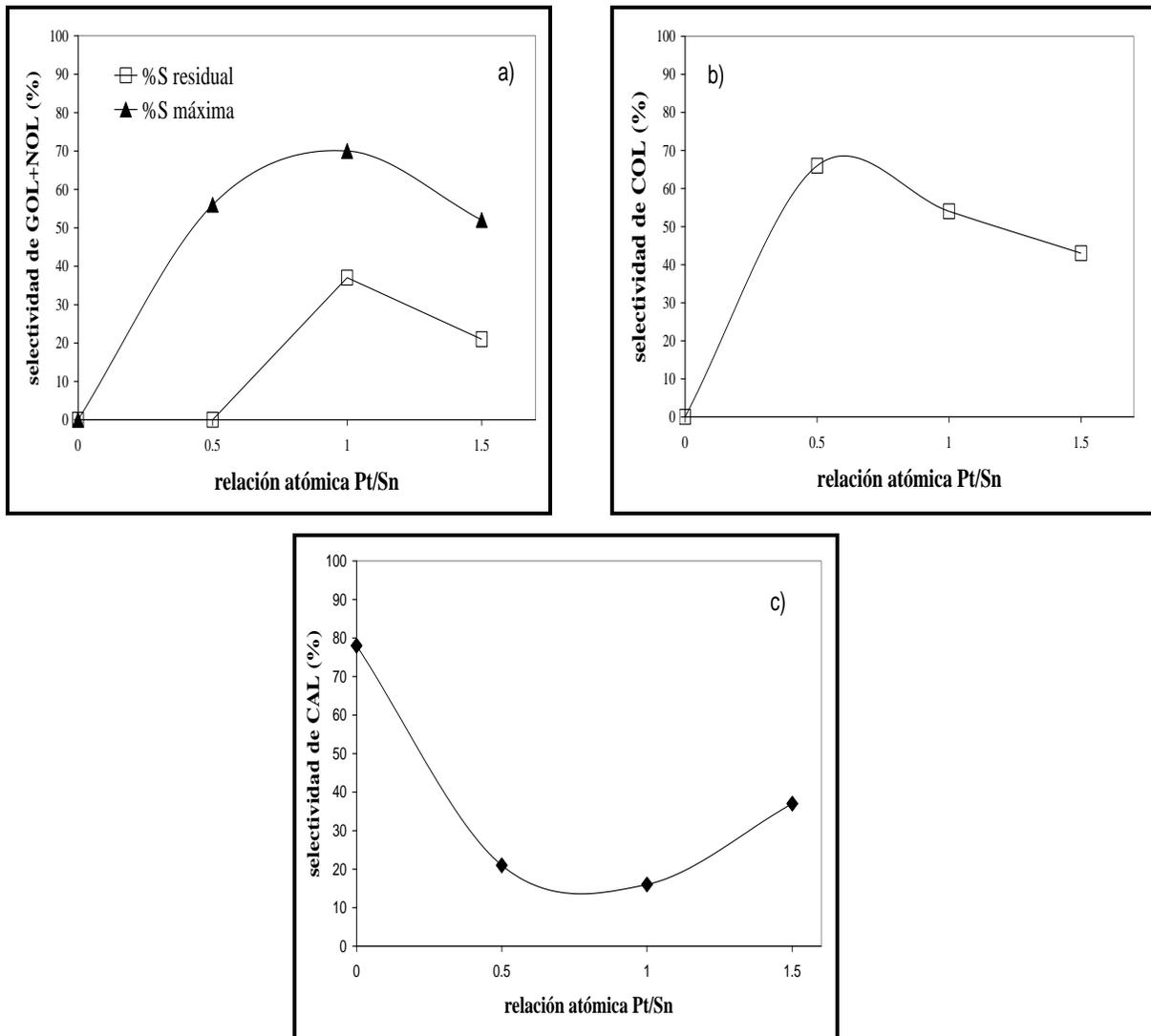


Figura 4.1.9 Efecto de la adición de Sn en la selectividad de a) selectividad máxima y residual de geraniol y nerol; b) selectividad residual de citronelol; c) selectividad máxima de citronelal.

Como se observa en la figura 4.1.9c, la más alta *selectividad máxima* de citronelal se alcanza con el catalizador de Pt/SG7. Conforme se adiciona Sn y se aumenta la cantidad de éste promotor, la *selectividad máxima* disminuye hasta alcanzar un mínimo con la relación Pt/Sn = 1.0 para después aumentar en la relación Pt/Sn = 1.5 con una selectividad de 40%. En el caso de la *selectividad residual* de citronelal (ver Tabla 4.1.2b), en las tres relaciones de Pt/Sn se presenta un consumo total para dar paso a hidrogenaciones consecutivas por las *rutas A y B* y producir citronelol y sucesivamente el alcohol saturado.

4.1.3 Efecto del solvente en catalizadores de Pt y PtSn soportados en SG7

En la Figura 4.1.10 se observa el efecto del solvente sobre la conversión de citral cuando se utilizaron los catalizadores de Pt y PtSn (relación Pt/Sn = 0.5, 1.0, 1.5) soportados en silica gel. La figura 4.1.10 muestra la conversión de citral en los diferentes catalizadores a los 15 y 30 minutos de reacción en hexano e isopropanol como solvente. En la serie se observa una disminución en la conversión, cuando se utiliza isopropanol con respecto al hexano en los primeros instantes de reacción. El efecto del solvente es más pronunciado en el caso de los catalizadores PtSn0.5/SG7 y PtSn1.0/SG7 a los 15 minutos de reacción, ya que para el catalizador con relación Pt/Sn=0.5, la conversión disminuye de 80% en hexano a 51% en isopropanol; y en la relación Pt/Sn=1.0 la conversión disminuye de 72% en hexano a 27% en isopropanol.

En la Tabla 4.1.3a se muestra el tiempo en el cual la conversión de citral es de 100% y se observa que también se puede obtener una tendencia similar a la presentada en la Figura 4.1.10, solo que cuando se utiliza hexano como solvente en el catalizador de PtSn1.5/SG7, la conversión total de citral se alcanza en 330 minutos; y cuando se utiliza isopropanol se alcanza una conversión de 64% a 240 minutos de reacción.

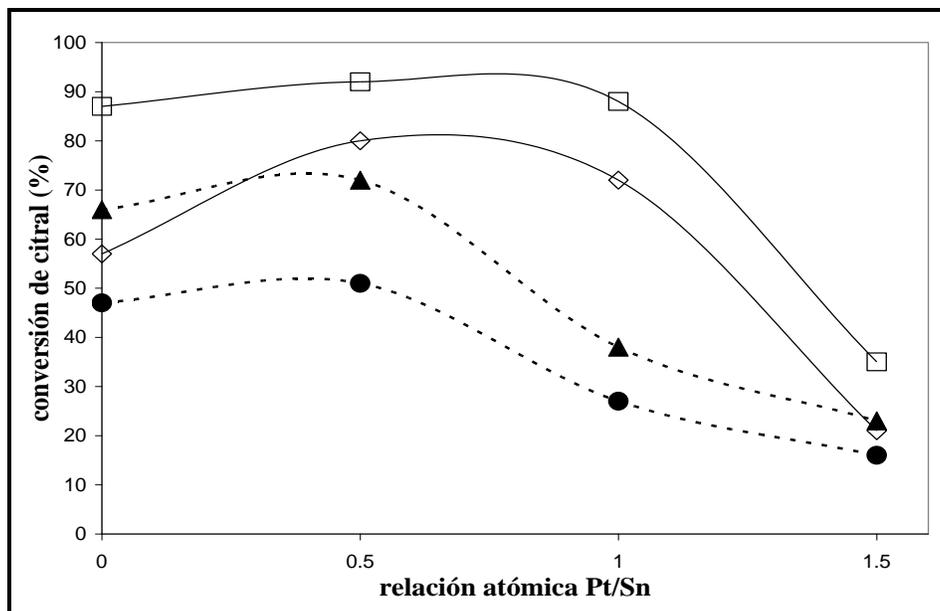


Figura 4.1.10 Efecto del solvente sobre la conversión en catalizadores de Pt y PtSn soportados en SG7 a diferente tiempo de reacción: ◇ 15 min en hexano, □ 30 min en hexano, ● 15 min en isopropanol, ▲ 30 min en isopropanol.

Tabla 4.1.3a. Resultados de actividad catalítica en hidrogenación de citral con catalizadores de Pt y PtSn soportados en SG7.

Catalizador	Solvente	% x_A /tiempo(min)*	R_{A0} ($\mu\text{mol/gcat}\cdot\text{min}$)	TOF_0 (seg^{-1})
Pt/SG7	hexano	100/60	947	1.25
	isopropanol	100/120	787	1.04
PtSn0.5/SG7	hexano	100/45	1346	1.38
	isopropanol	100/90	849	0.87
PtSn1.0/SG7	hexano	100/60	1210	1.56
	isopropanol	100/240	455	0.59
PtSn1.5/SG7	hexano	100/330	348	0.48
	isopropanol	64/240	273	0.38

*conversión de citral y tiempo en el que alcanza dicha conversión.

La Tabla 4.3.1a muestra que la velocidad de hidrogenación inicial disminuye en cada catalizador cuando se utiliza isopropanol como solvente con respecto a lo que se observó con hexano. La misma tendencia se observa cuando aumenta la relación Pt/Sn en isopropanol. Con respecto a la actividad específica, el TOF_0 también disminuye cuando se emplea el solvente polar, mostrándose una regularidad con respecto al aumento en la cantidad de Sn, exhibiendo la siguiente tendencia $\text{Pt} > \text{PtSn0.5} > \text{PtSn1.0} > \text{PtSn1.5}$.

Tabla 4.1.3b. Resultados de selectividad de productos en hidrogenación de citral con catalizadores de PtSn/SG7.

catalizador	solvente	% S ⁺						
		CAL	COL	GOL+NOL	DMOCTOL	DHCAL	ISO	MTOL
Pt/SG7	hexano	0	0	0	43	57	0	0
	isopropanol	13	55	0	22	10	0	0
PtSn0.5/SG7	hexano	0	50	0	50	0	0	0
	isopropanol	0	43	57	0	0	0	0
PtSn1.0/SG7	hexano	0	55	37	6	0	4	0
	isopropanol	0	36	64	0	0	0	0
PtSn1.5/SG7	hexano	0	43.5	21	0	0	12	5.5
	isopropanol	23	17	60	0	0	0	0

⁺ Selectividad de productos al tiempo final de reacción (selectividad residual).

Con respecto a la selectividad, las *rutas B y C* son las que están presentes con el catalizador de Pt/SG7 cuando se utiliza isopropanol como solvente. En este caso la influencia del solvente se ve reflejada principalmente en la producción de citronelol, ya que se presenta una selectividad máxima de 55% con isopropanol; caso contrario al catalizador de Pt/SG7 en hexano, donde solo existe la presencia de la *ruta C* para producir CAL, DHCAL y DMOCTOL. Con respecto al citronelal (CAL), su consumo abatió por la presencia de un solvente polar, ya que después de 270 minutos de reacción todavía se encuentra presente con 13% de selectividad, ver Figura 4.1.11.

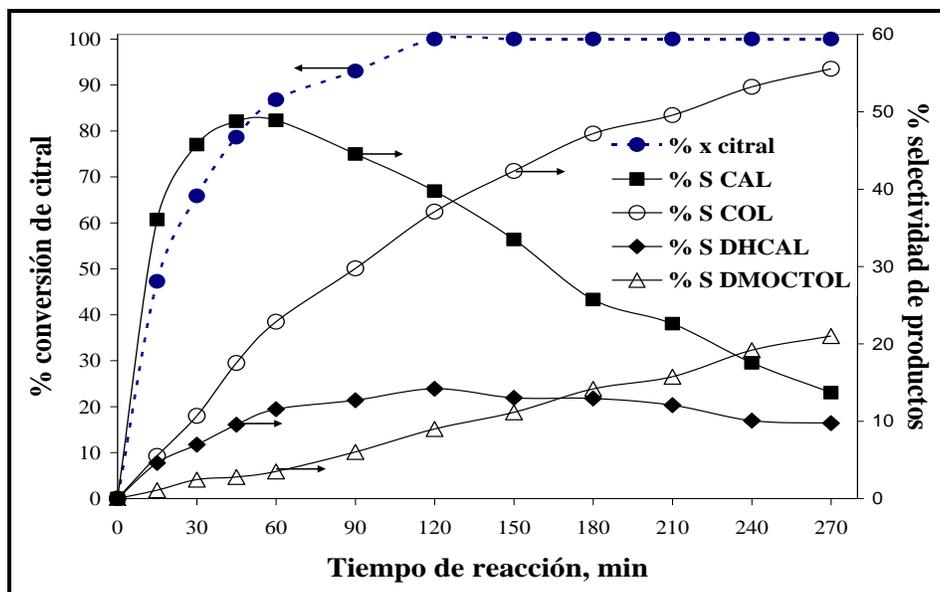


Figura 4.1.11 Conversión de citral y selectividad de productos vs. tiempo para catalizadores de Pt/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en isopropanol = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

En la Figura 4.1.12 se observa el efecto del solvente en la selectividad hacia la mezcla de geraniol y nerol para los catalizadores de Pt y PtSn. Como se puede observar de la información presentada en esta Figura, la selectividad máxima de la mezcla GOL+NOL se mantiene prácticamente constante en 65% cuando se utiliza isopropanol como solvente. La selectividad residual para la mezcla de GOL+NOL es de 57% con el catalizador PtSn0.5/SG7, mientras que la selectividad máxima y residual es la misma para los catalizadores con relación Pt/Sn de 1.0 y 1.5. La selectividad máxima y residual es diferente para la serie de catalizadores cuando se utiliza solvente hexano, siendo menor la selectividad residual debido a que existe una hidrogenación consecutiva de geraniol y nerol para producir citronelol por la *ruta A*.

Con respecto a la selectividad de citronelol, se observa en la Figura 4.1.13 que cuando se utiliza hexano como solvente, la selectividad se mantiene en el rango de 43% y 54% mientras que cuando se utiliza isopropanol, la selectividad disminuye conforme aumenta la cantidad de Sn, siendo máxima para el catalizador monometálico (55% de selectividad residual) y mínima para el catalizador de PtSn1.5/SG7 (17% sel. residual).

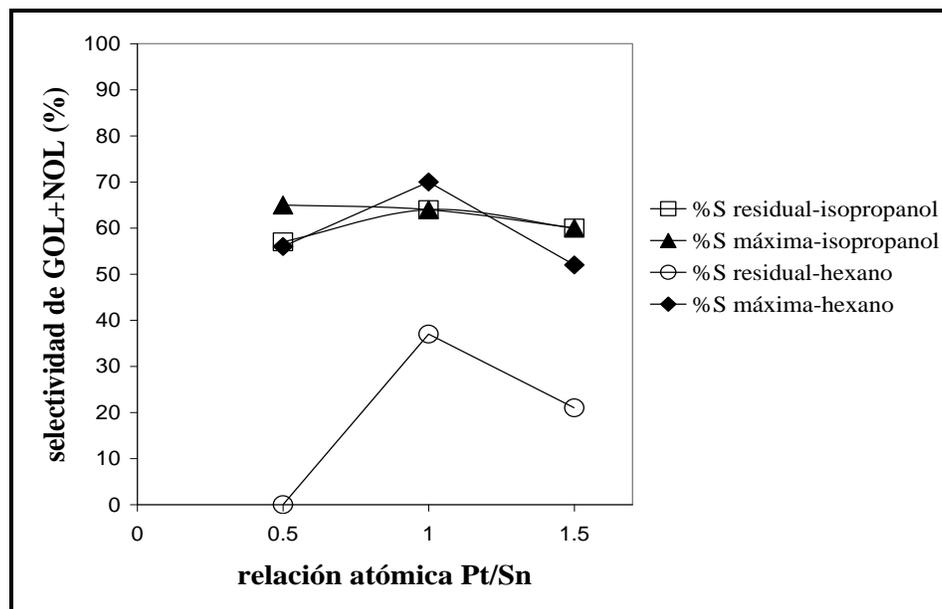


Figura 4.1.12 Efecto del solvente en la selectividad de geraniol y nerol para catalizadores de PtSn soportados en silica gel.

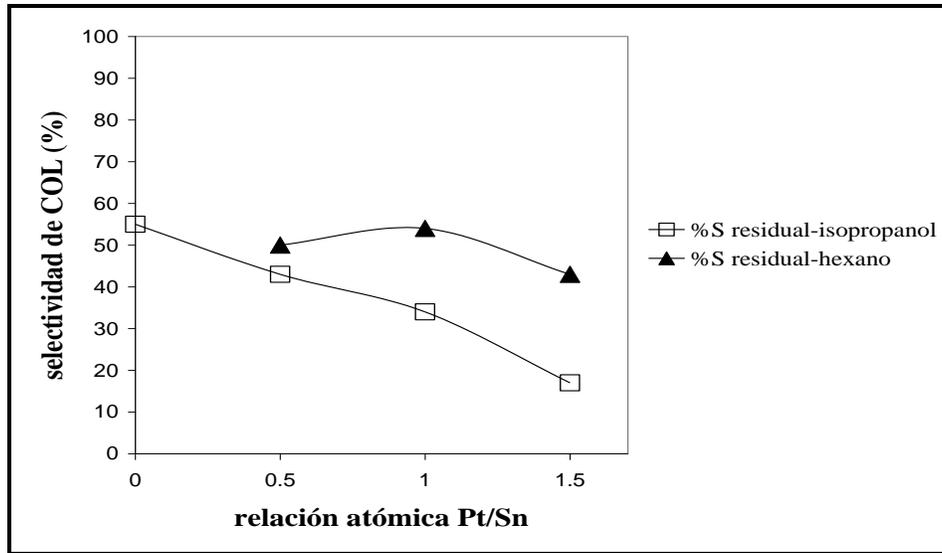


Figura 4.1.13 Efecto del solvente en la selectividad de citronelol para la serie de catalizadores Pt y PtSn soportados en silica gel.

En la Figura 4.1.14 se puede apreciar que la producción de CAL es más significativa en hexano como solvente que en isopropanol cuando se llevó a cabo la reacción con el catalizador de Pt/SG7. Además se aprecia que existe una disminución en la producción de citronelal cuando se utiliza un catalizador bimetalico, y se observa una mayor disminución en hexano comparado con isopropanol. En ambos solventes se observa una disminución en la selectividad de CAL del catalizador Pt/SG7 a PtSn0.5/SG7, para después aumentar con el catalizador de PtSn1.5.

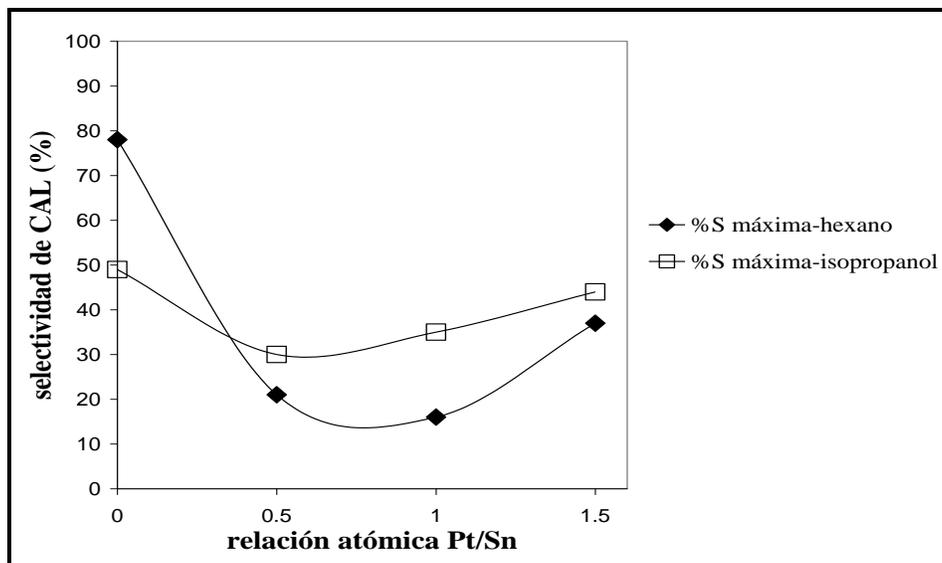


Figura 4.1.14 Efecto del solvente en la selectividad de citronelal para la serie de catalizadores de Pt y PtSn soportados en silica gel.

En las Figuras 4.1.15 a 4.1.17 se muestran los perfiles de selectividad para las reacciones llevadas a cabo con la serie de catalizadores bimetalicos en isopropanol como solvente. El isopropanol provoca un impedimento hacia la formación de productos de la *ruta C*, ya que como se observa de las Figuras ya mencionadas, solo están presentes la mezcla de geraniol y nerol, el citronelol y citronelal productos de las *rutas A y B*. El GOL+NOL en las diferentes relaciones Pt/Sn permanece casi constante con una selectividad de 65% \pm 5% de *selectividad máxima*, esto indica que utilizar isopropanol como solvente garantiza una producción estable de la mezcla de alcoholes insaturados. Con respecto al CAL, este se consume totalmente para producir COL, existiendo solo al final de la reacción la mezcla de GOL+NOL y COL, todos considerados alcoholes insaturados.

Por otro lado, no se llevaron a cabo reacciones del solvente con el reactivo y el catalizador para producir acetales (citral acetal, citronelal acetal, dihidrocitronelal acetal) a las condiciones a las que se condujo la hidrogenación de citral.

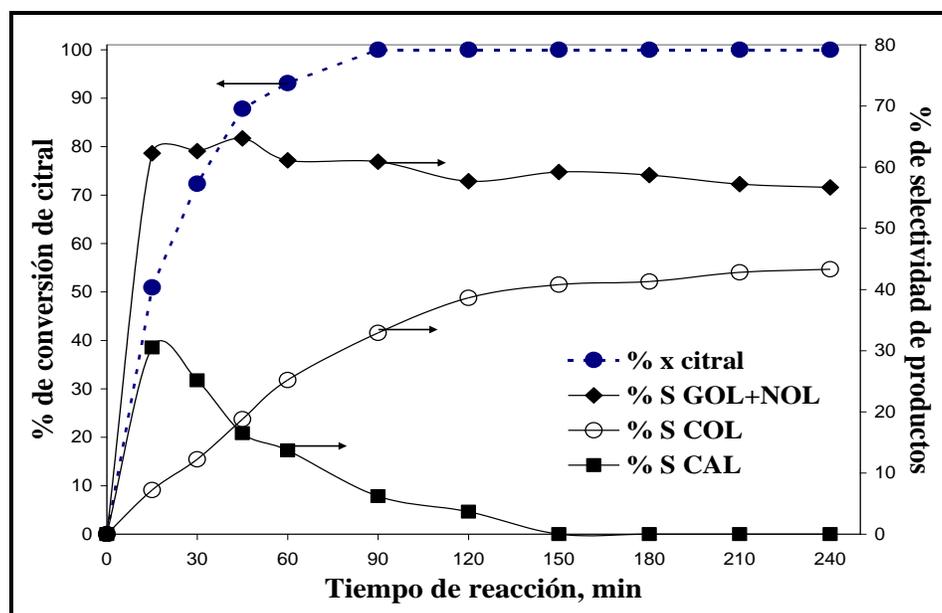
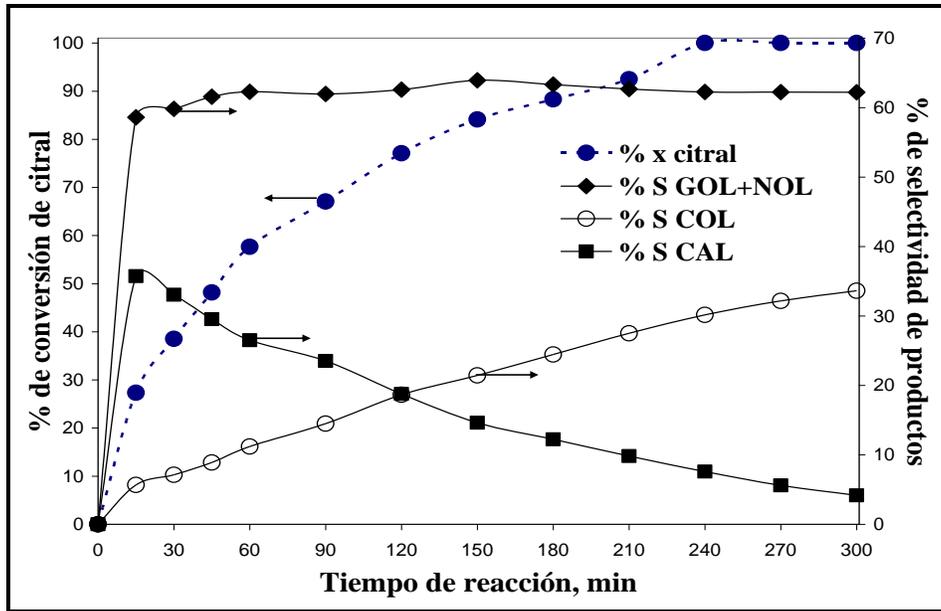


Figura 4.1.15 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn0.5/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en isopropanol = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.



Gráfica 4.1.16 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn1.0/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en isopropanol = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

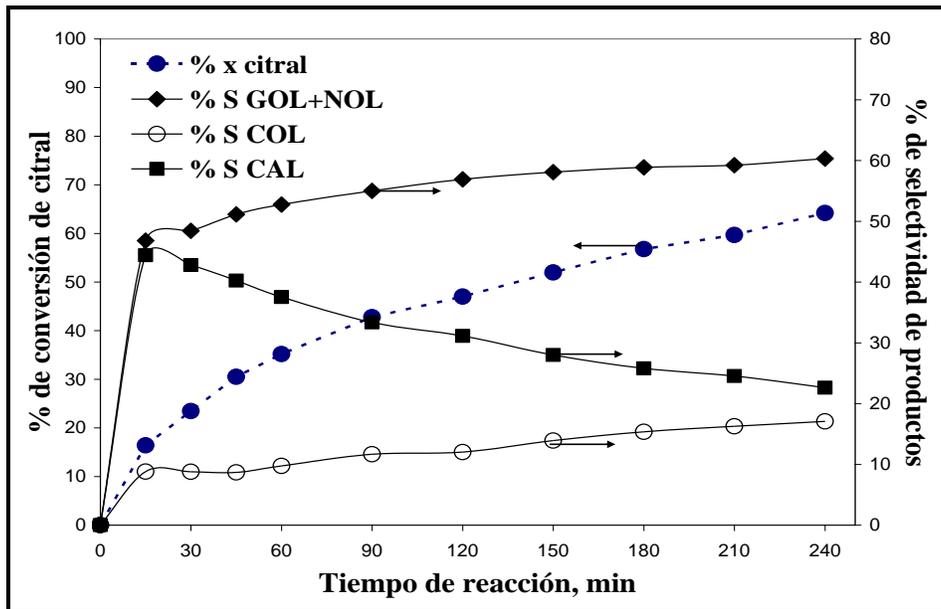


Figura 4.1.17 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn1.5/SG7. Wcat = 0.5 g, Concentración de citral en isopropanol = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

4.1.4 Efecto del soporte y el método de preparación en catalizadores de PtSn

En la Figura 4.1.18 se muestra la distribución de productos en la hidrogenación de citral con catalizador de PtSn/Al₂O₃-SG, catalizador bifuncional que ha sido probado en reacciones de reformación de *n*-heptano presentando muy buenos resultados en cuanto a abatimiento de desactivación por depositación de coque, aumento en la selectividad de tolueno y disminución en la producción de benceno y ligeros^[62]. Con respecto a materiales catalíticos, sintetizados por el método de microemulsión, se han reportado excelentes resultados de propiedades texturales y de actividad catalítica en la hidrogenación de crotonaldehído y benceno^[42].

Los resultados de conversión de citral, utilizando los catalizadores preparados por los métodos de sol-gel y microemulsión, se observan en la Tabla 4.1.4a. La conversión de citral a los 240 minutos de reacción alcanzó el 88% en el catalizador PtSn/Al₂O₃-SG, mientras que en el catalizador de PtSn/Al₂O₃-MEP la conversión total de citral se llevó a cabo en 180 minutos de reacción.

Tabla 4.1.4a Resultados de actividad catalítica en hidrogenación de citral con catalizadores de PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP utilizando isopropanol como solvente.

catalizador	% <i>x</i> / <i>tiempo</i> (min)*	R _{A0} (μmol/gcat*min)	TOF ₀ (seg ⁻¹)
PtSn/Al ₂ O ₃ SG	88/240	3	n.d.
PtSn/Al ₂ O ₃ MEP	100/180	679	0.57

*Conversión de citral y tiempo en el que alcanza dicha conversión.

Tabla 4.1.4b Resultados de selectividad de productos en hidrogenación de citral con catalizadores de PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP utilizando isopropanol como solvente.

catalizador	% S ⁺				
	CAL	COL	DHCAL	DMOCTOL	GOL+NOL
PtSn/Al ₂ O ₃ SG	25	43	5	7	20
PtSn/Al ₂ O ₃ MEP	0	53	0	9	38

⁺ Selectividad de productos al tiempo final de reacción (selectividad residual).

En la Tabla 4.1.4b se observa que la formación de COL es la que prevalece en ambos catalizadores al final de la reacción, existiendo una baja formación de GOL+NOL y

una considerable formación de productos no deseados como DHCAL para el catalizador de PtSn/Al₂O₃ y DMOCTOL para ambos catalizadores.

En la Figura 4.1.18 y 4.1.19 se muestra el perfil de selectividad de productos en la hidrogenación de citral con catalizadores de PtSn soportados en alúmina sol gel y microemulsión. La selectividad de la mezcla de geraniol y nerol se mantiene prácticamente constante en 20% con el catalizador PtSn/Al₂O₃-SG, mientras que la selectividad de citronelol alcanza una selectividad de 43%. La selectividad de citronelal alcanza 75% en los primeros instantes de la reacción para después disminuir hasta 25% a los 240 minutos. La formación de dihidroci-tonelal indica que se llevan a cabo las *rutas A, B y C*.

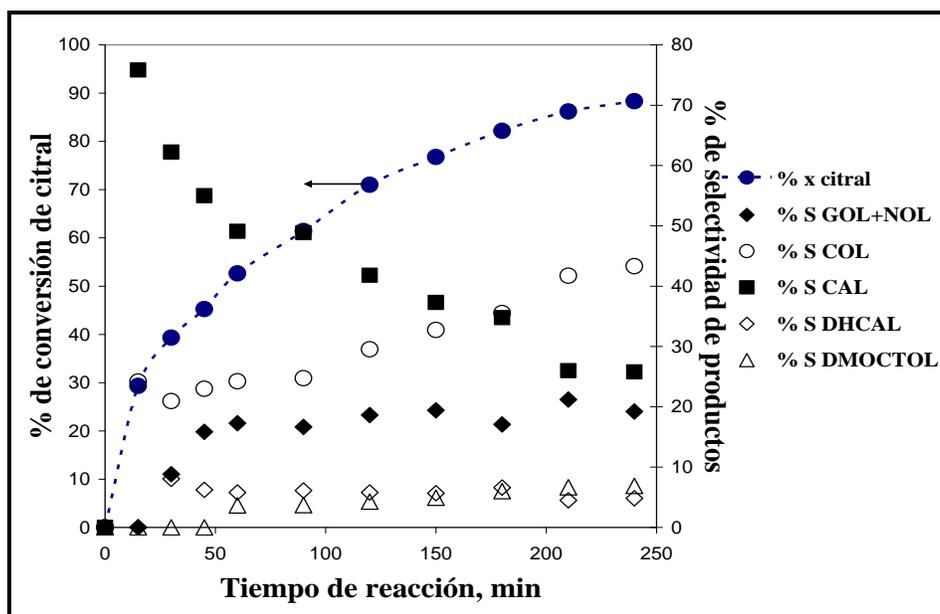


Figura 4.1.18 Conversión de citral y selectividad de productos en función del tiempo para catalizadores de PtSn/Al₂O₃-SG. W_{cat} = 1 gr., Concentración de citral en hexano = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

Los resultados de la hidrogenación de citral utilizando el catalizador sintetizado por el método de microemulsión se muestran en la Figura 4.1.19. Cuando se utilizó éste catalizador, las rutas de hidrogenación presentes son las *rutas A y B*. Con este catalizador se obtuvo 55% de selectividad máxima y 38% de selectividad residual hacia la mezcla de geraniol y nerol. Por otro lado se tuvo una selectividad máxima de 32% de citronelal que se consumió lentamente para producir citronelol con 55% de selectividad residual y como se

puede apreciar de la figura 4.1.19, el GOL y NOL disminuyeron para producir también el citronelol. Por otro lado, en este catalizador si se llevaron a cabo las rutas *A* y *B* completas ya que se obtuvo el alcohol completamente hidrogenado DMOCTOL.

Para los catalizadores de PtSn soportados en alúmina sintetizada por diferentes rutas no se presentaron reacciones no deseadas como la ciclización de citronelal o las reacciones de acetalización del solvente a pesar de que el carácter ácido de estos materiales pudieran conducir a dichas reacción.

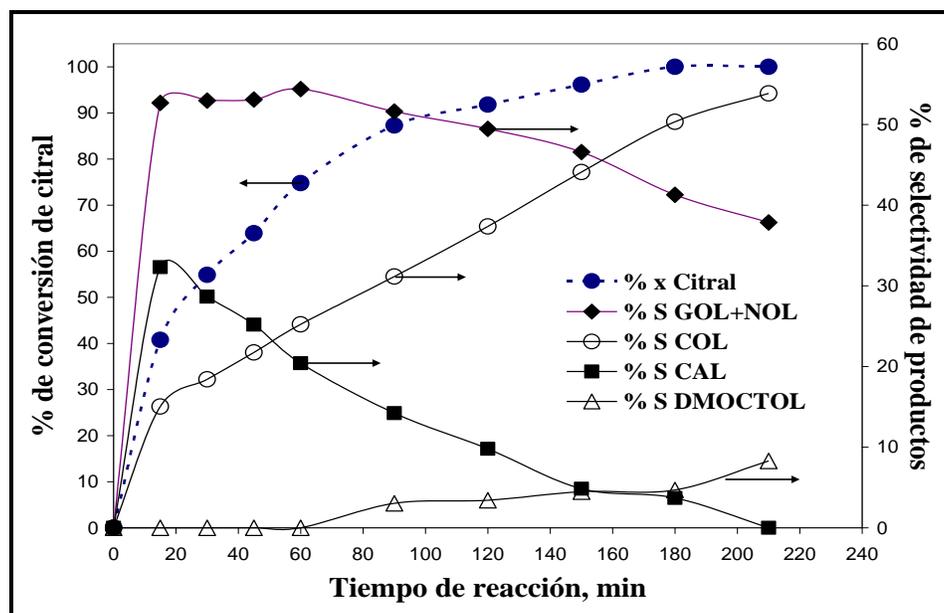
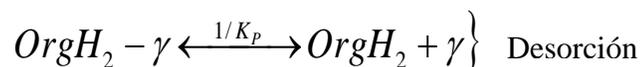
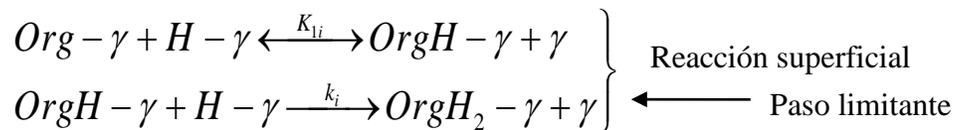
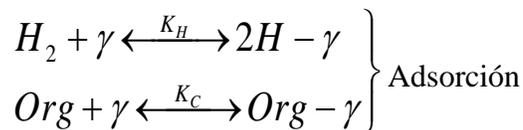


Figura 4.1.19 Conversión de citral y selectividad en función del tiempo para catalizadores de PtSn/Al₂O₃-MEP. W_{cat} = 1 gr., Concentración de citral en isopropanol = 0.1 M, Trxn = 373 K, Presión de H₂ = 1.4 MPa.

4.2 Estudio cinético y estimación de parámetros para la hidrogenación de citral

En la literatura existe escasa información acerca del mecanismo de reacción de la hidrogenación de citral. Algunos investigadores han propuesto mecanismos de reacción y modelos matemáticos dependiendo de las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción, de las rutas de hidrogenación y de otros factores como desactivación o limitaciones por transferencia de masa. Vannice y Singh^[4] propusieron un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood y mostraron, por medio de la prueba de Madon-Boudart y corroborado por los criterios de Weiz-Prater y Mers, que no existen limitaciones al transporte de masa ni envenenamiento del catalizador. En esta cinética se involucra adsorción disociativa de hidrógeno, adsorción competitiva entre el hidrógeno y la molécula orgánica y además la adición de un segundo átomo de hidrógeno en cada reactivo como etapa limitante. Los resultados experimentales observan una clara disminución de la actividad catalítica por desactivación y se le atribuye a la adsorción de CO producida por la descomposición del alcohol insaturado que ocurre alternadamente a la etapa de hidrogenación. De igual manera, se ha propuesto un mecanismo de reacción similar al utilizado por Vannice y Singh^[4], con sus simplificaciones y suposiciones como se muestra a continuación.



Donde Org es el reactivo orgánico en las diferentes etapas de hidrogenación, ya sea de la molécula de citral o de la hidrogenación consecutiva de los productos. Los términos γ , $Org-S$, $OrgH-S$, $OrgH_2-S$ y $H-S$ representan los sitios vacantes, el orgánico adsorbido, la especie orgánica parcialmente hidrogenada adsorbida, el producto adsorbido y el hidrógeno adsorbido, respectivamente.

En este caso no se propone un mecanismo de inhibición debido a la descarbonilación del alcohol insaturado para producir CO adsorbido, ya que experimentalmente no se observó una disminución de la actividad catalítica que pudiera ser atribuida a este efecto.

Asumiendo que la adsorción de los reactivos y la formación de las especies parcialmente hidrogenadas están en estado quasi-estacionario, se pueden obtener las siguientes expresiones son obtenidas para la adsorción superficial de hidrógeno, el orgánico y el estado parcialmente hidrogenado:

$$\Theta_H = K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \Theta_S \quad (4.1)$$

$$\Theta_{Org} = K_{Org} C_{Org} \Theta_S \quad (4.2)$$

$$\Theta_{OrgH} = K_{li} \Theta_{Org} \frac{\Theta_H}{\Theta_S} = K_{li} K_{Org} K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} C_{Org} \Theta_S \quad (4.3)$$

Donde K_i y C_i son la constante de equilibrio de adsorción y la concentración de la especie i , respectivamente, y K_{li} es la constante de equilibrio para la formación de la especie parcialmente hidrogenada. Si se asume que la adición del segundo átomo de H_2 es el paso limitante de la velocidad de reacción global, de donde la velocidad de reacción para la hidrogenación del componente i es:

$$r_i = LK_i K_{li} K_{Org} K_{H_2} P_{H_2} C_{Org} \Theta_S^2 = \alpha_i C_{Org} \Theta_S^2 \quad (4.4)$$

Donde al subíndice Org representa a la molécula orgánica en cada etapa y L es la concentración de sitios activos. Note que experimentalmente P_{H_2} se mantiene constante

durante toda la reacción, o mas bien, el cambio de la presión con respecto al tiempo se mantiene en cero, y por lo tanto es incluida en el término α en la ecuación 4.4.

Usando el balance de sitios:

$$\Theta_{ORG} + \Theta_{ORGH} + \Theta_H + \Theta_\gamma = 1 \quad (4.5)$$

Además haciendo la suposición de que Θ_H , Θ_{PSALD} y $\Theta_{UALC} \ll \Theta_{Citral}$, siendo los subíndices H, PSALD y UALC el hidrógeno, el aldehído parcialmente saturado y el alcohol insaturado, respectivamente, la siguiente expresión se obtiene para la cobertura superficial fraccional de sitios:

$$\Theta_{Citral} + \Theta_S = 1 \quad (4.6)$$

$$\Theta_S = \frac{1}{1 + K_{Citral} C_{Citral}} \quad (4.7)$$

Y la expresión para la velocidad de reacción resulta de la combinación de las ecuaciones 4.1-4.6:

$$r_i = \frac{k_i' K_{li} K_{Org} K_{H2} P_{H2} C_{Org}}{(1 + K_{Citral} C_{Citral})^2} \quad (4.8)$$

Las concentraciones utilizadas de citral en este trabajo son de 0.1 M y a lo largo de la reacción, la concentración de citral disminuye hasta consumirse totalmente, por lo tanto:

$$K_{citral} C_{citral} \ll 1$$

Y obtenemos una ecuación para la molécula orgánica de pseudo primer orden:

$$r_i = k_i C_{Org} \quad (4.9)$$

De los resultados experimentales se pueden observar diferentes rutas para la hidrogenación de citral dependiendo del catalizador y del tipo de solvente utilizado. La trayectoria de reacción para los componentes principales obtenidos en este trabajo se puede observar en la figura 4.2.1 en donde se incluyen las constantes cinéticas para cada componente.

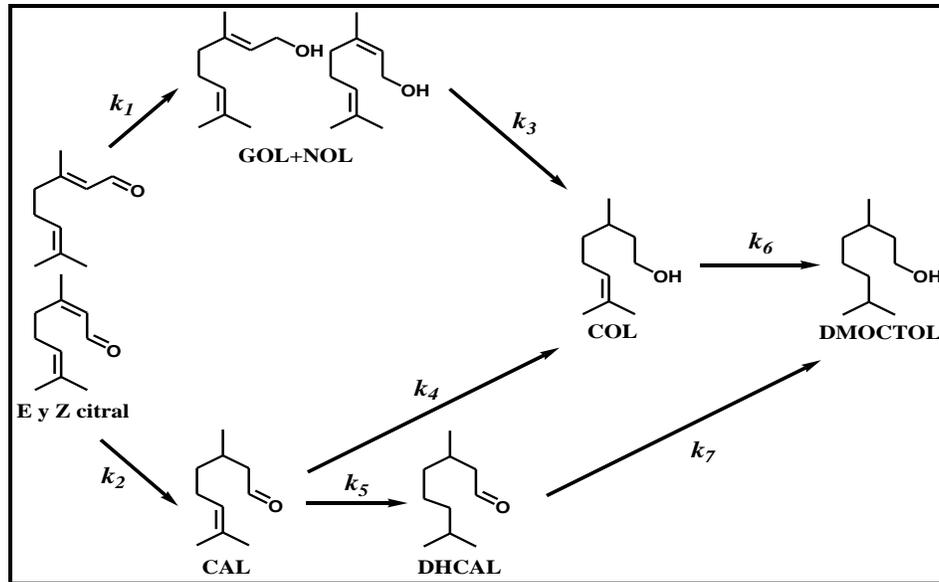


Figura 4.2.1 Red de hidrogenación de citral representativa de los productos y subproductos observados experimentalmente.

El balance de materia se establece con base a la trayectoria de reacción (ver Figura 4.2.1). Como ejemplo se muestra la reacción de hidrogenación de citral con un catalizador de Pt/SG7 utilizando 2-propanol como solvente.

$$\frac{dC_{\text{citral}}}{dt} = -r_2 \quad (4.9)$$

$$\frac{dC_{\text{CAL}}}{dt} = r_2 - r_4 - r_5 \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{\text{COL}}}{dt} = r_4 \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_{\text{DHCAL}}}{dt} = r_5 \quad (4.12)$$

De aquí se sustituyen las ecuaciones correspondientes a cada reactivo y producto según la ecuación 4.9.

$$\frac{dC_{\text{citral}}}{dt} = -k_2 C_{\text{citral}} \quad (4.13)$$

$$\frac{dC_{\text{CAL}}}{dt} = k_2 C_{\text{citral}} - k_4 C_{\text{CAL}} - k_5 C_{\text{CAL}} \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_{\text{COL}}}{dt} = k_4 C_{\text{CAL}} \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_{\text{DHCAL}}}{dt} = k_5 C_{\text{CAL}} \quad (4.16)$$

El balance de materia corresponde a un sistema de ecuaciones diferenciales sujetas a las condiciones iniciales de $C_{cital} = 0.1$ y $C_{Org} = 0$ para los demás reactivos y productos. La solución de las ecuaciones 4.13 a 4.16 se obtuvo numéricamente con las constantes cinéticas como parámetros ajustables. La estimación de parámetros cinéticos se llevó a cabo mediante el método Simplex-Levenberg-Marquart^[68] el cual minimiza la suma de residuos al cuadrado entre la concentración experimental y el estimado:

$$Q = \sum (C_i^{\text{exp}}(t) - C_i^{\text{calc}}(t))^2 \quad (4.17)$$

Las ecuaciones diferenciales ordinarias, que describen el balance de materia fue resuelto utilizando el algoritmo denominado GREG-10, el cual tiene una tolerancia de 10^{-6} . El ajuste óptimo del modelo matemático se muestra en las Figuras 4.2.1-4.2.7 y el valor de los parámetros estimados se muestra en las Tablas 4.2.1-4.2.7. Además en las tablas del apéndice D se presentan el análisis estadístico de errores representado por el coeficiente de correlación al cuadrado para ecuaciones no lineales, determinado por el paquete de software NCSS.

Pt/SG7 en hexano

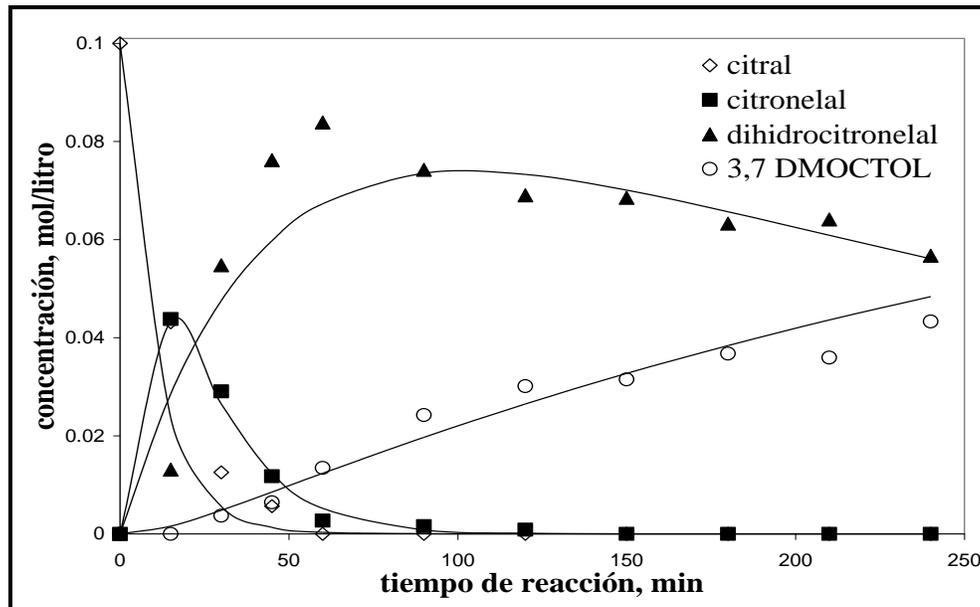


Figura 4.2.1 Ajuste del modelo a datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre Pt/SG7 a 1.4 MPa, 373 K 0.1 M citral/hexano. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.1 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)		
	k_2	k_5	k_7
Pt/SG7 en hexano	24.016	16.354	0.737

De los resultados anteriores se puede observar que el catalizador de Pt/SG7, utilizando hexano como solvente en el medio de reacción, fue más activo para la hidrogenación de los enlaces olefínicos de la molécula de citral, puesto que las reacciones para la producción de CAL y DHCAL (k_2 y k_5 valores altos) son más importantes comparadas con la reacción para convertir DHCAL hacia DMOCTOL que es producto de la hidrogenación del enlace C=O del aldehído parcialmente saturado.

Pt/SG7 en isopropanol

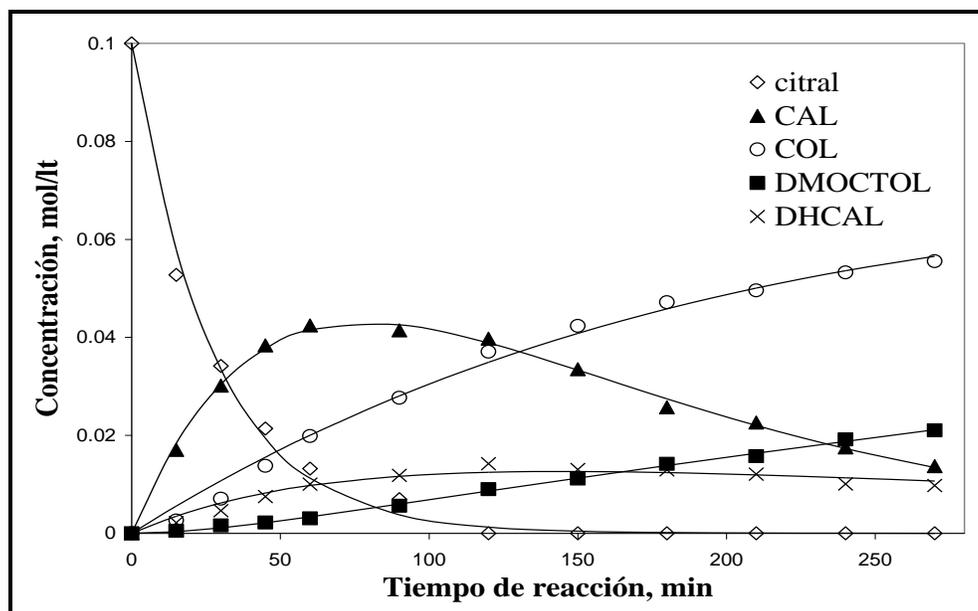


Figura 4.2.2 Ajuste del modelo para datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre Pt/SG7 a 1.4 MPa, 373 K y concentración de citral en 2-propanol de 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.2 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)				
	k_2	k_4	k_5	k_6	k_7
Pt/SG7 en isopropanol	9.104	2.095	0.784	0.056	3.965

Cuando se utiliza el catalizador de Pt/SG7 en solvente isopropanol, las rutas de reacción cambian como se indicó en la sección 4.1.3. En este caso el efecto del solvente se observa en la constante cinética de formación de CAL “ k_2 ”, ya que para hexano es mucho mayor este valor que en isopropanol como solvente. La constante cinética de formación de DHCAL (k_5) es menor debido a que existe la formación de COL. Con isopropanol como solvente se observa que el catalizador es mas activo para la hidrogenación del enlace C=O de los compuestos CAL y DHCAL, ya que los valores de k_7 y k_4 son mayores que los valores de k_5 y k_6 , que son las constantes de hidrogenación del enlace aislado C=C de CAL y COL. Por otro lado la producción de DMOCTOL se derivó principalmente de la producción de DHCAL y no de COL puesto que $k_7 \gg k_6$.

PtSn0.5/SG7 en hexano

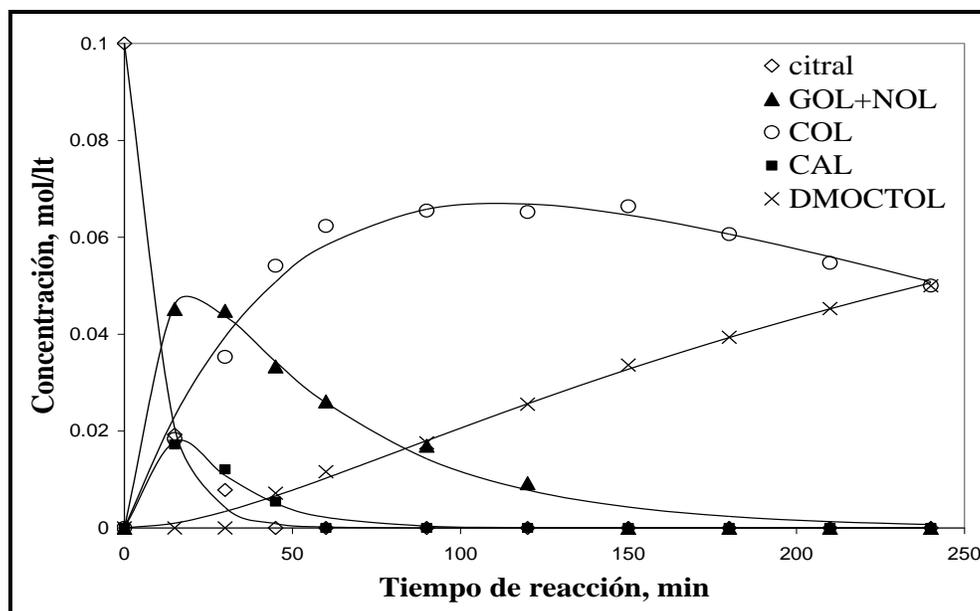


Figura 4.2.3 Ajuste del modelo para datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre PtSn0.5/SG7 a 1.4 MPa, 373 K y concentración de citral en hexano de 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.3 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_6
PtSn0.5/SG7 en hexano	15.215	12.485	7.887	38.237	0.936

Cuando se utilizó el catalizador bimetálico de PtSn0.5/SG7, las constantes cinéticas para la reducción del enlace C=O son altas. Las constantes k_4 y k_1 representan la mayor producción de GOL+NOL y COL en la trayectoria de reacción. La constante para la formación de citronelal (k_2) es comparable al valor de la constante de formación de geraniol y nerol, mostrando que en hexano como solvente existen sitios selectivos para ambos tipos de enlaces ya sea para la hidrogenación de C=C ó C=O, Sin embargo, existe en mayor medida la reducción del enlace C=O consecuentemente se tiene la siguiente tendencia: $k_4 > k_1 > k_3$ para la hidrogenación del enlace C=O; y $k_2 \gg k_6$ para la hidrogenación del enlace C=C.

PtSn1.0/SG7 en hexano

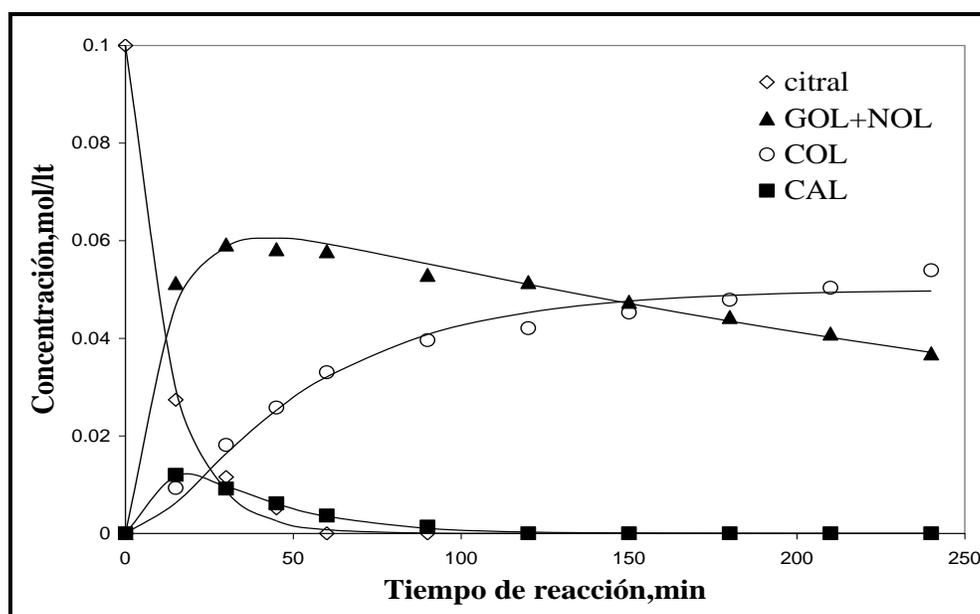


Figura 4.2.4 Ajuste del modelo para datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre PtSn1.0/SG7 a 1.4 MPa atm., 373 K y concentración de citral en hexano de 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.4 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)			
	k_1	k_2	k_3	k_4
PtSn1.0/SG7 en hexano	8.104	7.330	1.518	40.604

Cuando aumentó la relación de Pt/Sn a 1.0 utilizando hexano como solvente, la velocidad de hidrogenación del enlace C=O fue igual de significativa que la reducción del enlace C=C de la molécula de citral ($k_1 \approx k_2$); la disminución de la constante k_2 de formación de CAL, con respecto a la relación Pt/Sn = 0.5, se debe a la alta formación de COL ($k_4 \gg k_2$); y la constante k_3 es menor para la formación de COL proveniente de geraniol y nerol en Pt/Sn = 1.0 que en Pt/Sn=0.5. Solo se calcularon las constantes cinéticas presentadas en la Tabla 4.2.4a, ya que como se estableció en los resultados de actividad catalítica, con el catalizador de PtSn1.0/SG7 utilizando hexano se obtuvo isopulegol, producto de la ciclización de citronelal y además esta presente el alcohol saturado DMOCTOL, que por razones de cálculo no se presentan valores de constante cinética para estos componentes, ya que los valores obtenidos para estos parámetros cinéticos no son representativos.

PtSn0.5/SG7 en isopropanol

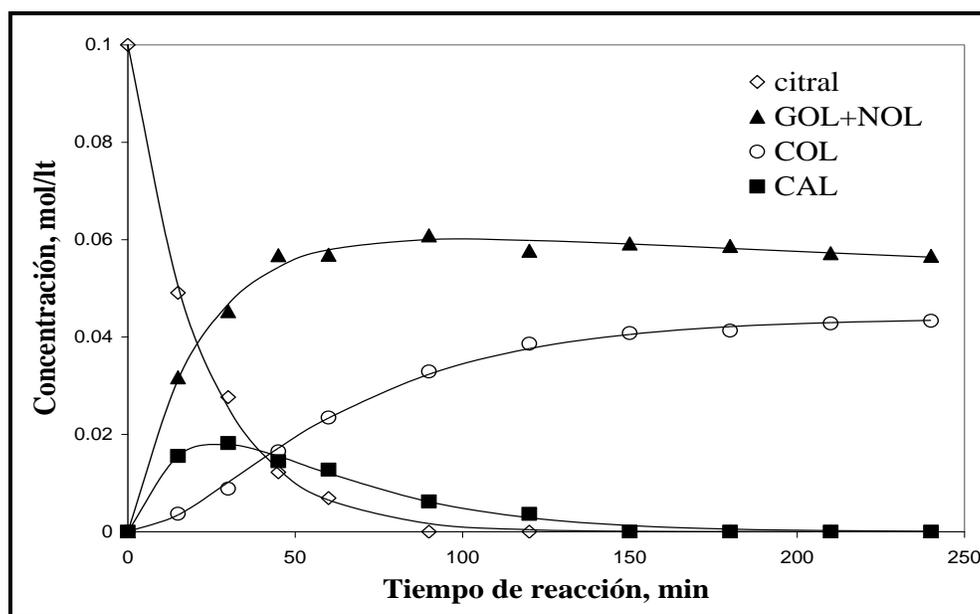


Figura 4.2.5 Ajuste del modelo para datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre PtSn0.5/SG7 a 1.4 Mpa, 373 K y concentración de citral en 2-propanol de 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.5 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)			
	k_1	k_2	k_3	k_4
PtSn0.5/SG7 en isopropanol	6.799	5.025	0.134	16.215

Cuando se utilizó el catalizador de PtSn0.5/SG7 con isopropanol como solvente, la constante cinética es mayor para la producción de la mezcla de geraniol y nerol que la constante para la producción de citronelal indicando que la **ruta A** es preferencial. Por otro lado se observa en mayor medida la producción de citronelol de la **ruta B** puesto que la constante $k_3 \ll k_4$. Como lo muestran las constantes cinéticas ($k_1, k_4 > k_2$), en catalizadores de PtSn la reducción del enlace C=O es mayor que la reducción del enlace C=C. La constante k_3 de producción de COL es muy pequeña en comparación con k_4 , indicando que la producción de este último compuesto por la **ruta A** es menos significativa.

PtSn1.0/SG7 en isopropanol

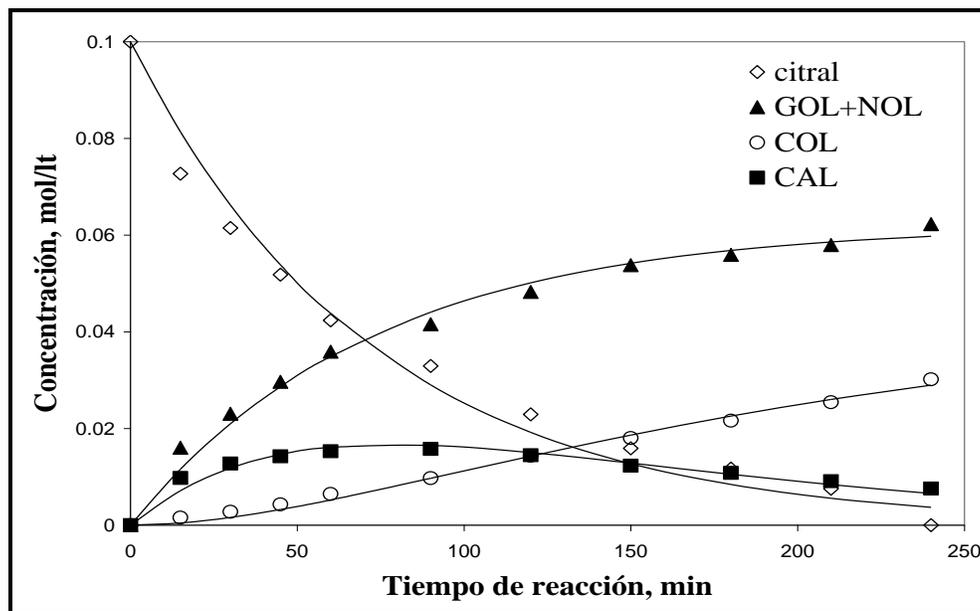


Figura 4.2.6 Ajuste del modelo para datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre PtSn10/SG7 a 1.4 MPa, 373 K y concentración de citral en 2-propanol de 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.6 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)			
	k_1	k_2	k_3	k_4
PtSn1.0/SG7 en isopropanol	2.132	1.266	0.005	3.301

Similar al catalizador de PtSn0.5/SG7, el catalizador con relación atómica de Pt/Sn=1.0, muestra el mismo comportamiento en las constantes cinéticas, solo existen las *rutas A y B*, y la *ruta A* es preferencial. La producción de citronelol a partir de geraniol y nerol es despreciable, siendo el citronelol producido a partir de la hidrogenación del enlace C=O del citronelal y por la *ruta B*. Así se puede concluir que la reducción del enlace C=O es mas significativa para los catalizadores bimetálicos siendo $k_1, k_4 > k_2, k_3$.

PtSn1.5/SG7 en isopropanol

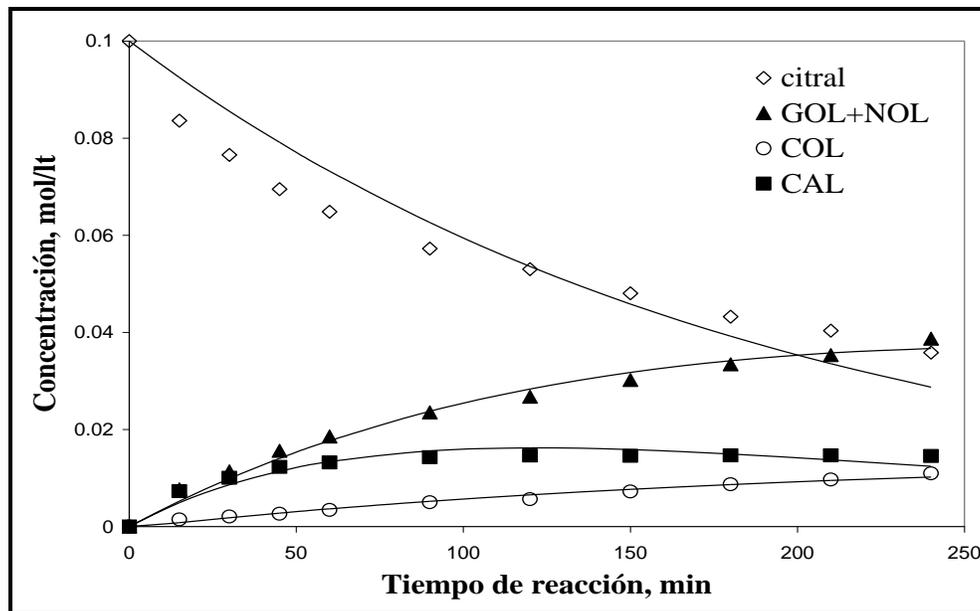


Figura 4.2.7 Ajuste del modelo para datos experimentales para la reacción de hidrogenación de citral sobre PtSn1.5/SG7 a 1.4 MPa, 373 K y concentración de citral en 2-propanol de 0.1 M. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea sólida representa la predicción del modelo.

Tabla 4.2.7 Resultados de ajustes de constantes cinéticas determinadas por GREG10.

Catalizador	Constantes cinéticas de pseudo primer orden $k_i \times 10^3$ (lt/g _{cat} *min)		
	k_1	k_2	k_4
PtSn1.5/SG7 en isopropanol	0.737	0.930	3.041

Las constantes cinéticas calculadas para la hidrogenación de citral, con catalizador de PtSn1.5/SG7 en isopropanol, tienen una tendencia diferente a los casos de Pt/Sn = 0.5 y 1.0, puesto que la constante para la conversión de citral para producir citronelal es mayor que para producir la mezcla de geraniol y nerol. Esta tendencia se debe a la baja conversión de citral con respecto a los demás catalizadores, ya que a bajas conversiones, la desaparición de citronelal es mas significativa y conforme avanza la reacción, la tasa de formación de la mezcla de geraniol y nerol aumenta. El elevado valor de la constante k_4 indica que la producción de citronelol, vía la hidrogenación del enlace C=O de citronelal, se ve favorecida y por lo tanto se puede decir que a conversiones mayores de citral, la velocidad de producción de geraniol y nerol será mayor y por ende la constante cinética será mayor.

Una manera de comparar los datos experimentales con los resultados obtenidos de la optimización del modelo cinético (ecuación 4.9) es utilizando las gráficas de paridad presentadas en las Figuras 4.2.8-4.2.14. En este caso solo se presentan los resultados de los compuestos más representativos en cada reacción con los catalizadores de Pt y PtSn.

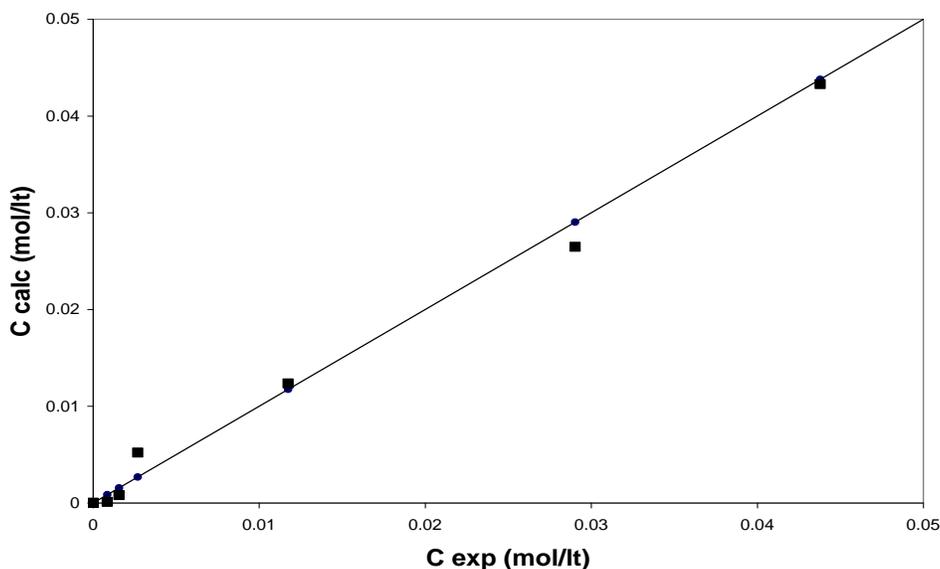


Figura 4.2.8. Gráfica de paridad de la concentración de CAL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador Pt/SG7; solvente hexano.

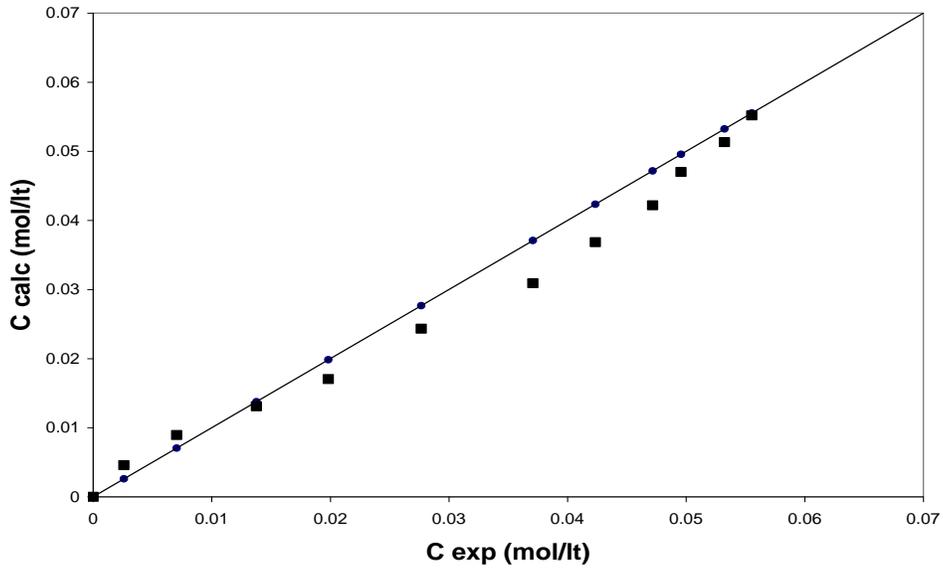


Figura 4.2.9. Gráfica de paridad de la concentración de COL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador Pt/SG7; solvente isopropanol.

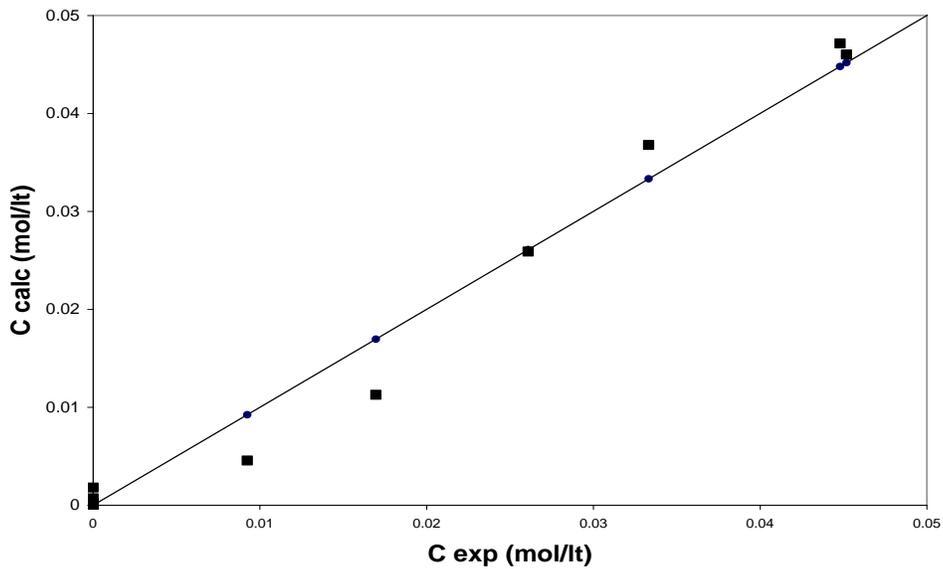


Figura 4.2.10. Gráfica de paridad de la concentración de GOL+NOL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador PtSn0.5/SG7; solvente hexano.

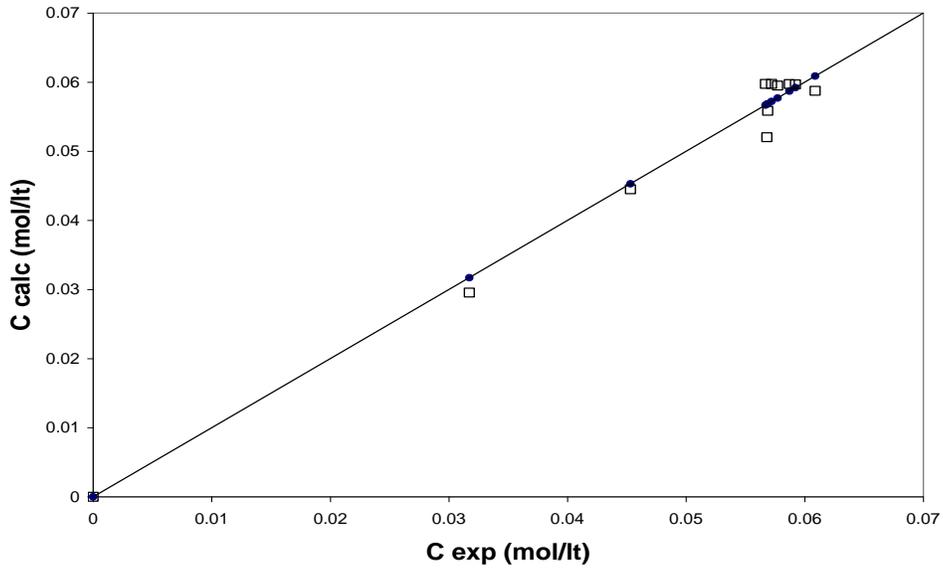


Figura 4.2.11. Gráfica de paridad de la concentración de GOL+NOL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador PtSn0.5/SG7; solvente isopropanol.

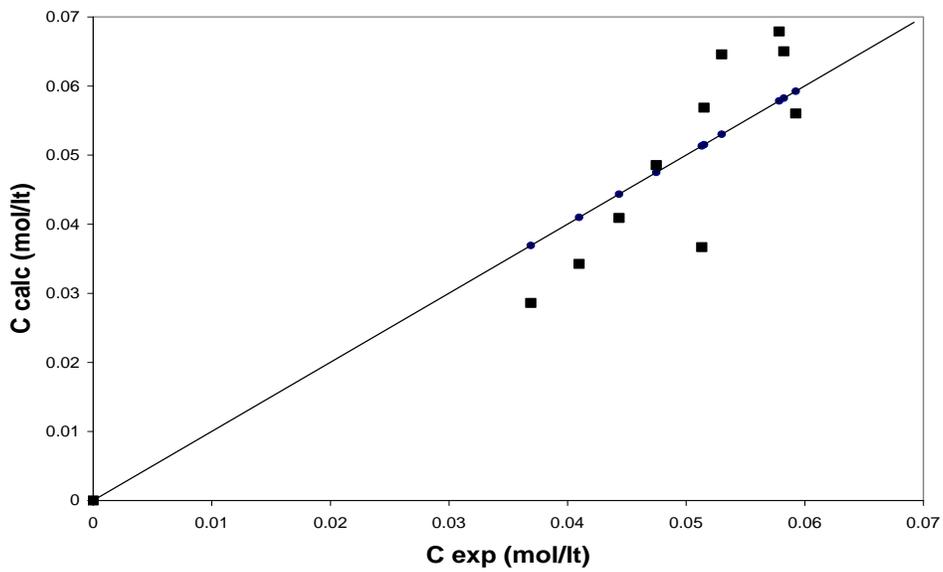


Figura 4.2.12. Gráfica de paridad de la concentración de GOL+NOL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador PtSn1.0/SG7; solvente hexano.

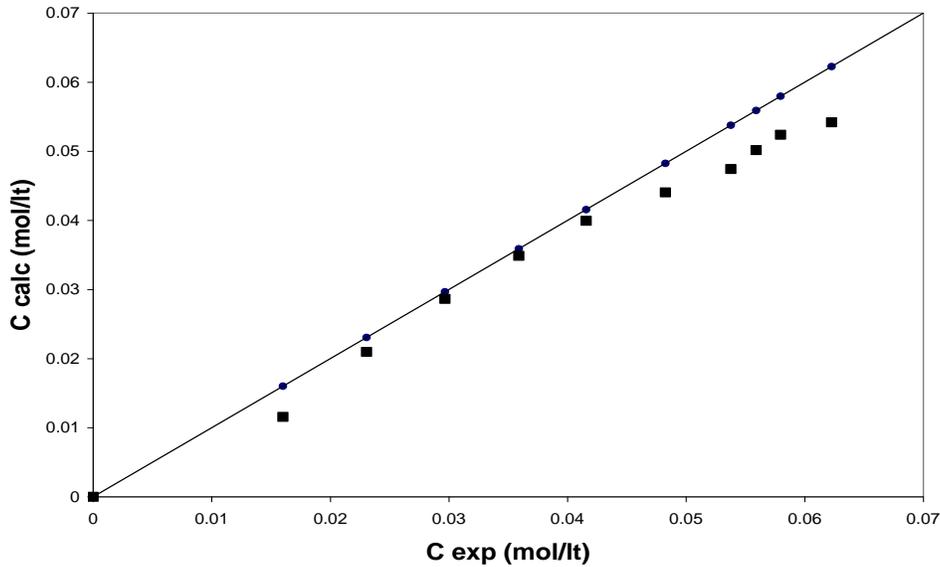


Figura 4.2.13. Gráfica de paridad de la concentración de GOL+NOL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador PtSn1.0/SG7; solvente isopropanol.

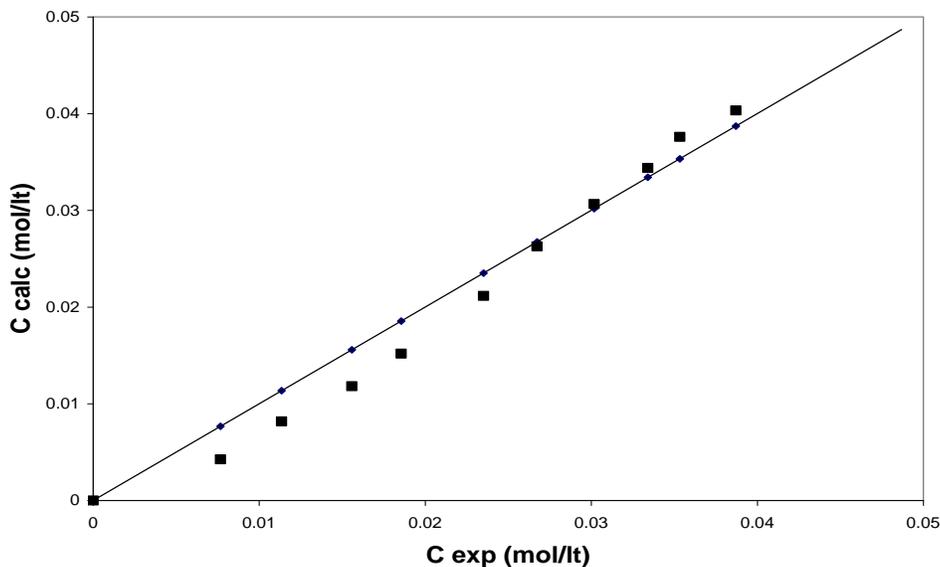


Figura 4.2.14. Gráfica de paridad de la concentración de GOL+NOL calculada vs la experimental obtenidas por el modelo representado por la ecuación 4.9. Catalizador PtSn1.5/SG7; solvente isopropanol.

De la información de las Figuras se observa que existe una buena aproximación en las constantes cinéticas que describen el comportamiento del mecanismo de reacción para las diferentes trayectorias de reacción en el esquema de reacción de citral, no obstante existen cierta dispersión en algunas Figuras pero es atribuida la propagación de incertidumbres provenientes del desarrollo de los experimentos.

CAPITULO 5

5. Discusión

5.1 Evaluación catalítica de catalizadores monometálicos Pt/SG7, Pt/TiO₂ y Ni/SG7

Los resultados aquí obtenidos de actividad catalítica y selectividad, para catalizadores monometálicos en la hidrogenación de citral, son relevantes. Existe una marcada diferencia entre el tipo de metal activo, el soporte y la naturaleza del solvente con respecto a la velocidad de reacción inicial. Los catalizadores de Pt soportados en SG7 y TiO₂-SG tienen una diferencia de dos órdenes de magnitud con lo que respecta a la velocidad de reacción inicial, siendo mayor la actividad catalítica utilizando silica como soporte (ver Tabla 4.1.1a). Esta diferencia puede deberse las especies TiO_x ($x < 2$) formadas al reducir a la titania a altas temperaturas ($T_R=500$ °C), provocando una disminución en la actividad catalítica debido al decorado parcial de la fase activa por estas especies^[49,63]. Se sabe de la literatura que la silica como soporte muestra una baja interacción con la fase activa, y en casos donde se utiliza SiO₂ de alta área superficial se favorece la dispersión y la actividad catalítica^[4]. En nuestro caso, al tener un material de Pt/TiO₂-SG reducido a 500°C, posiblemente creamos sitios del tipo TiO_x que pueden migrar a la fase activa y así causar una disminución de la actividad catalítica.

El catalizador de 10% Ni soportado en silica gel es el material más activo de los presentados en la Tabla 4.1.1. Vannice y col.^[4] llevaron a cabo la hidrogenación de citral con metales del grupo VIII de la tabla periódica. La actividad catalítica la correlacionaron con el porcentaje de carácter d (%CD) de cada metal, entendiendo este término como la contribución de los electrones-d de los orbitales híbridos spd aceptados en la teoría de banda de valencia de Pauling. Para níquel el %CD es de 40% y para Pt es de 44%, y entre mayor es el %CD, mayor es la actividad catalítica. En los catalizadores de Ni y Pt soportados en SG7 utilizados en este trabajo, la correlación no se cumple, ya que Ni es más activo que Pt y la diferencia en actividad puede estar más relacionado al porcentaje de metal soportado.

La velocidad de reacción inicial para los catalizadores de Ni y Pt soportados en sílica gel es mayor a las que reporta Murzin y col. en su trabajo del 2003^[8], en donde sugieren que la velocidad de reacción está en función del área superficial del soporte y de la dispersión del metal activo (Murzin, sílica Merk 7734 = 485 m²/gr. En este trabajo, el área superficial para el soporte de sílica gel 7 fue de 680 m²/gr de). Con respecto al TOF₀ Murzin y col. obtienen un TOF₀ de 0.05 s⁻¹ para un catalizador de Ni/SiO₂ con 10% en peso de Ni y en este trabajo se obtuvo un TOF de 1.25 s⁻¹ para un catalizador de Pt/SG7 con 1% en peso del metal activo. Esto nos lleva a corroborar que la actividad catalítica esta relacionada de forma proporcional al área superficial del soporte. Además, el valor del TOF₀ para el catalizador de Pt/SG7 podría indicar que existe resistencia al transporte de masa como lo establece el criterio de Boudart^[64]. Sin embargo, se determinaron en la sección 2.5.1 los criterios de Wiez-Prater ($C_{WP}=0.015$) y Mers ($C_M=5 \times 10^{-4}$) que indican que la resistencia por transporte de masa interna y externa son despreciables.

La distribución de productos se ve afectada por el tipo de metal activo. Con el catalizador de Pt/SG7 se presentan productos principalmente de la hidrogenación de los enlaces C=C (conjugado y aislado) de la molécula de citral, llevándose la reacción hacia el alcohol saturado (*rutas B y C* de la figura 4.1.1 sección 4.1). Estos resultados no corresponden a los reportados en la literatura por Vannice^[4], donde presentan resultados de la hidrogenación del enlace C=O trabajando con el mismo sistema catalítico y con el cual producen los alcoholes insaturados geraniol y nerol. Delbeq y Sautet^[20], en su estudio de funcionales de densidad, establecen que la hidrogenación del enlace C=O de aldehídos insaturados, para producir alcoholes insaturados, se lleva a cabo en el plano cristalográfico (111) de Pt, confirmando las observaciones de Vannice.

Lercher y col.^[21] utilizaron catalizadores de Pt/SiO₂ sintetizados por intercambio iónico de una solución acuosa de Pt(NH₃)₄(OH)₂ con sílica Degussa Aerosil 200 para la hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído, obteniendo el alcohol insaturado (alcohol crofílico) con selectividad de 50% . Lercher y col.^[21] y Rodríguez-Ramos y col.^[17] determinaron que el plano de Pt (111), preferenciales para la adsorción de C=O, se encuentran en partículas de 5-100 nm de diámetro promedio, a las que ellos llaman

partículas de gran tamaño. En la caracterización de los materiales se determinó por quimisorción un tamaño de partícula de Pt soportado en SG7 de 3.10 nm, y podemos inferir que la falta de productos de hidrogenación del enlace C=O de la molécula de citral, para la formación de alcoholes insaturados geraniol y nerol, se debe a que no existen sitios activos del tipo Pt(111) característicos de partículas de tamaño mayor a 5 nm.

Una conclusión importante hecha por Vannice y col., obtenida de la referencia antes mencionada^[4], es que a temperaturas por encima de 373 K, existe una desactivación mínima por adsorción de CO en los sitios activos, producto de la descarbonilación de los alcoholes y aldehídos insaturados. Este hecho no se observa en la Figura 4.1.2 del presente trabajo, donde se observa una rápida conversión total de citral a los 60 minutos de reacción y una posterior hidrogenación de citronelal, sin mostrarse desactivación del catalizador en el tiempo en el que se llevó a cabo la reacción a temperatura de 373 K.

Con los catalizadores de Ni soportados en silica gel 7 se tienen resultados similares a los obtenidos por Murzin^[8] con catalizadores de Ni/Al₂O₃ sintetizados por impregnación, presentando alta selectividad (80% máxima) hacia citronelal a corto tiempo de reacción, para después hidrogenarse y producir mayoritariamente citronelol (80% al final de la reacción) y el resto de 3,7 dimetil octanol. Apestequia y col.^[9,10] reportan que Ni es altamente selectivo hacia citronelal en los primeros minutos de reacción (selectividad 100%) y después el citronelal se hidrogena para producir citronelol y 3,7-dimetil-octanol. En el presente trabajo utilizando un catalizador similar de Ni, la producción casi instantánea de citronelal da aproximadamente 80% de selectividad para después sufrir una hidrogenación consecutiva y producir citronelol con 80% de selectividad y el resto hacia alcohol saturado 3,7-dimetil-octanol.

Cuando se llevó a cabo la hidrogenación de citral en el catalizador de Pt/TiO₂-SG, la presencia del citronelol puede ser atribuida a la formación de especies TiO_x que promocionan la hidrogenación del enlace C=O ^[15,16] de la molécula de citronelal, pero este tipo de sitios no son selectivos hacia los alcoholes geraniol y nerol. No obstante, existen en la literatura datos relevantes de selectividad hacia geraniol y nerol cuando se emplea titanía

como soporte, y se atribuye la formación de estos alcoholes al efecto de interacción metal soporte fuerte (SMSI, por sus siglas en inglés) inducido en los catalizadores soportados en titania reducidos a alta temperatura^[16]. La alta selectividad de citronelal, en contraste con la baja selectividad de citronelol, indica que la densidad de especies reducibles de titania no fue suficiente para llevar a cabo una elevada reducción del enlace C=O de la molécula de citral, para formar los alcoholes geraniol y nerol, por lo que quedan expuestos muchos sitios superficiales funcionales para la reducción del enlace C=C.

En el catalizador Pt/SG7, con hexano como solvente, no se presenta la formación de isopulegol como se ha reportado en la literatura^[13,16,27]. Este tipo de compuesto producto de la ciclización de citronelal, se produce en sitios ácidos y generalmente con solventes hidrofóbicos. Este tipo de sitios pueden provenir de la naturaleza del soporte o del precursor del metal catalítico, pero en el caso de catalizadores de Pt/SG7 en hexano no se cuentan con la calidad de sitios necesarios para llevar a cabo la ciclización de citronelal. Se ha reportado^[66] que la presencia de especies oxidadas M^{+n} ($M = \text{metal}$) actúan como sitios ácidos de Lewis induciendo la ciclización de citronelal y produciendo isopulegol. Otro factor que induce la ciclización de citronelal es la presencia de iones cloruro proveniente de los precursores metálicos que están coordinados en el soporte y otorgan cierto grado de acidez^[37]. De aquí se puede inferir que una alta concentración Pt expuesto se encuentra en su estado metálico evitando la reacción de ciclización y además que el pretratamiento y activación del catalizador minimiza el contenido de iones cloruro del soporte.

5.2 Efecto de la adición de Sn como promotor al catalizador de Pt/SG7

La adición de Sn influyó en la conversión y en la velocidad de hidrogenación inicial de citral como lo muestran los resultados de la sección 4.1.2. Cuando se pasa del catalizador monometálico al catalizador con relación Pt/Sn = 0.5 se observa un aumento en la conversión de citral a los 15 y 30 minutos de reacción; esta tendencia también se observa en la velocidad de reacción inicial R_{A0} . Este aumento está vinculado con la dispersión de la fase activa, ya que para el catalizador de Pt/SG7, la dispersión es de 0.24 y para el catalizador PtSn0.5/SG7 es de 0.31. Sin embargo, cuando se aumenta la cantidad de Sn a Pt/Sn = 1.0 y 1.5, la conversión a $t = 15$ y 30 minutos y R_{A0} disminuyen debido a que existe

un bloqueo de sitios activos hidrogenantes por un posible decorado de Pt con Sn^[16]. En la hidrogenación de carvona, con catalizadores de PtSn y PtGe soportados en carbón activado y silica comercial, una alta concentración de Sn o Ge superficial bloquea átomos de Pt libre (el cual disminuye la actividad catalítica) y los iones del metal promotor superficial mejoran la polarización del grupo C=O de carvona, el cual puede ser mas expuesto a ser hidrogenado por los átomos de hidrógeno disociados en los sitios adyacentes de Pt^[67].

En lo que concierne a la actividad específica se observa una modificación en el TOF con la adición de Sn. En este caso el catalizador más activo en la serie es PtSn1.0/SG7 con un TOF₀ de 1.56 s⁻¹ (ver Tabla 4.1.2a). Aunque tiene la misma dispersión que el catalizador de Pt/SG7 se llevan a cabo más ciclos catalíticos por segundo en el catalizador bimetalico; el sólido menos activo es PtSn1.5/SG7 debido a la disminución de sitios activos por la presencia de una mayor cantidad de Sn que bloquea sitios funcionales para la hidrogenación de citral.

Como se discutió en la sección 5.1, con catalizadores de Pt/SG7 y utilizando hexano como solvente no existe la presencia de los alcoholes insaturados geraniol y nerol, esto posiblemente se debe a que no existen los sitios necesarios para la coordinación del enlace C=O de la molécula de citral. Cuando existe la adición de un promotor, en este caso Sn, la distribución de productos se modifica considerablemente. Para las tres relaciones atómicas de Pt/Sn =0.5, 1.0, 1.5, los alcoholes insaturados geraniol, nerol y citronelol estuvieron presentes, con una selectividad máxima de 70% para geraniol y nerol en el catalizador PtSn1.0/SG7. Como se determinó en los aspectos generales existen dos efectos importantes que explican la mejora en selectividad cuando se adiciona un promotor al metal activo y en el cual se utiliza un soporte, donde la interacción con el metal activo es mínima. En las investigaciones realizadas con promotores para la hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados, varios autores determinan que existe una modificación en la densidad electrónica del metal activo, que evita la coordinación del enlace C=C conjugado y creando sitios ácidos Lewis (Mⁿ⁺) que activan al grupo carbonilo de la molécula por interacción con el par de electrones libres del oxígeno^[13,17,19,27]. En la literatura se presentan resultados de selectividad intrínseca de los metales nobles hacia la hidrogenación del enlace

C=O, presentando una mejora en la reducción de dicho enlace cuando se emplea un metal promotor. De lo realizado en este trabajo se partió de un catalizador que no es selectivo hacia la formación de geraniol y nerol, y cuando se incluyó Sn como promotor, la formación de GOL+NOL fue importante con altos valores de selectividad, atribuyéndose la reducción selectiva de citral vía el enlace C=O a los efectos electrónico y geométrico causados por el promotor. Este aspecto también ha sido conformado por diferentes autores^[5,13,16,25,26,56,66].

De las Figuras 4.1.5-4.1.9 de la sección 4.1.2 es claro que conforme aumenta la relación de Pt/Sn, disminuye la hidrogenación del enlace C=C conjugado de citral y aumenta la reducción del enlace C=O. No obstante, la presencia de sitios de hidrogenación para el enlace C=C y C=O en el catalizador y la alta actividad del mismo, se promueve la hidrogenación consecutiva de los productos, y la diferencia entre la selectividad máxima y la residual es notable en el caso de geraniol y nerol. Conforme aumenta la cantidad de Sn, aumenta la selectividad de GOL+NOL en la relación Pt/Sn= 0.5 y 1.0, sin embargo, para la relación Pt/Sn = 1.5 la selectividad disminuye debido a una disminución de los sitios funcionales para la hidrogenación del enlace C=O. Como explicación teórica a la disminución de la selectividad, con el aumento en la cantidad de Sn, se puede comentar lo siguiente: En los antecedentes observamos que existe la teoría de transferencia de carga entre el metal activo y el promotor. El aumento de carga del metal activo, por la presencia de un electrodonador, permite a la molécula de citral orientarse por su parte más electronegativa, que en este caso son el par de electrones libres del grupo carbonilo, permitiendo así su reducción para formar la mezcla de geraniol y nerol. Si tiene una mayor cantidad de átomos de Sn que de Pt existe una transferencia de carga neta que no promueve la orientación e hidrogenación del enlace C=O.

En lo que concierne a citronelal, la adición de Sn disminuye notablemente su producción debido a la formación de GOL+NOL en la relación Pt/Sn=0.5, mientras que para Pt/Sn=1.0, la formación de isopulegol también contribuye a la disminución en selectividad de CAL. Para el catalizador de PtSn1.5/SG7 la selectividad de CAL aumenta por la disminución de la selectividad de GOL+NOL ya analizado anteriormente y también

por la presencia de cierta cantidad de sitios activos que permanecen sin promoción de Sn para la hidrogenación del enlace C=C. Este argumento está sustentado también por la reducción del enlace C=C de isopulegol para formar mentol. El citronelol sufre una disminución muy tenue en su selectividad en función del aumento en la cantidad de Sn y esta disminución se debe a una hidrogenación consecutiva que produce el alcohol saturado.

Con los catalizadores PtSn1.0/SG7 y PtSn1.5/SG7 se presenta la producción de isopulegol y en el catalizador con relación Pt/Sn = 1.5 se lleva la reacción hasta la producción de mentol. Esto indica que la adición de Sn aumenta la acidez del catalizador, pero no se puede determinar la naturaleza de los sitios hasta no llevar a cabo una caracterización más exhaustiva de los sólidos catalíticos. La formación de productos de la ciclización-isomerización de citronelal también ha sido motivo de controversia, ya que algunos autores proponen que la producción de isopulegoles, a partir de la isomerización de citronelal, se lleva a cabo en sitios metálicos parcialmente oxidados^[66]. Galvagno^[37] demostró que la presencia de este tipo de sitios no influye en la reacción de isomerización de citronelal, concluyendo que esta reacción solo se lleva a cabo en la superficie del soporte que contiene sitios ácidos promovidos por el precursor del metal activo. Galvagno utilizó catalizadores de Ru con un precursor de RuCl₃, además preparó los catalizadores por el método de impregnación húmeda incipiente con una solución que contiene el 10% de HCl, atribuyendo a los cloruros coordinados en el soporte de SiO₂ la reacción de isomerización de citronelal. En el presente trabajo se utilizó H₂Cl₆Pt como precursor de Pt y para Sn un precursor de SnCl₂. Como se determinó para el catalizador de Pt/SG7, no existe ningún promotor de la reacción de ciclización después del pretratamiento de los catalizadores. Al adicionar un promotor con contenido de cloro se podría decir que existen iones cloruros adicionales coordinados en el soporte, causando la reacción de ciclización; y como se observa de los resultados de selectividad, al aumentar la cantidad de Sn aumenta la cantidad de isopulegol. Por otro lado se puede decir que existe Sn parcialmente oxidado y por lo tanto estas especies pueden promover la reacción de ciclización y se puede argumentar que al aumentar la cantidad de este metal promotor, también aumenta la cantidad de especies parcialmente oxidadas. Como conclusión, es difícil determinar en este caso cual efecto es el causante de la producción de isopulegol.

5.3 Efecto del solvente en catalizadores de Pt y PtSn soportados en SG7

La diferencia en la conversión a los 15 y 30 minutos de reacción, cuando se utiliza un solvente de distinta naturaleza, se debe a la diferencia en la solubilidad de H₂. De los resultados de solubilidad, presentados en la sección 2.5.2, se observó que el hidrógeno es más soluble en hexano que en isopropanol, por ello existe una mayor concentración y disponibilidad de hidrógeno disuelto el medio de reacción y como consecuencia hay una mayor velocidad de reacción inicial. Esta misma tendencia se refleja en la frecuencia de recambio, ya que existen mas ciclos catalíticos por unidad de tiempo cuando existe una mayor disponibilidad de H₂, siendo mayor en hexano como solvente. La solubilidad de hidrógeno se determinó por simulación en Aspen Plus TM como ya se ha mencionado en la sección 2.5.2. En el trabajo realizado por Murzin y col.^[7] utilizan diferentes solventes alcohólicos (etanol, isopropanol, 2-pentanol y 2-metil-2-propanol) en la hidrogenación de citral y determinan que la mayor velocidad de hidrogenación inicial, con un catalizador de Ni/Al₂O₃, se obtiene en 2-pentanol debido a que el hidrógeno es más soluble en este solvente.

En solvente isopropanol, al igual que en hexano, la conversión a los 15 minutos de reacción se ve influenciada conforme se agrega Sn y aumenta la relación Pt/Sn. Para el catalizador PtSn0.5/SG7 existe un ligero aumento de la conversión debido a la mayor dispersión con respecto al catalizador monometálico. Para la relación Pt/Sn= 1.0 y 1.5, la conversión a los 15 minutos disminuye por bloqueo de sitios activos hidrogenantes. En lo que concierne al TOF₀ existe una disminución de manera lineal conforme se agrega Sn y aumenta la relación Pt/Sn, esto indica que la actividad catalítica tiene un comportamiento diferente en solventes de distinta naturaleza; mientras que la adsorción y reactividad de la molécula de citral esta también influenciada por la polaridad del solvente.

Al cambiar el tipo de solvente en la hidrogenación de citral, con catalizadores de Pt/SG7, se observa un cambio en los resultados de la distribución de productos. Para este catalizador, con hexano como solvente, se presenta la producción de citronelal, dihidroxitronelal y 3,7 dimetil octanol (*ruta C*). Sin embargo, utilizando isopropanol como

solvente se obtiene citronelol, siendo este componente producto de la hidrogenación consecutiva de citronelal (*ruta B y C*). Se puede concluir entonces que el empleo de un solvente polar se favorece la adsorción del enlace C=O en los sitios activos, y que en solventes no polares o de baja constante dieléctrica se favorece la adsorción del enlace C=C. Chatterjee y col.^[35] hicieron un estudio sobre papel del solvente en la hidrogenación del enlace C=C de citral, mediante la teoría de funcionales de densidad (DFT por sus siglas en inglés). Bajo el concepto de electrofilia/nucleofilia relativa (S_x^- / S_x^+) comparan diferentes solventes con diferente constante dieléctrica y observaron que para una constante dieléctrica baja se tiene un alto valor de S_x^- / S_x^+ para el carbón C7 y C2 de la molécula de citral (estos carbonos contienen los enlaces C=C conjugado y aislado), mientras que en valores altos de constante dieléctrica la actividad se mantiene en el carbón C2 ó C3 (C=C conjugado). Por lo tanto la formación de dihidrocitronelal DHCAL es improbable en solventes de alta constante dieléctrica. Por otro lado también concluyen que cuando se utilizan solventes con alta constante dieléctrica como metanol, la energía de polarización aumenta en la molécula de citral. Así también Murzin y col.^[7] mencionan como referencia a Sokolskii y de acuerdo a este autor un solvente con alta polaridad aumenta la producción de citronelol en la hidrogenación de citral.

Como conclusión de lo anterior se puede establecer que el empleo de isopropanol como solvente disminuye la probabilidad de hidrogenación del enlace C=C aislado, y aumenta la reactividad de los enlaces conjugados C=C y C=O. Esto se puede observar en los resultados de selectividad del catalizador Pt/SG7 en hexano e isopropanol como solvente, ya que en hexano no existe la presencia de citronelol, y la producción de dihidrocitronelal es alta en contraste con isopropanol como solvente, en donde la disminución de la producción de DHCAL y el aumento en la producción de COL concuerda con lo establecido por Chatterjee y Sokolskii.

Otra explicación al aumento en selectividad va enfocado a lo reportado por Neri y col.^[24], ya que presentan selectividades de 12% hacia geraniol y nerol y 15% hacia citronelol con un catalizador de Ru utilizando etanol como solvente. La selectividad hacia los alcoholes insaturados se la atribuyen al impedimento estérico en la adsorción de la

molécula de citral cuando se encuentra presente en un medio alcohólico con sustituyentes alquilos, en este caso isopropanol, provocando que el citral se adsorba por el doble enlace olefínico conjugado. Nos obstante, cuando utilizan ciclohexano como solvente, la selectividad hacia geraniol y nerol es menor de 1% y la selectividad hacia citronelol también se ve desfavorecida presentando una selectividad menor al 5. En este trabajo las premisas anteriores concuerdan con los resultados encontrados con Pt/SG7 en solventes polares y no polares aquí reportados en lo que se refiere a la selectividad hacia citronelol, ya que con isopropanol se tiene una selectividad de 55% y con hexanos una selectividad de 0%.

En los catalizadores de PtSn la distribución de productos esta determinada por el tipo de solvente, en este caso isopropanol, ya que solo se presentan tres productos de la hidrogenación de citral: citronelal, citronelol, geraniol y nerol, estos últimos como mezcla. No existen trazas de productos como 3,7 dimetil octanol, isopulegol, alguna impureza o la presencia de acetales. Conforme aumenta la relación de Pt/Sn la selectividad de los alcoholes insaturados no se modifica considerablemente. No obstante en del catalizador de PtSn0.5/SG7 la selectividad de geraniol y nerol disminuye ligeramente, indicando que existe una hidrogenación de los alcoholes GOL+NOL para producir citronelol debido a que todavía existen sitios metálicos sin interacción con el Sn. Los mejores resultados fueron obtenidos con el catalizador de PtSn1.0/SG7 donde la selectividad de geraniol y nerol permanece constante en todo el intervalo de reacción debido a que existen los sitios necesarios para la coordinación del enlace de C=O de la molécula de citral. El enlace C=O de GOL+NOL no se hidrogena consecutivamente posiblemente debido a dos factores: a) existe una orientación preferencial de la molécula de citral solo por la parte de los enlaces α,β -insaturados, y además existe también una repulsión de la superficie catalítica, provocada por el solvente, hacia en enlace C=C de GOL+NOL; b) existe una aumento de los sitios activos de Pt promovidos por Sn provocando una menor reducción del enlace C=C. Lo argumentado en los incisos a y b puede ser confirmado por la disminución de la cantidad de citronelal comparado con los catalizadores de PtSn en solvente hexano; y además por el consumo total de citronelal para producir citronelol. De aquí se puede concluir que la inclusión de un solvente polar como el isopropanol promueve la adsorción

de la molécula de citral por medio del enlace C=O en los sitios activos destinados para su hidrogenación.

Varios investigadores^[7,13,19,24,27] han reportado que con catalizadores de Pt, Ru, Rh y Ni sobre diferentes soportes utilizando isopropanol como solvente existe la presencia de acetales a temperaturas no mayores a 70 °C y presiones desde presión atmosférica hasta 3 atm. En este trabajo, a las condiciones de 100 °C y presión de 13 atm se suprimió la presencia de acetales a pesar de haber utilizado un precursor del metal catalítico con contenido de cloro, que según los autores antes mencionados son los principales promotores de la formación de acetales y que son producto de la reacción entre el reactante, en este caso citral, y solventes alcohólicos. Para verificar lo ya establecido anteriormente, con respecto a la ausencia de acetales, se puede observar el apéndice B los cromatogramas para las reacciones llevadas a cabo con Pt/SG7 en isopropanol, y se puede concluir que las condiciones de reacción son un factor importante para la eliminación de reacciones laterales.

Neri y col.^[24] reportan que con catalizadores de Ru soportados en sílica y con un precursor de RuCl₃ producen grandes cantidades de citronelal, citronelal acetal y 3,7 dimetil octanal acetal cuando la reacción la llevaron a cabo con etanol como solvente, atribuyendo la reacción de acetalización a los iones cloruro que contiene el precursor del catalizador soportado, ya que la acetalización es una reacción catalizada por sitios ácidos. Murzin y col.^[7] determinaron que los iones cloruro provocan la producción de acetales de citronelal cuando se lleva a cabo la reacción de hidrogenación de citral en solventes etanol y 2-propanol, pero en solventes como 2-pentanol y 2-metil-2-propanol, la acetalización se evita totalmente. En el mismo trabajo realizado por Murzin, utilizando un precursor libre de cloruros en catalizadores de Ni y empleados en la hidrogenación de citral en solvente etanol, también se presentan acetales de citronelal, concluyendo que la acidez de etanol puede incluso catalizar las reacciones de acetalización. Como conclusión se puede decir que a las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de citral, se evitaron reacciones no deseadas o laterales que pueden influir en la calidad del producto y

que una buena elección de las condiciones de operación puede ser determinante en la selectividad y actividad catalítica.

5.4 Catalizadores de PtSn/Al₂O₃-SG y PtSn/Al₂O₃-MEP

Como se puede observar de los resultados de selectividad y actividad catalítica, la distribución de productos y la selectividad no se ve favorecida cuando existe un soporte de Al₂O₃. Se puede encontrar en la literatura que el tipo de soporte y el método de preparación del mismo tienen un efecto importante en la selectividad^[6,8]. En este caso las propiedades ácidas de la alúmina y su alta área superficial, en el caso de PtSn/Al₂O₃-MEP, no presentan una mejora en selectividad y actividad catalítica, siendo comparable en el último caso a los catalizadores de PtSn1.0/SG7, por lo que se establece que solo la interacción entre el metal activo (Pt) y el promotor (Sn) tienen un efecto importante en la selectividad. Como también se observó de los cromatogramas, no existió la presencia de productos de acetalización con estos catalizadores. La acidez de la alúmina no influyó en la formación de reacciones no deseadas como podría ser previsto debido a que existen reacciones que son catalizadas por sitios ácidos. Esto posiblemente se debe a que las condiciones de operación son favorables para evitar reacciones como la acetalización.

Como conclusión hasta el momento se toma como referencia a lo reportado por Scelza y col.^[13] en donde resumen las posibles diferencias en el comportamiento catalítico cuando se incrementa la cantidad de Estaño al Platino y que pueden estar relacionadas a los siguientes factores (1) la presencia óxido de Estaño, (2) la presencia de Estaño con valencia cero en la fase metálica, (3) la posible formación de aleaciones, (4) la inhibición de la hidrogenación de C=C por la adición de Estaño y (5) el efecto del estaño en los sitios ácidos del soporte. En la mayoría de los trabajos enfocados a la hidrogenación de citral no precisan cual es el efecto que determina y explica el comportamiento en la interacción entre el metal activo y el promotor cuando se utilizan catalizadores bimetálicos, pero es un hecho que para que exista una mejora en la selectividad hacia los alcoholes insaturados debe existir una fuerte interacción entre los dos metales.

5.5 Mecanismo, cinética y determinación de parámetros cinéticos

Los datos experimentales están bien representados por el modelo cinético propuesto, estando sujeto a las suposiciones hechas para dicho modelo. Aunque están englobadas las constantes de adsorción de reactivos y productos, se sabe de la literatura^[43] que este tipo de reacción y de sistema catalítico se puede representar en buena medida con reacciones de pseudo primer orden, ya que numéricamente las constantes de adsorción no contribuyen en la mejora del ajuste de parámetros. El análisis estadístico nos muestra que el ajuste de parámetros, representado por el coeficiente de correlación al cuadrado, está dentro de los límites aceptables de error experimental y de error de cálculo numérico. Por lo tanto se concluye que el modelo describe bien el comportamiento del sistema y que este puede ser utilizado para la intensificación.

Vannice y col.^[12b] presentan un análisis de la cinética de desaparición de citral. Como lo muestran sus resultados, los fenómenos que toman en cuenta, tales como el efecto del solvente, la solubilidad de H_2 , la no idealidad de la mezcla de reacción y la adsorción competitiva del solvente, no presentan una mejora sustancial del ajuste de parámetros. Por otro lado, en un trabajo previo, estos autores presentan resultados de constantes cinéticas de pseudoprimer orden debido a que no encuentran parámetros ajustados que representen adecuadamente a lo que obtienen experimentalmente. De lo anterior se puede entonces concluir que existe hasta hoy en día un problema abierto en lo que respecta a cinéticas de reacción completas para la hidrogenación de citral, que nos permitan visualizar más concretamente lo que sucede en la superficie catalítica con toda la gama de reacciones en serie y paralelas presentes.

CAPITULO 6

Conclusiones

Los catalizadores de Pt y Ni soportados en silica gel y titania sol-gel no presentaron selectividades hacia la mezcla de alcoholes insaturados geraniol y nerol, a pesar de las especificidades de Pt y Ni, que permiten la reducción del enlace C=O de la molécula de citral. Esto indica que una combinación del método de preparación de los catalizadores, las propiedades físico-químicas de los sólidos catalíticos y las condiciones de reacción son factor determinante para que la ruta de reacción se favorezca hacia la reducción selectiva del enlace C=C de citral.

La presencia de Sn modifica las propiedades catalíticas del catalizador Pt/SG7, ya que en la relación Pt/Sn = 0.5 aumenta la actividad catalítica, para después disminuir conforme aumenta la cantidad de Sn. Esto sugiere que el estaño modifica a la dispersión metálica, aumentando en composiciones donde el Pt esta presente en mayor cantidad que el Sn. Un aumento en la cantidad de estaño bloquea o decora sitios activos causando una disminución en la actividad catalítica.

Cuando se hace uso de un promotor como Sn en el sistema catalítico de Pt/SG7, la interacción entre Pt y Sn presentan efectos electrónicos y geométricos conjugados. Estos efectos juegan un papel importante en la hidrogenación selectiva del enlace C=O de la molécula de citral, ya que obtiene la mezcla de geraniol y nerol. Conforme aumenta la cantidad de estaño, aumenta la selectividad hacia la mezcla de geraniol y nerol, alcanzando un máximo de 70% en la relación Pt/Sn = 1.0, y disminuyendo a 52% en la relación de Pt/Sn 1.5 debido a que disminuye el efecto de promoción, por transferencia de carga, entre Sn y Pt.

En los catalizadores de PtSn, la reducción del enlace C=C de citral y la presencia de reacciones consecutivas de productos permite considerar la formación de sitios activos no promovidos por Sn. El aumento en la cantidad de Sn permite aumentar el carácter ácido de los catalizadores promoviendo la ciclización de citronelal y la formación de isopulegol cuando se utilizó hexano como solvente.

La actividad catalítica, en la reacción de hidrogenación de citral, esta relacionada a la solubilidad de hidrógeno, siendo mayor la actividad catalítica en hexano como solvente que en isopropanol, por presentar mayor solubilidad de hidrógeno y como consecuencia mayor concentración y disponibilidad en la fase líquida.

La distribución de productos se ve influenciada por la naturaleza del solvente, ya que de estudios teóricos y experimentales, se demostró que en solventes polares la reactividad de citral es mas susceptible por la parte de los enlaces α,β -insaturados. Esta influencia del solvente permitió la formación de citronelol en el catalizador de Pt/SG7 con isopropanol como solvente. En los catalizadores bimetalicos de PtSn soportados en silica gel, el empleo de isopropanol como solvente le permitió al geraniol y nerol aumentar su selectividad y mantenerla constante a lo largo de la reacción en la relación Pt/Sn = 1; además evitó la formación de productos no deseados como acetales, isopulegol y 3,7-dimetiloctanol.

El uso de catalizadores de PtSn con soporte de alúmina, ya sea sintetizada por el método sol-gel o microemulsión, no mejoró la selectividad hacia los alcoholes insaturados geraniol y nerol comparado con los catalizadores de PtSn/SG7; y además permitió la formación de reacciones no deseadas.

El modelo cinético propuesto, para describir las reacciones paralelas y en serie para la hidrogenación de citral, se ajustó satisfactoriamente a los resultados experimentales.

Trabajo a futuro

El presente trabajo nos amplió el panorama de los factores que pueden estar involucrados en la hidrogenación selectiva de citral, con el objetivo de formar geraniol y nerol con altas selectividades. Los factores que están incluidos en esta tesis son: el efecto de la adición de un promotor y el efecto del solvente.

Los materiales catalíticos utilizados constaron de Pt y Sn variando la relación entre ellos. Este sistema catalítico ha sido estudiado en diversos medios de reacción, encontrando en el camino varios obstáculos en lo que concierne a la caracterización de las propiedades físico-químicas, las especies presentes en el catalizador que puedan ser funcionales para los objetivos determinados y además la optimización de la cantidad de los constituyentes. Para ellos se necesitan técnicas de caracterización de materiales que permitan dilucidar en buena medida la interacción entre el platino y el estaño. En la literatura se encuentran técnicas tales como XPS, TPR, espectroscopia Mönsbauer, EXAFS, entre otras, que permiten explicar la relación que existe entre las fases presentes en los sistemas catalíticos y la selectividad hacia cierto componente de la hidrogenación de citral. Para poder aplicar estas técnicas de caracterización y que aporten información útil tenemos que adentrarnos en la teoría de cada una de ellas. Es necesaria una tesis de doctorado enfocada hacia la caracterización de nuestros materiales catalíticos y poder aportar información más concreta acerca de lo que está ocurriendo con nuestros resultados experimentales de reacción presentados en esta tesis.

Por otro lado también existe la necesidad de proponer una cinética más completa y compleja que permita entender mejor lo que está ocurriendo en cada etapa del mecanismo de reacción; y así entender de manera más fundamental lo que por muchos años se ha dejado de lado y que es la cinética de reacción de hidrogenación de citral.

REFERENCIAS

1. Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, by John Wiley & Sons ed. Inc., 2001.
2. **Encyclopedia of Catalysis**, by John Wiley & Sons ed. Inc., 2007.
3. The Flavour and Fragrance High Production Volumes Consortia. **Test Plan for Terpenoid Primary Alcohols and Related Esters**, *web book*.
4. U. K. Singh, M. A. Vannice, **Liquid-Phase Citral Hydrogenation over SiO₂-Supported Group VIII Metal**, *J. Catal.*, **199** (2001) 73-84.
5. V. Ponec, **On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones**, *Appl. Catal. A: Gen.* **149** (1997) 27-48.
6. P. Gallezot, D. Richard, **Selective Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes**, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **40** (1998) 81-126.
7. P. Mäki-Arvela, L. P. Tiainen, A. K. Neyestanaki, R. Sjöholm, T. K. Rantakylä, E. Laine, T. Salmi, Dmitri Yu. Murzin, **Liquid Phase Hydrogenation of citral: suppression of side reactions**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **237** (2002) 181-200.
8. P. Mäki-Arvela, L. P. Tiainen, M. Lindblad, K. Demirkan, N. Kumar, R. Sjöholm, T. Ollonqvist, J. Väyrynen, T. Salmi, D. Yu. Murzin, **Liquid-phase hydrogenation of citral for production of citronellol: catalyst selection**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **241** (2003) 271-288.
9. A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, **High selective synthesis of menthols from citral in a one-step process**, *J. Catal.*, **224** (2004) 484-488.
10. A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, **Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral**, *J. Catal.*, **247** (2007) 155-165.
- 11a. U. K. Singh, M. A. Vannice, **Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Pt/SiO₂ Catalysts I. Temperature Effects on Activity and Selectivity**, *J. Catal.*, **191** (2000) 165-180.
- 11b. U. K. Singh, M. N. Sysak, M. A. Vannice, **Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Pt/SiO₂ Catalysts II. Hydrogenation of Reaction Intermediate Compounds**, *J. Catal.*, **191** (2000) 181-191.
- 12a. S. Mukherjee, M. A. Vannice, **Solvent effects in liquid-phase reactions I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects**, *J. Catal.*, **243** (2006) 108-130.
- 12b. S. Mukherjee, M. A. Vannice, **Solvent effects in liquid-phase reactions II. Kinetic modeling for citral hydrogenation**, *J. Catal.* **243** (2006) 131-148.
13. I. M. J. Vilella, S. R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O. A. Scelza, **Catalytic performance in citral hydrogenation and characterization of PtSn catalysts supported on activated carbon felt and powder**, *Appl. Catal. A: Gen.* **281** (2005) 247-258.
14. B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodríguez-Ramos, **Hydrogenation of Citral on Activated Carbon and High-Surface-Area Graphite-Supported Ruthenium Catalysts Modified with Iron**, *J. Catal.*, **204** (2001) 450-459.
15. R. Malathi, R. P. Viswanath, **Citral hydrogenation on supported platinum catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.* **208** (2001) 323-327.

-
16. A. M. Silva, O. A. A. Santos, M. J. Mendes, E. Jordão, M. A. Fraga, **Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **241** (2003) 155-165.
17. B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, **Influence of Mg and Ce addition to ruthenium based catalysts used in the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **205** (2001) 227-237.
18. E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, **Modification of catalytic properties over carbon supported Ru-Cu and Ni-Cu bimetallics I. Functional selectivities in citral and cinnamaldehyde hydrogenation**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **300** (2006) 120-129.
19. B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodríguez-Ramos, **Hydrogenation of Citral on Activated Carbon and High-Surface-Area Graphite-Supported Ruthenium Catalysts Modified with Iron**, *J. Catal.*, **204** (2001) 450-459.
20. F. Delbeq, P. Sautet, **A Density Functional Study of Adsorption Structures of Unsaturated Aldehydes on Pt(111): A Key Factor for Hydrogenation Selectivity**, *J. Catal.*, **211** (2002) 398-406.
21. M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, **Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **163** (1997) 111-122.
- 22a. T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, **Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on TiO₂ for citral hydrogenation I. Preparation and characterization of the catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **314** (2006) 64-72.
- 22b. T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, **Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on TiO₂ for citral hydrogenation II. Catalytic properties**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **314** (2006) 73-80.
23. J. Álvarez-Rodríguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Arcoya-Martin, **Modifications of the citral hydrogenation selectivities over Ru/KL-zeolite catalysts induced by the metal precursors**, *Catal. Today*, **107-108** (2005) 302-309.
24. G. Neri, C. Milone, A. Donato, L. Mercadante, A. M. Visco, **Selective hydrogenation of citral over Pt-Sn supported on activated carbon**, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **60** (1994) 83.
25. J. N. Coupé, E. Jordão, M. A. Fraga, M. J. Mendes, **A comparative study of SiO₂ supported Rh-Sn catalysts prepared by different methods in the hydrogenation of citral**, *Appl. Catal. A: Gen.* **199** (2000) 45-51.
26. F. Delbecq, P. Sautet, **Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption**, *J. Catal.* **220** (2003) 115-126.
27. G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheud-Especel, C. Montassier, P. Marecot, **Citral hydrogenation over alumina supported Rh-Ge catalysts Effects of the reduction temperature**, *Appl. Catal. A: Gen.* **257** (2004) 107-117.
28. P. Fouilloux, **Heterogeneous catalysis in fine chemicals**, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **41** (1988) 123.
29. A. B. da Silva, E. Jordão, M. J. Mendes, P. Fouilloux, **Effect of metal-support interaction during selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on platinum based bimetallic catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **148** (1997) 253-264.
-

-
30. J. Hájek, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Yu. Murzin, I. Paseka, T. Heikkilä, E. Laine, P. Laukkanen, J. Väyrynen, **Ruthenium-modified MCM-41 mesoporous molecular sieve and Y zeolite catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **251** (2003) 385-396.
31. M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, **Selective Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Supported Palladium**, *J. Catal.*, **172** (1997) 46.
32. U. K. Singh, M. A. Vannice, **Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts-a review**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **213** (2001) 1-24.
33. L. Alvarado-Perea, I. R. Galindo-Esquivel, E. S. Perez-Cisneros, J. A. de los Reyes-Heredia, T. Viveros, **The effect of Solvent on the Kinetics and Mass Transfer Resistances for 4,6 DMDBT HDS**, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **3** (2005) A27.
34. P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu. Murzin, **Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **292** (2005) 1-49.
35. A. Chatterjee, M. Chatterjee, Y. Ikushima, F. Mizukami, **The role of solvent on selective hydrogenation of conjugated and isolated C=C of Citral (3,7-dimethyl 2,6-octadienal)-a self-consistent reaction field study**, *Chem. Phys. Lett.*, **395** (2004) 143-149.
36. J. McMurry, **Química Orgánica**, Thomson editores, quinta edición, 2001.
37. C. Milone, C. Gangemi, R. Ingoglia, G. Neri, S. Galvagno, **Role of the support in the hydrogenation of citronellal on ruthenium catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **184** (1999) 89-94.
38. P. Reyes, H. Rojas, J. L. G. Fierro, **Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **248** (2003) 59-65.
39. M. Boutonet Kizling, C. Bigey, R. Touroude, **Novel method of catalyst preparation for selective hydrogenation of unsaturated aldehydes**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **135** (1996).
40. J. Escobar-Aguilar, tesis para obtener el grado de doctor en ciencias, **Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ sol-gel**, 2001, UAM-Iztapalapa México.
41. S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, **Preparation of catalyst from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **265** (2004) 33-41.
42. G. Pérez, J. L. Suaste, C. Barrales, J. A. de los Reyes-Heredia, J. Pérez, M. Reyes, T. Viveros, **On the Performance of Metal Supported Catalysts Prepared by Microemulsion: Sol Gel and Precipitation of the Support Precursor**, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **3** (2005) A31.
43. J. Aumo, J. Wärnå, T. Salmi, D. Yu. Murzin, **Interaction of kinetics and internal diffusion in complex catalytic three-phase reactions: Activity and selectivity in citral hydrogenation**, *Chem. Eng. Sci.*, **61** (2006) 814-822.
44. L. Tiainen, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, **Modelling of citral hydrogenation kinetics on a Ni/Al₂O₃ catalysts**, *Catalysis Today*, **48** (1999) 57-63.
45. E. Espinosa, O. Salcido, T. Viveros, *Memorias del AMIDIQ*, 2005.
46. J. C. Piña, B. Verastegui, S. Smid, T. Viveros, *Memorias del AMIDIQ*, 2006.
47. J. T Richardson, **Principles of Catalyst Development**, series: Fundamental and Applied Catalysis, 1989.
-

-
48. C.N. Satterfield, **Heterogeneous catalysis in industrial practice**, 2nd ed., McGraw-Hill, 1991.
49. M. B. Palmer, M. A. Vannice, The Effect of Preparation Variables on the Dispersion of Supported Platinum Catalysts, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30** (1980) 205-216.
50. F. Fajardie, J. F. Tempère, G. Djèga-Mariadassou, G. Blanchard, **Benzene Hydrogenation as a Tool for the Determination of the Percentage of Metal Exposed on Low Loaded Ceria Supported Rhodium Catalysts**, *J. Catal.*, **179** (1998) 469-476.
51. J. R. Anderson, **Estructure of metallic catalysts**, 1975, Academia Press.
52. H. Scott Fogler, **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas**, tercera edición, 2001, Prentice Hall.
53. R. C. Reid, J. M Prausnitz, B. E. Poling, **The Properties of Gases and Liquids**, 4th ed. McGraw-Hill, 1987.
54. S. I. Sandler, **Chemical and engineering thermodynamics**, 3rd ed., Wiley, 1999.
55. T. C. Watling, A. F. Gusovius, R. Prins, **Synthesis of Methanol from CO over Ca-Promoted Pt/SiO₂**, *J. Catal.*, **188**, (1999) 233-236.
56. O. A. Bariãs, A. Holmen, E. A. Blekkan, **Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts Preparation, Characterization, and Activity Measurements**, *J. Catal.*, **158** (1996) 1-12
57. P. Chantaravitoon, S. Chavadej, J. Schwank, **Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: effect of catalyst preparation and chemisorption methods on H₂ and O₂ uptake**, *Chem. Eng.*, **98** (2004) 99-104.
58. S. Toppi, C. Thomas, C. Sayag, D. Brodzki, F. Le Peltier, C. Travers, G. Djéga-Mariadassou, **Kinetics and Mechanisms of n-Propylbenzene Hydrodelakylation Reactions over Pt(Sn)/SiO₂ and (Cl-)Al₂O₃ Catalysts in Reforming Conditions**, *J. Catal.*, **210** (2002) 431-444.
59. Y. Zhang, Y. Zhou, A. Qiu, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, **Propane dehydrogenation on PtSn/ZSM-5 catalyst: Effect of tin as a promoter**, *Catal. Com.*, **7** (2006) 860-866.
60. R. Burch, **Platinum-tin reforming catalysts: I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin**, *J. Catal.*, **71** (1981) 348-359.
61. G. Neri, C. Milone, S. Galvagno, A. P. J. Pijpers, J. Schwank, **Characterization of Pt-Sn/carbon hydrogenation catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen.*, **227** (2002) 105-115.
62. I. Contreras-Andrade, Tesis para obtener el grado de M. en C., **Actividad y desactivación en la reformación catalítica de n-heptano en catalizadores bifuncionales de Pt-Sn soportados en Al₂O₃, y óxidos mixtos de Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-TiO₂ y Al₂O₃-La₂O₃**, UAM-I México, 2005.
63. A. Dandekar, M. A. Vannice, **Crotonaldehyde Hydrogenation on Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂ SMSI Catalysts**, *J. Catal.*, **183** (1999) 344-354.
64. M. Boudart, **Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis**, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 661-666.
65. Z. Paal, A. Gyóry, I. Uszkurat, S. Oliver, . Guérin, C. Kappenstein, **Pt/Al₂O₃ Catalysts and Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Two Different Methods: Hydrogen Pressure Effects in the Reaction of n-Hexane**, *J. Catal.*, **168** (1997) 164-175.
66. A. A. Wijsmeier, A. P. J. Kieboom, H. Van Bekkum, **Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over Ru/TiO₂ as compared to Ru/SiO₂**, *Appl. Catal.*, **25** (1986) 181.
-

67. S. R. de Miguel, M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, **Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone**, *Catalysis Today*, **66** (2001) 289-295.

68. D. W. Marquart, **An algorithm for least squares estimation on nonlinear parameter**, *SIAM Journal*, **11** (1963) 431-441.

APÉNDICES

Apéndice A

Reactivos utilizados en la síntesis de catalizadores y en la hidrogenación de citral en fase líquida.

Silica Gel 7, J. T. Baker, diámetro promedio medio 60 Å, diámetro de partícula promedio 5-40 µm, densidad de bulk 0.35 g/cc.

Ácido cloroplátinico hexahidratado, Strem, %Pt-39.85, PM: 409.8.

Isopropanol, J. T. Baker, 99.9%, PM: 60.10, d: 0.7820.

Hexanos, J. T. Baker, 100%, PM: 86.18.

Citral, Aldrich, 95% mezcla de cis y trans, PM: 152.24, d: 0.888.

Cloruro estanoso, J. T. Baker, 98.7%, PM: 225.63.

Isopropóxido de aluminio, Strem, 98%, PM: 204.25.

Cetil trimetil bromuro de amonio, Aldrich, PM: 364.46.

1-butanol, Aldrich, grado reactivo, PM: 74.12.

Nitrato de níquel hexahidratado, J. T. Baker.

Apéndice B

Cromatogramas de los productos de reacción de la hidrogenación de citral utilizando catalizadores de Pt y PtSn en hexano e isopropanol como solventes.

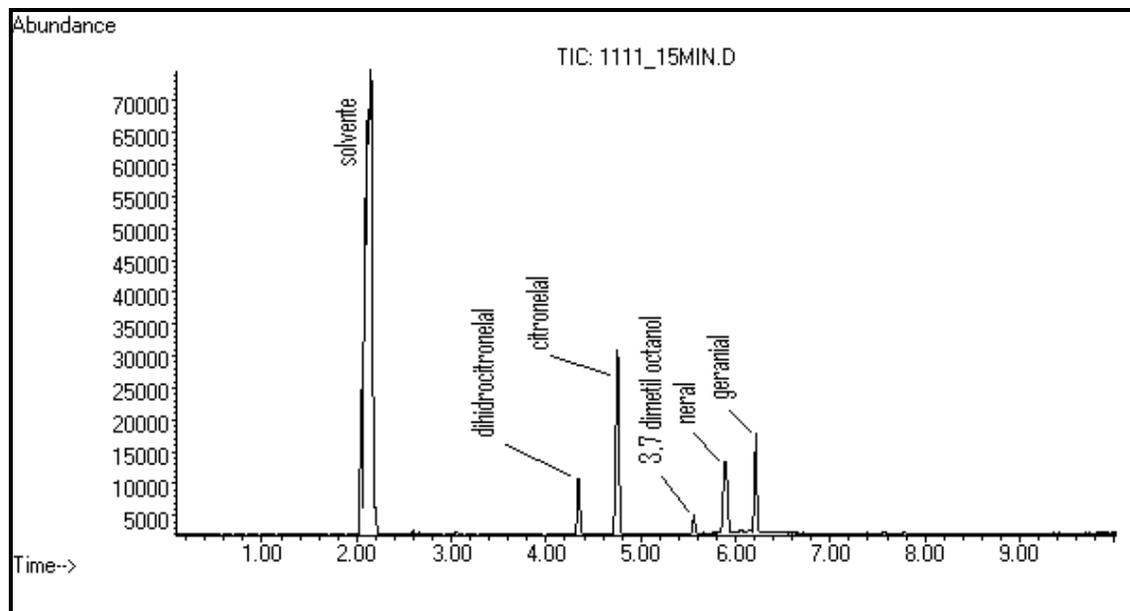


Figura A1 Cromatograma obtenido para una muestra de reacción de hidrogenación de citral con un catalizador de Pt/SG7 en hexano como solvente.

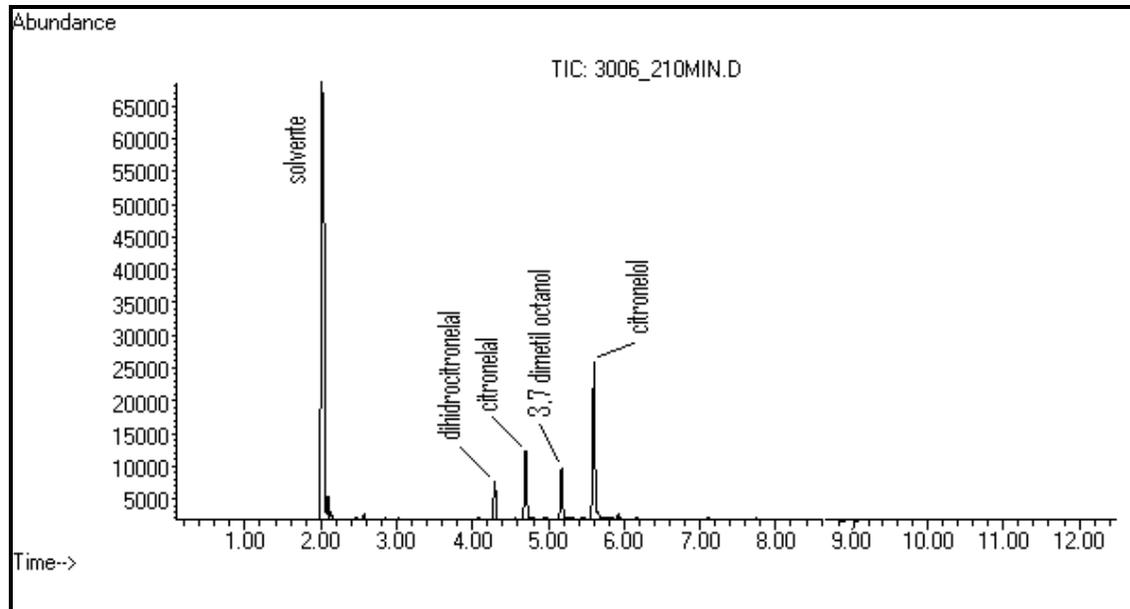


Figura A2 Cromatograma obtenido para una muestra de reacción de hidrogenación de citral con un catalizador de Pt/SG7 en isopropanol como solvente.

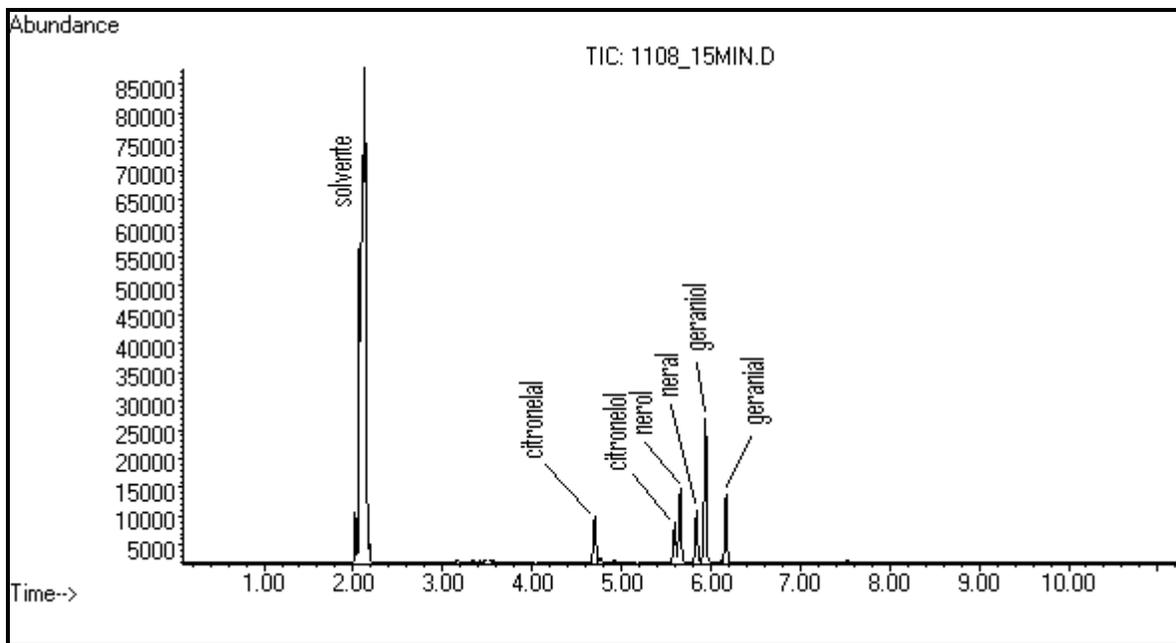


Figura A3 Cromatograma obtenido para una muestra de reacción de hidrogenación de citral con un catalizador de PtSn/SG7 en hexano como solvente.

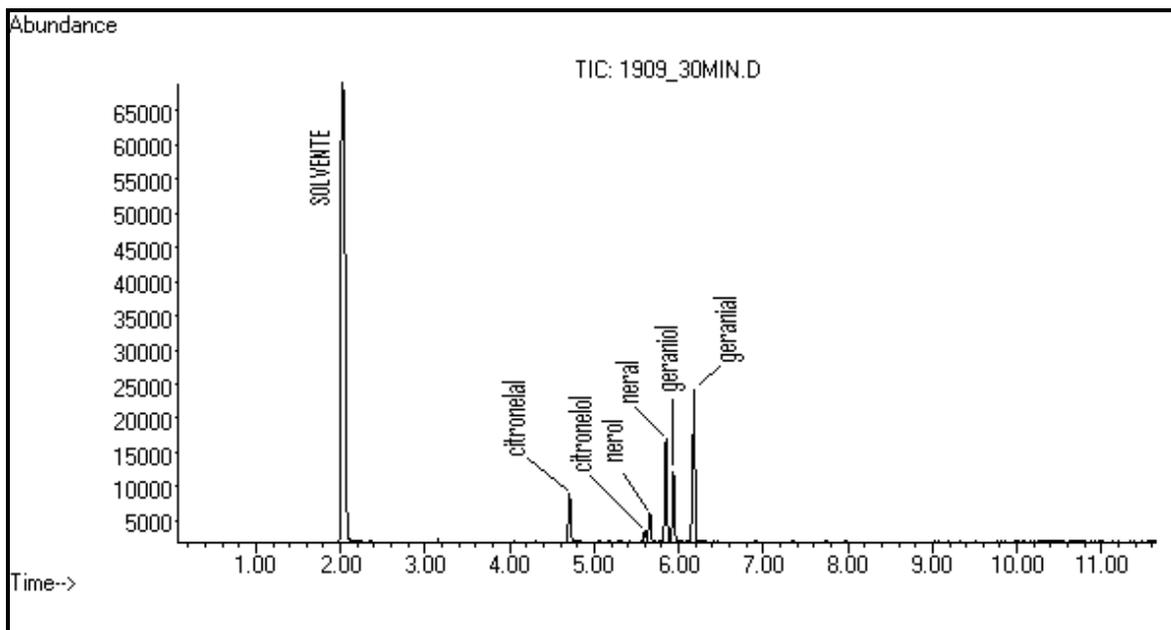


Figura A4 Cromatograma obtenido para una muestra de reacción de hidrogenación de citral con un catalizador de PtSn/SG7 en isopropanol como solvente.

Apéndice C

Resultados de quimisorción de H₂ de los catalizadores de Pt y PtSn soportados.

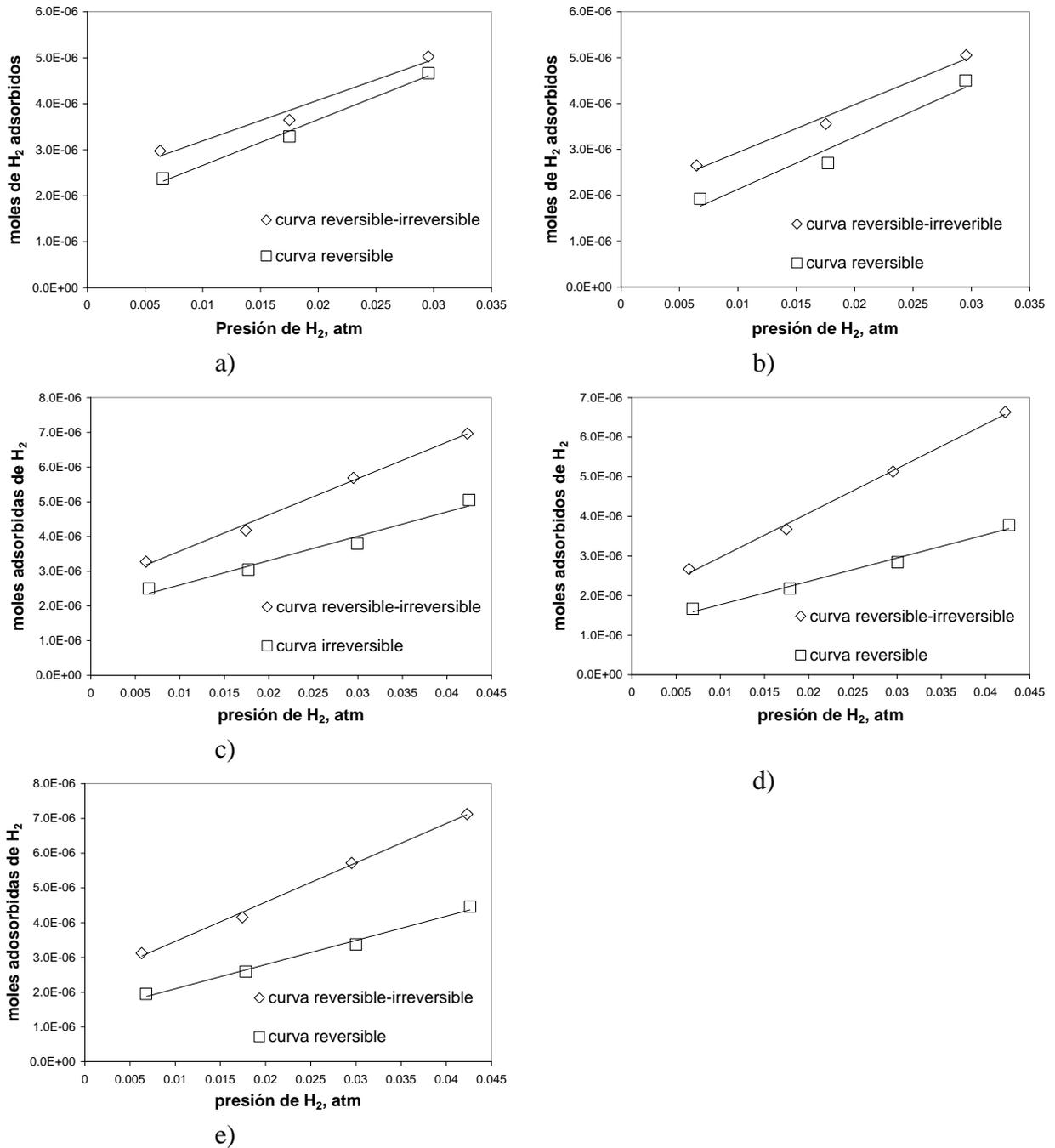


Figura C.1. Isothermas de quimisorción de H₂ para los catalizadores a) Pt/SG7, b) PtSn0.5/SG7, c) PtSn1.0/SG7, d) PtSn1.5/SG7, e) PtSn/Al₂O₃-MEP

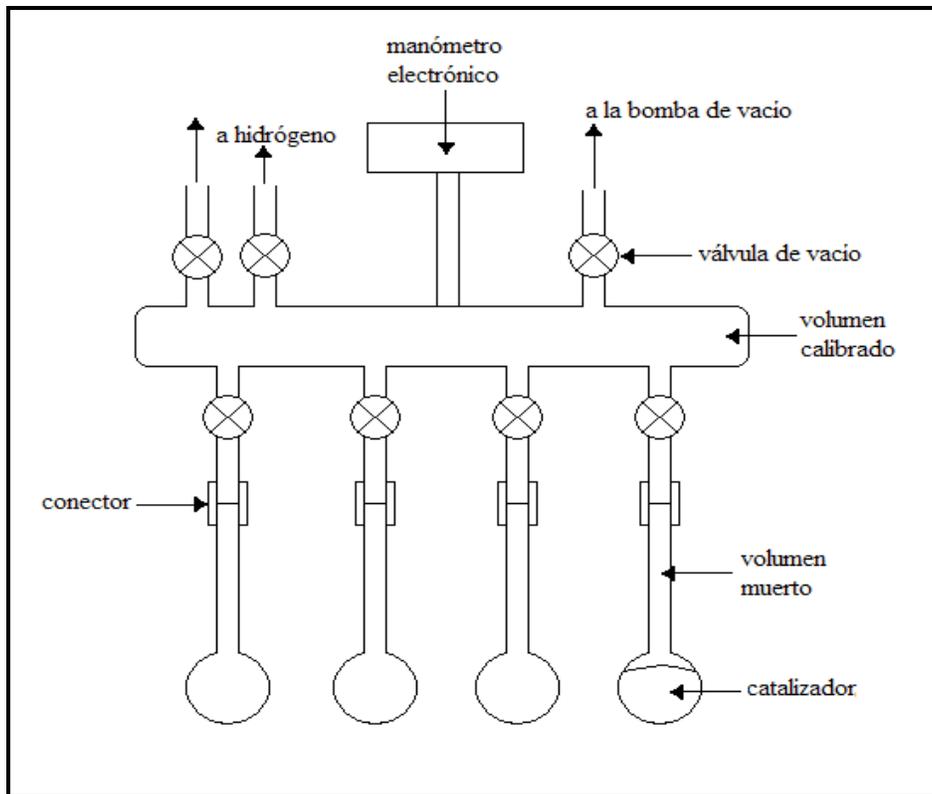


Figura C.2 Esquema de equipo de quimisorción.

Apéndice D

Resultados estadísticos de coeficiente de correlación R^2 y de desviación estándar para el análisis del ajuste de parámetros cinéticos.

NCSS 2001 and PASS 2000 Copyright © 2001 by Jerry Hintze all right reserved.

Pt/SG7 en hexano

Tabla C.1 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
Pt/SG7 en hexano	Citral	0.9970
	CAL	0.9939
	DHCAL	0.8988
	DHCOL	0.9640

Pt/SG7 en isopropanol

Tabla C.2 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
Pt/SG7 en isopropanol	Citral	0.9955
	CAL	0.9954
	COL	0.9923
	DHCAL	0.9526
	DHCOL	0.9979

PtSn0.5/SG7 en hexano

Tabla C.3 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
PtSn0.5/SG7 en hexano	Citral	0.9983
	GOL+NOL	0.9886
	CAL	0.9804
	COL	0.9845
	DMOCTOL	0.9955

PtSn1.0/SG7 en hexano

Tabla C.4 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
PtSn1.0/SG7 en hexano	Citral	0.9978
	GOL+NOL	0.9972
	CAL	0.9973
	COL	0.9841

PtSn0.5/SG7 en isopropanol

Tabla C.5 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
PtSn0.5/SG7 en isopropanol	Citral	0.9989
	GOL+NOL	0.9955
	CAL	0.9920
	COL	0.9884

PtSn1.0/SG7 en isopropanol

Tabla C.6 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
PtSn1.0/SG7 en hexano	Citral	0.9822
	GOL+NOL	0.9888
	CAL	0.9452
	COL	0.9924

PtSn1.5/SG7 en isopropanol

Tabla C.7 Coeficiente de correlación R^2 para ajuste de datos experimentales determinados por NCSS

Catalizador	Componente	R^2 (a)
PtSn1.5/SG7 en hexano	Citral	0.8821
	GOL+NOL	0.9861
	CAL	0.9066
	COL	0.9832

Tabla C.8 Resultados de error estándar asintótico para la estimación de parámetros.

Catalizador	Parámetro	Estimación	Error estándar asintótico
PtSn0.5/SG7 isopropanol	<i>k1</i>	2,8834E-02	4,0480E-04
	<i>k2</i>	1,8097E-02	7,6087E-04
	<i>k3</i>	5,3523E-04	1,1235E-04
	<i>k4</i>	2,9223E-02	1,6910E-03
PtSn0.5/SG7 hexano	<i>k1</i>	7,3593E-02	3,1613E-03
	<i>k2</i>	4,0502E-02	3,4618E-03
	<i>k3</i>	1,9982E-02	1,3235E-03
	<i>k4</i>	1,8033E-02	9,0024E-04
	<i>k6</i>	3,5818E-03	2,1780E-04
PtSn1.0/SG7 isopropanol	<i>k1</i>	8,5326E-04	1,2522E-05
	<i>k2</i>	5,8676E-03	6,4346E-04
	<i>k4</i>	7,4561E-03	1,4431E-03
PtSn1.0/SG7 hexano	<i>k1</i>	5,5132E-02	1,1167E-03
	<i>k2</i>	1,9564E-02	5,3389E-04
	<i>k3</i>	2,6624E-03	1,9032E-04
	<i>k4</i>	4,2904E-02	1,4869E-03
PtSn1.5/SG7 hexano	<i>k1</i>	3,6820E-03	1,9541E-04
	<i>k2</i>	3,7241E-03	3,4363E-04
	<i>k3</i>	7,5098E-04	2,4399E-05
	<i>k4</i>	1,2212E-02	1,5944E-03
Pt/SG7 isopropanol	<i>k2</i>	1,4844E-02	4,4837E-04
	<i>k4</i>	8,4104E-03	4,7575E-01
	<i>k5</i>	2,2920E-03	4,7512E-01
	<i>k6</i>	8,4506E-04	2,9071E-04
	<i>k7</i>	1,4271E-02	1,1071E-03