



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Comportamiento de catalizadores en la hidrogenación de  
citral: Efecto de la adición de Sn y Ge a catalizadores de  
Pt soportados en óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Tesis que presenta

**Victoria Eugenia Tamayo Galván**

Para obtener el grado

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: **Dr. Tomás Viveros García**

Jurado Calificador:

Presidente: **Dr. Juan Méndez Vivar** UAM-I

Secretario: **Dr. Tomás Viveros García** UAM-I

Vocal: **Dr. Ignacio Galindo Esquivel** UGTO

México, D.F., Octubre 2011



**Casa abierta al tiempo**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

UNIDAD IZTAPALAPA

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**Comportamiento de catalizadores en la hidrogenación de citral:  
Efecto de la adición de Sn y Ge a catalizadores de Pt soportados en  
óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

TRABAJO DE TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)  
PRESENTA:

**I.Q. Victoria Eugenia Tamayo Galván**

Asesor:

  
**Dr. Tomás Viveros García**

México DF., Octubre 2011

## **AGRADECIMIENTOS**

Al **CONACyT** por el apoyo económico otorgado a través de su sistema de becas.

Al Dr. **Tomás Viveros García** por el apoyo que siempre me ha brindado a lo largo de los tiempos en que se ha desarrollado este trabajo de investigación.

Al Dr. **Juan Méndez Vivar** y Dr. **Ignacio Galindo Esquivel** por los nutritivos comentarios y discusiones acerca del proyecto de investigación.

A mis padres y hermanos.

A mis queridos compañeros y equipo: Smid Santiago Pedro, Irma Calette, Francisco Ramírez y compañeros del laboratorio Gustavo Pérez, Sara Nuñez, Mateo Flores y Juan Carlos Piña.

A los jóvenes de la generación, equipo: Eliseo Hernández y Gustavo Fortunatt, Matías Manzano, Alejandro Suárez, Luis Alberto Arellano, Agustín, José Rocha y Dafnis Aguilar.

A Diana Vázquez, Lupis Pérez, Ana Y. Palacios y Lizeth

Al tiempo enriquecedor por lo que dejo, lo que es y lo que viene...

## RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se estudió la hidrogenación selectiva de citral en fase líquida empleando catalizadores monometálicos de Pt (1% en peso, sintetizados por la técnica de impregnación húmeda incipiente) soportados en los óxidos metálicos: SiO<sub>2</sub> (100%), SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95%-5%) y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) preparados a través del método sol-gel ácido-base para los dos primeros y para el último empleando únicamente una etapa ácida; además se evaluó la contribución de la adición de promotores de selectividad hacia la producción de los alcoholes insaturados del tipo Ge y Sn (coimpregnación en relaciones molares Pt/Ge = Pt/Sn = 1.0 y Pt/Ge = 2.5). Las condiciones de reacción para todos los catalizadores (activados en flujo de H<sub>2</sub> a 500°C) fueron: sistema isotérmico a 100°C, presión de H<sub>2</sub> a 13.78 atm y concentración inicial de citral de 0.1 M en isopropanol. Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo en régimen cinético, para lo cual se evaluaron las limitaciones de transferencia de masa internas y externas a través de los criterios de Weisz-Prater y Mears, calculando las velocidades de reacción por ajuste de parámetros a un modelo pseudo-homogéneo de primer orden. Las propiedades de los catalizadores obtenidos fueron caracterizadas por técnicas fisicoquímicas. La implementación de metodologías de síntesis sol-gel en dos etapas ácido-base para el sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95%-5%) y una etapa ácida para SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) diseñadas para efectuar una condensación rápida de los soles homogéneos de ambos precursores permitió la obtención de geles precursores de sólidos mesoporosos. Aunado a lo anterior el secado a temperatura ambiente con movimiento mecánico promueve sólidos con un mayor tamaño de poro que aquellos en los que esta condición es omitida, sin invertir un gasto energético en contraste con las etapas de secado solvotérmico (a presión autógena a 120°C) las cual no ofrecieron un aporte al tamaño de poro para los materiales sintetizados. Los principales productos de hidrogenación para los catalizadores monometálicos de Pt soportados en los óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95%-5%) y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) fueron geraniol y nerol, atribuyéndose la promoción de la selectividad a la activación del grupo C=O por la presencia de sitios ácidos (Lewis) presentes en los soportes empleados. Además para catalizadores soportados en el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) fue detectada la formación de

isopulegol que es el producto de ciclización de citronelal evidenciando una diferencia en la distribución de sitios ácidos presenten con respecto al  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%). La caracterización de los catalizadores monometálicos por Espectroscopia de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) registra un incremento de cuatro veces el tamaño de partícula (10.5 nm) metálica soportada sobre el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con respecto a los demás soportes estudiados, sin embargo se sugiere que es una respuesta a la diferente interacción obtenida entre platino y los diversos soportes. El solvente empleado en la preparación de soluciones de impregnación tiene un efecto sobre la actividad catalítica de los materiales, siendo más activos aquellos empleando acetona con respecto a los que se usó agua desionizada.

La adición de Ge a catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%) incrementa la selectividad hacia los alcoholes insaturados, guardando una relación inversa entre cantidad presente de Ge y actividad catalítica; la disminución de actividad fue atribuida a la obstrucción de sitios metálicos hidrogenantes por un efecto de decorado de Pt por parte del Ge mientras que el incremento en selectividad tiene relación con la formación de sitios ácidos de Lewis por polarización entre los dos metales. Para los materiales bimetalicos Pt-Ge soportados en el óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) la adición de Ge no represento una disminución en la actividad catalítica, encontrándose el mejor desempeño catalítico (conversión de 81% y selectividad hacia alcoholes insaturados de 88%, en 520 min) de toda la serie analizada para catalizador con una relación molar Pt/Ge = 1.0. El Sn como promotor de selectividad provocó una importante disminución de la actividad catalítica de todos los sistemas estudiados (aproximadamente un 97% con respecto a catalizadores monometálicos), sin embargo para una relación molar Pt/Sn = 1.0 se detectó la selectividad más alta hacia geraniol y nerol para los sistemas  $\text{SiO}_2$  (100%) con un 71 % y un 100% para  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%).

## ÍNDICE

### CAPÍTULO 1

<b>1.1 Introducción. Químicos Finos</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Citral y alcoholes insaturados</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Hidrogenación con catalizadores heterogéneos</b>	<b>4</b>
Mecanismos	5
Especificidad del metal	6
Efectos estéricos en las superficies metálicas	8
Efectos estéricos del soporte y ligandos	9
Efecto de los productos de reacción y contaminantes	9
Efecto de un segundo metal	10
Efecto del soporte	18
<i>Área superficial y características ácidas (óxidos mixtos)</i>	19
<i>Soportes con efecto SMSI</i>	27
<i>Efectos electrónicos del soporte</i>	29
Influencias de las condiciones de reacción	31
Efecto del solvente	32
<b>1.4 Planteamiento del problema</b>	<b>34</b>
<b>1.5 Hipótesis</b>	<b>36</b>
<b>1.6 Objetivo general</b>	<b>37</b>
Objetivos particulares	37

### CAPÍTULO 2

<b>2.1 Métodos experimentales</b>	<b>38</b>
Síntesis de catalizadores	38
<i>Óxidos mixtos. Método Sol-Gel</i>	39
<i>Método: Etapa ácida</i>	42
<i>Método: Dos etapas ácido-base</i>	45

<i>Catalizadores. Método de Impregnación Incipiente</i>	<b>50</b>
<i>Catalizadores. Calcinación y Activación</i>	<b>52</b>
Métodos de caracterización	<b>53</b>
<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	<b>53</b>
<i>Fisisorción de nitrógeno</i>	<b>54</b>
<i>Método de Bruanuer-Emmett-Teller (BET)</i>	<b>54</b>
<i>Difracción de Rayos X. DRX</i>	<b>58</b>
<i>Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. HRTEM</i>	<b>58</b>
Actividad Catalítica	<b>59</b>
<i>Efectos de transporte. Criterio de Weisz y Prater</i>	<b>60</b>
<i>Mecanismo cinético</i>	<b>62</b>
<i>Ajuste de parámetros cinéticos</i>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>3.1 Resultados experimentales</b>	<b>69</b>
<i>Síntesis de soportes catalíticos (Método Sol-Gel)</i>	<b>69</b>
<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	<b>71</b>
<i>Fisisorción de nitrógeno. Método de Bruanuer-Emmett-Teller (BET).</i>	<b>74</b>
<i>Óxidos mixtos. Método Sol-Gel</i>	<b>74</b>
<i>Catalizadores monometálicos (Pt) y bimetálicos (Pt/Sn = 1.0, Pt/Ge =</i>	<b>83</b>
<i>1.0 y Pt/Ge = 2.5)</i>	
<i>Difracción de Rayos X de óxidos sintetizados (DRX)</i>	<b>85</b>
<i>Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. HRTEM</i>	<b>86</b>
Actividad Catalítica	<b>98</b>
<i>Hidrogenación selectiva de citral</i>	<b>98</b>
<i>General</i>	<b>98</b>
<b>Catalizadores monometálicos</b>	<b>100</b>
<i>Efecto del soporte</i>	<b>100</b>
<i>Metodología de impregnación metálica</i>	<b>103</b>
<i>Propiedades texturales</i>	<b>106</b>

<b>Catalizadores bimetálicos</b>	<b>110</b>
$SiO_2$	<b>110</b>
$SiO_2-TiO_2$	<b>114</b>
$SiO_2-ZrO_2$	<b>117</b>
<i>Ajuste de parámetros y Efectos de transporte. Criterio de Weisz-Prater y Criterio de Mears</i>	<b>122</b>
 <b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>4.1</b> Discusión de resultados	<b>129</b>
Efecto del método de síntesis sobre propiedades texturales de óxidos metálicos: $SiO_2$ , $SiO_2-ZrO_2$ y $SiO_2-TiO_2$	<b>129</b>
Efecto del tipo de soporte en catalizadores monometálicos	<b>134</b>
Efecto del método de impregnación sobre catalizadores monometálicos	<b>137</b>
Efecto de la adición de Ge como promotor de selectividad	<b>139</b>
Efecto de la adición de Sn como promotor de selectividad	<b>143</b>
 <b>CONCLUSIONES</b>	<b>145</b>
<b>Trabajo a futuro</b>	<b>148</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>149</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>151</b>





Casa abierta al tiempo

# CAPÍTULO 1

En el presente capítulo se describe una perspectiva general del estado del arte acerca de la síntesis de los alcoholes insaturados derivados del citral por procesos que involucran catálisis heterogénea conduciendo a establecer el planteamiento del proyecto de investigación.

### **1.1 INTRODUCCIÓN. Químicos Finos**

La aplicación de técnicas catalíticas para la producción de químicos finos y farmacéuticos es importante, especialmente con el aumento de la conciencia medio ambiental (Singh y col 2001a). El compromiso mundial por la protección al medio ambiente ha generado nuevas legislaciones ambientales, que deben ser respetadas por las compañías productoras y que ha implicado un cambio en la gestión de los recursos materiales, energéticos, humanos y económicos.

Dentro del actual panorama, el diseño de productos es desarrollado en términos de la viabilidad de los procesos productivos tanto económicamente como considerando aspectos ecológicos y sociales; lo anterior ha dado lugar al diseño del ciclo de vida de los productos, con el objetivo de establecer procesos sostenibles que minimicen el consumo de energía y materiales, así como la cantidad de residuos y las emisiones ambientales generados durante su ciclo de vida, mientras se mantiene el bienestar y los beneficios empresariales. Los ingenieros químicos tienen una posición única para desempeñar un decisivo papel en esta revolución tecnológica con su amplia formación en el diseño de productos, la transformación química y la ingeniería de sistemas.

Un químico fino es aquel producto que posee un precio mayor a 10 dólares/ kg y una producción anual mundial menor a las 10 000 toneladas; dentro de los cuales figuran: especialidades químicas, farmacéuticos, pesticidas, saborizantes y fragancias. Desde un punto de vista químico los compuestos que pertenecen a química fina son por lo general, moléculas multifuncionales y, en consecuencia, son de baja volatilidad y limitada estabilidad térmica. Esto significa que los procesos se realizan generalmente en fase

---

líquida. La fabricación de productos de química fina a menudo involucra síntesis múltiples y, en general, efectuada en equipos multipropósitos.

Los procesos convencionales bajo los cuáles se sintetizan químicos finos incluyen una serie de pasos donde se emplean reactivos estequiométricos y que tiene por resultado la acumulación de sales inorgánicas que son removidas prácticamente del producto final. Recordando el alto valor económico que muchos de los químicos finos poseen en el mercado, se tiene la necesidad de desarrollar nuevos esquemas de síntesis en el marco del diseño del ciclo de vida de los productos. Los procesos de carácter catalítico conducen los mecanismos de reacción por rutas selectivas para la obtención de productos particulares en una red de reacciones complejas, tal comportamiento les da un factor de gran interés en investigación. Han sido estudiados procesos de síntesis con un enfoque en las técnicas de catálisis homogénea las cuales ofrecen un potencial significativo debido a que éstas pueden ser ajustadas a nivel molecular a través de modificaciones del ligando empleado. En el caso de los procesos vía catálisis heterogénea el proceso de afinación implica mayor dificultad, sin embargo ofrece ventajas importantes sobre los procesos homogéneos como una manipulación y separación del producto final sencilla, recuperación del catalizador y regeneración que le confiere interés desde el punto de vista industrial.

El punto central de éxito en catálisis heterogénea es el desarrollo de un catalizador eficaz en términos de composición y funcionalidad; la capacidad de lograr un mejor control de la microestructura, la química y el medio de reacción para un catalizador permite la manipulación sistemática de la actividad del catalizador, selectividad y estabilidad.

## 1.2 Citral y alcoholes insaturados

El citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) es uno de los principales componentes del zacate de limón. Este es considerado como un modelo interesante de molécula (aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado), ya que posee tres sitios posibles de hidrogenación: un grupo carbonilo, un enlace C=C conjugado con el grupo carbonilo y un enlace aislado C=C (Vilella y col. 2007). El citral existe en dos formas isoméricas *cis* y *trans* y también puede estar ciclado.

Los productos que resultan de su hidrogenación (Figura 1.1) tienen importantes usos en la síntesis de saborizantes y también en las industrias farmacéutica y cosmética.

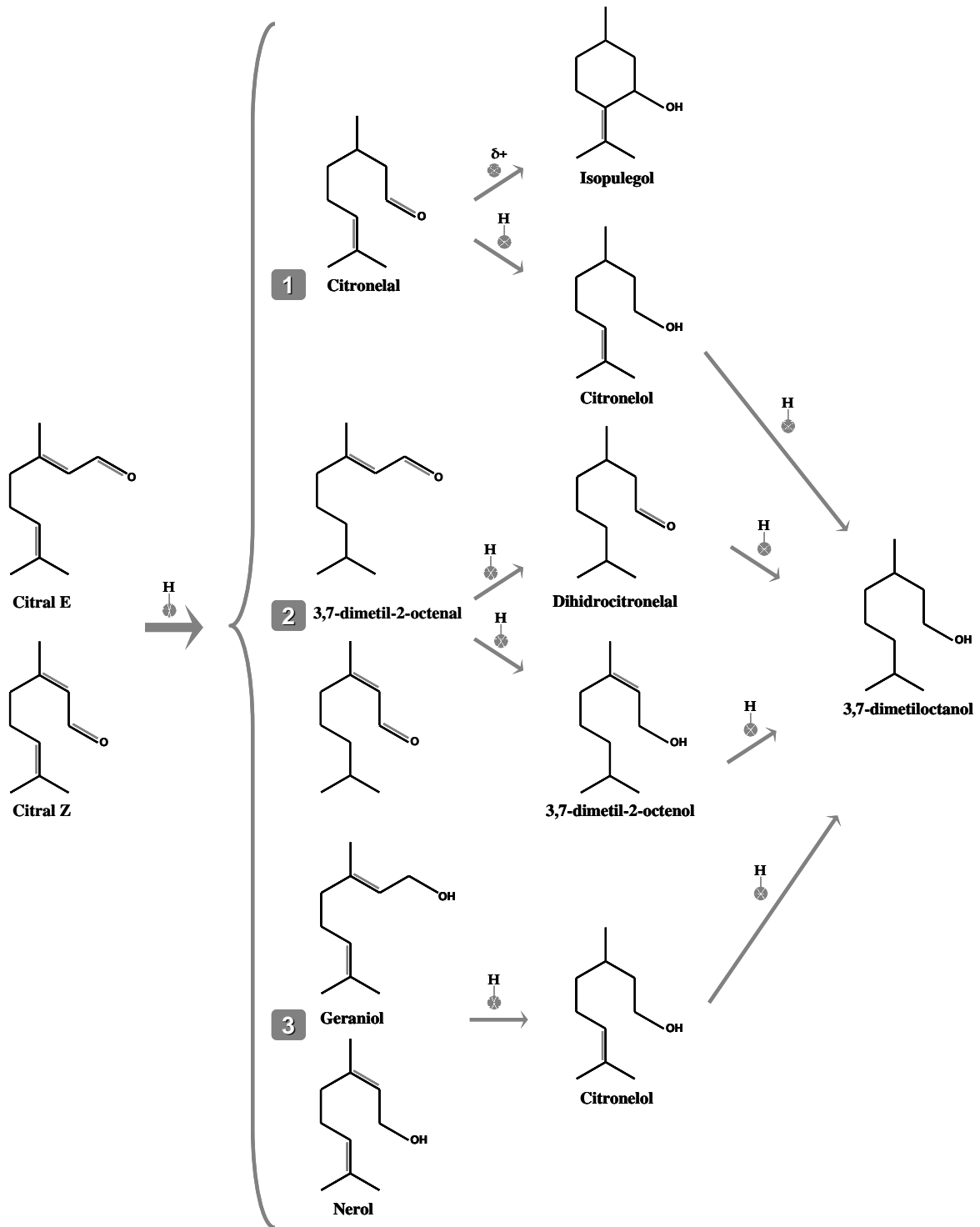


Figura 1.1. Red de reacciones para la hidrogenación de citral.

La hidrogenación del grupo carbonilo es termodinámicamente menos favorecida que la hidrogenación de los enlaces  $C=C$ . Por lo que una línea de investigación ha estado enfocada a la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo para producir los alcoholes insaturados (UA) nerol y geraniol (Vilella y col. 2007) con la minimización de productos no deseados. El geraniol es un alcohol de terpeno comercialmente importante que se encuentra en los aceites esenciales de varias plantas aromáticas. Es una de las moléculas más importantes en las industrias de sabor y aroma, y es un ingrediente común en productos de consumo producidos por estas industrias. El geraniol se encuentra entre los cincuenta primeros productos producidos por volumen de fabricación de fragancias y es por lo tanto de gran interés en la actualidad. Además de su agradable olor, posee propiedades insecticidas y repelentes por lo que tiene aplicaciones como agente de control de plagas. Recientemente se ha sugerido que se encuentra dentro de una nueva clase de agentes anticancerígenos (Chen y Viljoen, 2010).

El diseño racional de catalizadores heterogéneos de metales soportados que sean selectivos involucra una serie de factores, los cuales pueden afectar la actividad y selectividad de los catalizadores; estos aspectos son: la selección del metal activo y del soporte, el precursor metálico, los métodos de preparación y activación, la selección de las condiciones de reacción y el modo de operación (Maeki-Arvela y col. 2005).

### **1.3 Hidrogenación con catalizadores heterogéneos**

La optimización de recursos (materia prima, energía y residuos) en la síntesis de químicos finos de alto valor comercial caracterizada por redes complejas de reacción, demanda el diseño racional de catalizadores heterogéneos capaces de producir los compuestos de interés a través de rutas selectivas. Esta necesidad implica la manipulación de los procedimientos de síntesis de catalizadores heterogéneos con el objetivo de obtener materiales con propiedades fisicoquímicas específicas que les aporten cualidades selectivas.

El platino ha sido el metal más empleado como metal activo en hidrogenaciones quimioselectivas. El Pt no es intrínsecamente selectivo para producir alcoholes insaturados, aunque altas selectividades hacia alcoholes insaturados pueden ser alcanzadas dependiendo en un grado importante de la estructura estérica del reactivo (Ekou y col. 2006).

### **Mecanismos**

Los trabajos pioneros de Voorhees y Adams (1922) de los veinte establecieron el camino para las subsecuentes investigaciones en catálisis heterogénea. Sin embargo, muchas investigaciones han sido llevadas a cabo para la hidrogenación de aldehídos insaturados con la finalidad de determinar el modelo bajo el cuál se efectúan las reacciones y establecer las relaciones entre la selectividad y la estructura del catalizador.

Cordier y col. (1984) examinó algunos de los factores que pueden afectar la selectividad de alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tales como la naturaleza del catalizador (metal, soporte y las condiciones de preparación), el solvente y la adición de promotores. Kluson y Cervený (1995) examinaron el uso de rutenio en la hidrogenación del grupo C=O. Finalmente, Gallezot y Richard (1994) presentan una breve revisión de la quimioselectividad de la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, que remarca el efecto de la estructura de los catalizadores heterogéneos sobre la selectividad de los alcoholes insaturados.

La hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados puede seguir diferentes caminos, puesto que la adición de hidrógeno en cada uno de los diferentes dobles enlaces conduce a un producto diferente, sin embargo la hidrogenación subsecuente en los enlaces C=C y el C=O produce un alcohol saturado. Por lo anterior estas reacciones ofrecen diferentes caminos para la quimioselectividad y regioselectividad de la transformación. Los alcoholes insaturados se isomerizan a aldehídos saturados. Las reacciones de isomerización se llevan a cabo para hidrogenaciones en fase vapor. Por lo que varias de las investigaciones en la hidrogenación de crotonaldehído muestran que cantidades significativas de alcohol crotilico se isomeriza a butiraldehído. Pero, Campelo y col. (1988) han mostrado que alcoholes

---

insaturados también se pueden isomerizar a aldehídos saturados en fase líquida sobre catalizadores de Rh/AlPO<sub>4</sub>.

Ha sido determinado que la hidrogenación del grupo carbonilo de sistemas  $\alpha,\beta$ -insaturados en la superficie del metal ocurre vía el mecanismo Horiuti-Polyani el cual involucra los estados de adsorción  $\text{di-}\sigma_{\text{C=O}} \eta^2$ ,  $\text{di-}\sigma_{\text{C=C}} \eta^2$  y  $\text{di-}\pi \eta^2$  ( $\eta^4$ ). Chuvylkin y col. (1986) investigaron la influencia de la estructura electrónica de los aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados (citrinal y cinamaldehído) en mecanismos de hidrogenación. Varias hipótesis han sido propuestas para la adsorción de moléculas en la superficie metálica, sin embargo características específicas como la naturaleza, propiedades electrónicas y la geometría de la superficie metálica no fueron consideradas.

Delbecq y Sautet (1995) emplearon los cálculos semiempíricos de Hückel extendidos para efectuar estudios de la adsorción de varios aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados en las caras de cristales de paladio y platino y encontraron que el modo de adsorción de las moléculas depende fuertemente de la naturaleza del metal y del tipo de cara expuesta. La selectividad puede ser mejorada por un decremento de la energía del enlace C=C como consecuencia de un incremento de la interacción repulsiva de los cuatro electrones con el metal. Alternativamente, la selectividad puede ser mejorada favoreciendo la interacción del sistema  $\pi$  C=O con la superficie; por lo tanto, la presencia de sitios ácidos de Lewis activan el grupo carbonilo. Asimismo el enriquecimiento de la superficie metálica con electrones por interacción con el soporte o ligando favorecerá la adsorción C=O.

### **Especificidad del metal**

Para las reacciones de hidrogenación en general, la actividad catalítica se considera una función de los factores electrónicos y geométricos relacionados con los sitios activos conformados, casi invariablemente, por los cristales metálicos completamente reducidos. La quimisorción de gases sobre una superficie metálica requiere estrictamente vacantes en los orbitales atómicos d, capaces de aceptar electrones donados por el adsorbato; además, los átomos metálicos de la superficie expuesta al adsorbato deben situarse (efecto geométrico) de modo que el complejo formado en el estado de transición posea la menor

energía potencial posible, de lo que se deduce que las energías de activación para la reacción se reducirán y por tanto las condiciones de reacción serán más suaves comparadas con el proceso equivalente no catalizado (Neurock y col. 2003).

Algunos estudios han mostrado que los metales de transición poseen selectividades específicas hacia alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, clasificándolos de la siguiente manera: el iridio y osmio poseen algo de selectividad; paladio, rodio y níquel no poseen selectividad o poca selectividad; platino, rutenio y cobalto poseen selectividad moderada (Gallezot y col. 1998). En este sentido Singh y col. (2001a) determinaron que la actividad catalítica inicial en la hidrogenación de citral en fase líquida empleando catalizadores de metales del Grupo VIII soportados en sílice poseen la siguiente tendencia:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Os} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co} \gg \text{Fe}$  (en este último no se detectó actividad). Además encontraron que al graficar la actividad catalítica en relación con el carácter  $d$  de los metales se obtiene una gráfica de tipo volcán (Figura 1.2). Y corroboraron que: Os, Ru y Co exhiben alta selectividad hacia alcoholes insaturados, nerol y geraniol; Rh, Ni y Pd fueron selectivos hacia la producción de citronelal e isopulegol.

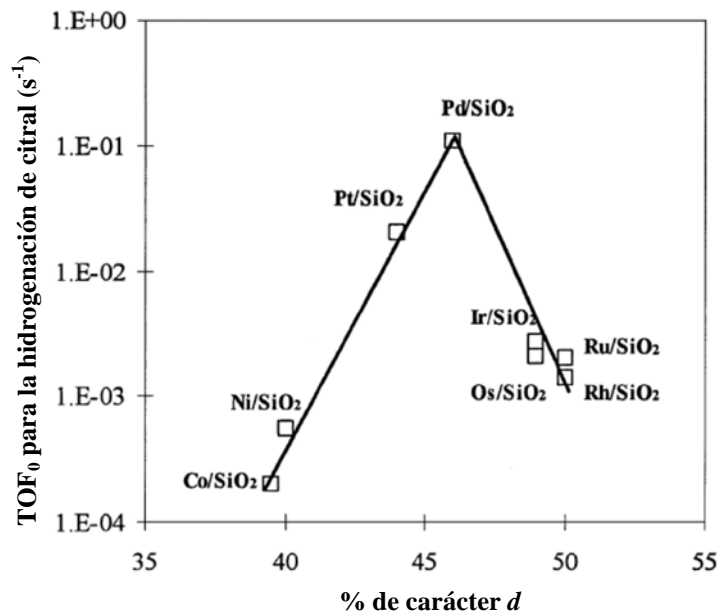


Figura 1.2. Correlación del TOF inicial para la hidrogenación de citral con respecto al porcentaje de carácter  $d$ . Evaluado para la hidrogenación de citral a 300K, 103 kPa de  $\text{H}_2$  7 0.06 M de citral en hexano. Singh y col. (2001a).



Los cálculos de Huckel de Delbecq y Sautet (1995), en particular, sugieren que mientras más estrecha es la extensión de la banda-*d* metálica, más grande es la interacción de la superficie metálica con el enlace conjugado oléfinico comparado con la del enlace del grupo carbonilo. Los catalizadores de Pd y Rh son altamente selectivos a la formación de aldehídos saturados.

### **Efectos estéricos en las superficies metálicas**

En el caso de la hidrogenación de cinamaldehído se ha determinado que la selectividad hacia el alcohol insaturado mejora cuando el tamaño de partícula aumenta (Gallezot y col. 1998). Este comportamiento fue atribuido a un efecto estérico por el cual la molécula plana del cinamaldehído no puede absorberse paralelamente a una superficie de metal plana a causa de la repulsión estérica del anillo aromático por lo que a causa de esta barrera energética, el enlace C=C no puede acceder a la superficie tan cercanamente como el enlace C=O y conduce a la hidrogenación preferente de este último. En contraste, para la hidrogenación de citral (isómeros E y Z) hacia alcoholes insaturados, geraniol (isómero E) y nerol (isómero Z), Galvagno y col. (1991) no encontraron efecto del tamaño de partícula usando la misma serie de catalizadores. La diferente influencia de tamaño de partícula en la selectividad del producto en la hidrogenación de cinamaldehído y citral puede ser interpretado en términos de la diferencia del impedimento estérico del enlace C=C (solo el anillo aromático del cinamaldehído produce un efecto estérico significativo).

Pero debe considerarse que debido a los métodos empleados en la preparación de catalizadores se pueden encontrar comportamientos diferentes a lo anteriormente establecido, tal es el caso de lo encontrado por Arai y col. (1996) que determinaron que partículas pequeñas de platino poseen alta selectividad hacia alcoholes insaturados en la hidrogenación de crotonaldehído, metilcrotonaldehído y cinamaldehído que para moléculas más grandes; esta situación puede ser atribuida al modo especial de preparación de las partículas pequeñas que involucró la reducción de tetraborato de sodio de un gel de alúmina impregnado con  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Esta alta selectividad puede ser explicada por la presencia de boro residual actuando como sitios de Lewis activando la hidrogenación del enlace C=O.

Singh y col. (2001b) no encontraron efectos del tamaño de cristal para la hidrogenación de citral en catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub> a una temperatura de reacción de 300 K, mientras que para una de 373 K sí fueron detectados. Mercadante y col. (1996) mostraron que la hidrogenación de citral sobre catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 333 K es insensible a la estructura. De lo anterior se observa que las condiciones de reacción y el tipo de catalizador le confieren diferentes comportamientos al mecanismo de hidrogenación en cuanto a la estructura de las partículas metálicas.

### **Efectos estéricos del soporte y ligandos**

Se ha visto que en los catalizadores de metales soportados se tienen efectos estéricos producidos por el entorno de las partículas metálicas, así como las restricciones espaciales en los materiales microporosos o sobre la cubierta de la superficie metálica por el volumen de los ligandos, que orientan la adsorción de las moléculas reactivas. Las restricciones moleculares en los poros zeolíticos pueden ser provechosas para aumentar la selectividad, pero limitan la difusión de reactivos y productos, resultando en actividades seriamente bajas; por lo que las velocidades de reacción medidas en catalizadores de zeolita son más pequeñas que en otros soportes.

### **Efecto de los productos de reacción y contaminantes**

Galvagno y col. (1991) sugirieron que el aumento en la selectividad a una baja conversión en el caso de los catalizadores de Ru/C puede deberse a la adsorción en la superficie metálica del monóxido de carbono formado en pequeñas cantidades por la descarbonilación al inicio de la reacción. Esta interpretación está basada en un trabajo realizado por Vanderspurt que muestra que la selectividad hacia el alcohol insaturado en catalizadores de renio se incrementa sobre la exposición de una corriente de hidrógeno que contiene 1% de monóxido de carbono, lo que es atribuido ya sea al envenenamiento de los sitios responsables de la hidrogenación del enlace C=O o la modificación electrónica de los sitios que inducen la quimisorción de CO.

Singh y col. (2001a) estudiaron una serie de catalizadores de los metales del Grupo VIII, y encontraron que con excepción de los catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> todos los catalizadores exhiben desactivación, ellos proponen que fue debido a la inhibición por CO producido por la descomposición tanto de citral como de alcoholes insaturados. Estudios de espectroscopia de las superficies de Pt, Pd, Ru y Rh indican claramente la presencia de CO adsorbido durante la adsorción y descomposición de los aldehídos insaturados y alcoholes por lo que basados en tal evidencia espectroscópica como en algunos estudios cinéticos, la descomposición de alcoholes insaturados son sugeridos como los responsables, por lo menos en parte, del comportamiento de desactivación. La desactivación exhibida por Rh y Pd en ausencia de la descomposición de los alcoholes insaturados sugiere que la descomposición de citral puede también ocurrir en algunos metales durante la reacción de hidrogenación. La descomposición de citronelal no es una probable fuente de desactivación. Además, un estudio de DRIFTS de la descomposición del citral, citronelal y geraniol indican que la descarbonilación del citral y el geraniol ocurren a una baja temperatura en comparación con el citronelal. El comportamiento de desactivación observado sobre estas superficies metálicas indica que la reacción de descomposición ocurre a temperaturas relativamente bajas, es decir a 300 K, lo cual es consistente con el trabajo de Jesús y Zaera (1999) que han mostrado que la mayor descarbonilación de la acroleína y crotonaldehído en Pt(111) ocurre entre 250 y 340 K.

Las condiciones de operación de la reacción de hidrogenación de citral deben ser establecidas de acuerdo a la probabilidad de formación de CO por la descomposición de productos y reactivos. En el trabajo de Barrales (2007) no se detectó desactivación de catalizadores de Pt-Sn soportados en sílice y alúmina por diferentes métodos de preparación; las pruebas de hidrogenación de citral fueron efectuadas a 373 K y 5 MPa de presión de H<sub>2</sub>.

### **Efecto de un segundo metal**

La mayor parte de los reportes de hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados son fieles a los sistemas catalíticos donde la actividad y selectividad de los

grupos metálicos de platino son modificados con un metal electropositivo. La naturaleza de la asociación entre dos metales y el estado de valencia del segundo metal es muy diversa y frecuentemente apenas se conoce, porque la caracterización de los catalizadores no se consigue de forma apropiada. Las mejoras en el comportamiento catalítico de catalizadores bimetalícos pueden ser explicadas por dos mecanismos del efecto promotor (Gallezot y col. 1998):

1. El metal electropositivo B actúa como un ligando donador de electrones que incrementa la densidad electrónica del metal A, por lo que disminuye la energía de enlace, particularmente el del enlace C=C, y favorece la hidrogenación del enlace C=O con respecto al enlace C=C.
2. Los metales electropositivos, o las especies metálicas oxidadas, en la superficie de A actúan como electrófilos o sitios de Lewis para la adsorción y activación del enlace C=O vía el par de electrones libres del átomo de oxígeno. (Figura 1.3).

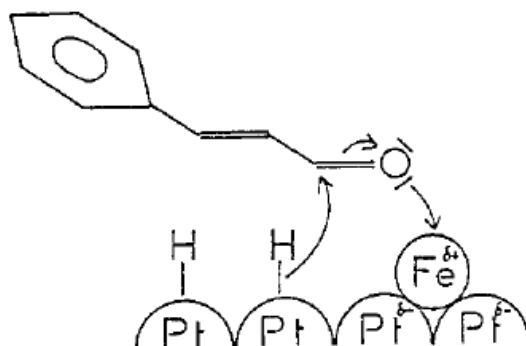


Figura 1.3. Esquema de la activación del enlace C=O por átomos electropositivos de hierro en la superficie de platino. Richard y col. (1989).

Los mecanismos 1 y 2 descritos favorecen en primera instancia la mejora de la selectividad por la disminución de la activación del enlace C=C y en segundo lugar el incremento de la activación del enlace C=O. Sin embargo, el efecto del mecanismo 2 es predominante porque presenta un gran incremento de la velocidad de hidrogenación del enlace C=O, esto ha sido observado en casi todos los sistemas catalíticos con promotores metálicos.

Pónec (1997) menciona que los efectos de los promotores en los catalizadores son tener una influencia sobre la actividad y selectividad. En algunos casos en particular el mecanismo es desconocido, algunas de las explicaciones para este efecto son: a) los aditivos no metálicos son convertidos a metálicos durante el tratamiento de preparación del catalizador, b) Los compuestos iónicos adicionados como promotores potenciales pueden influenciar la composición de la superficie del soporte, c) modificaciones conferidas por los promotores conduzcan a tener un sistema reactivo sensible a la estructura del catalizador. El tamaño y la morfología de las partículas en el soporte, pueden jugar un papel en la selectividad  $S_{C=O}$  (selectividad hacia la hidrogenación del grupo C=O). Entonces la adhesión de partículas metálicas en el soporte y consecuentemente su forma y tamaño, pueden ser influenciadas por lo aditivos no metálicos, lo que puede también ser un mecanismo de promoción, d) el efecto de los promotores no es solo físico sino que posee características químicas, e) los promotores pueden influenciar la accesibilidad de sitios activos. Además, el estado de valencia del promotor tiene un efecto preponderante sobre el aumento de la selectividad hacia alcoholes insaturados, sin embargo es notorio que la especie que confiere este incremento no es la especie reducida del metal promotor como  $Sn^0$  sino mas bien algún estado de oxidación.

La efectividad de los metales nobles soportados para la hidrogenación selectiva del enlace C=O puede también ser incrementada por la combinación con ciertos promotores (Sn, Ge, Fe). Un modelo que ha sido aceptado para explicar el efecto del promotor en la selectividad de la hidrogenación del C=O es basado en la formación y estabilización de formas iónicas de los promotores en la proximidad atómica del metal (Pt, Pd, Ru). Este modelo ha recibido sustento sustancial a partir de las observaciones en las hidrogenaciones de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados sobre catalizadores de Pt-Sn y Rh-Sn soportados en sílice (donde la mayor parte del estaño tiene un estado de oxidación cero) la producción de alcoholes insaturados frecuentemente inicia solo después de un período de inducción. Durante este período la superficie del catalizador es reestructurada generando especies oxidadas de estaño por procesos de oxidación de los reactivos. Los formas iónicas del promotor resultan en la activación del enlace C=O, en un camino similar a los sitios activos

---

metal/superficie descritos por el efecto de promoción de la titania. Un promotor puede ser un soporte no inerte, un segundo metal, óxidos u otros aditivos, los cuáles pueden cambiar la estructura geométrica y electrónica de la superficie metálica (Maeki-Arvela y col. 2005). Los portadores del catalizador pueden ser capaces de dispersar y estabilizar el metal activo. El material del soporte puede exhibir propiedades inertes, básicas o ácidas. Los no inertes pueden formar aleaciones con el metal activo.

Marinelli y col. (1995) efectuaron un estudio del efecto sobre la actividad y selectividad de diferentes promotores en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados; a partir de lo reportado en la literatura mencionan que es posible incrementar la reactividad del grupo C=O sin un cambio importante en la reactividad del grupo C=C; para estos autores los promotores pueden ser divididos en tres grupos:

1. Compuestos iónicos de metales alcalinos.
2. Compuestos de metales de transición.
3. Compuestos de elementos que no son de transición (Sn, Ge, Ga).

Con un incremento en el efecto promotor en el siguiente orden  $1 < 2 < 3$ . Fue formulada una hipótesis basada en la consideración de que los iones metálicos de los óxidos de metales de transición pueden enlazar no solo al grupo C=O, sino también al grupo C=C. De acuerdo a esta hipótesis debe esperarse que la relativa accesibilidad y la fuerza de los grupos C=C y C=O a la superficie catalítica es importante para la selectividad en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados.

Marinelli y col. (1995), probaron el efecto de varios promotores en la hidrogenación de crotonaldehído, 3-metilcrotonaldehído, metacroleína y metil-vinil-cetona, empleando catalizadores de Pt sobre sílice comercial (Aerosil 200); del análisis de sus resultados reportan que un promotor tiene principalmente los siguientes tres efectos: (1) activa el grupo C=O para hidrogenación. (2) evita la deposición de fragmentos de polímeros (provenientes de la síntesis de los catalizadores) en la superficie catalítica. Como consecuencia, la promoción puede causar un aumento en la velocidad de reacción. (3) los

---

efectos de la actividad de un promotor debe presentar un máximo al variar su concentración en la superficie. En un alto contenido de promotor, debe disminuir la velocidad de reacción nuevamente debido a un efecto de bloqueo de las especies presentes del promotor.

Fouilloux (1988) ha estudiado la hidrogenación de cinalmadehído en catalizadores bimetalicos de Pt-Co preparados por impregnación de carbón activado con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en una mezcla de benceno y etanol; la formación de partículas bimetalicas fue evidenciada. La selectividad hacia alcohol cinámico a una conversión del 70% se incremento desde 62% para platino puro hasta 90% para un catalizador que contiene de 20 a 60% átomos de cobalto, y la actividad fue máxima para un contenido del 20%. Los incrementos de la selectividad y actividad se atribuyeron a la activación de C=O por los átomos electropositivos de cobalto.

Los catalizadores bimetalicos han sido muy selectivos en algunas hidrogenaciones quimioselectivas. El origen para las altas selectividades a alcoholes insaturados ha sido relacionado con la transferencia de electrones del metal menos noble hacia el metal más noble tanto por formación de una aleación, como por un contacto íntimo entre los dos metales. La diferencia en la electronegatividad entre los metales puede ser capaz de polarizar el enlace del grupo carbonilo. Adicionalmente se ha observado que efectos geométricos, cambios en la dispersión del metal, la decoración del metal principal por el segundo metal vía superficie enriquecida y fragmentos orgánicos en la vecindad del metal activo en los catalizadores bimetalicos pueden ser los responsables del incremento en selectividad hacia alcoholes insaturados (Maeki-Arvela y col. 2005).

Neri y col. (1994) emplearon catalizadores de Pt-Sn preparados por coimpregnación en carbón activado para la hidrogenación de citral. Cuando se incrementa la cantidad de Sn de 0-20% la selectividad hacia geraniol y nerol fue aumentada. Estos resultados fueron atribuidos a la activación electrofílica del enlace C=O por lo átomos catiónicos de Sn en la superficie de platino.

Galvagno y col. (1986) han estudiado el efecto del promotor de germanio en la selectividad del platino en la hidrogenación de cinamaldehído. Los catalizadores fueron preparados por coimpregnación de nylon en polvo con soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{GeCl}_4$  en etanol, y por una posterior reducción con hidrógeno a temperatura ambiente. Encontraron un aumento de 10 veces la velocidad de reacción de hidrogenación de cinamaldehído y un incremento de la selectividad hacia el alcohol cinámico desde 2% hasta 64% con materiales con un 3% de germanio adicionado al platino. El mejor efecto del germanio comparado con el estaño probablemente se debe a una gran cantidad de especies oxidadas, debido a las condiciones suaves de reducción.

Didillon y col. (1992) Prepararon catalizadores bimetalicos de Rh-Sn por reacción superficial de  $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$  en Rh/SiO<sub>2</sub>, los cuales resultaron altamente selectivos en la hidrogenación de citral hacia geraniol y nerol (con una selectividad del 96% a una conversión del 100%). En el primer artículo, el efecto promotor del estaño en rodio fue atribuido a la polarización del enlace C=O por estaño de valencia baja que actúa como un sitio de Lewis, pero en artículos subsiguientes, recurrieron al efecto estérico de los ligandos organometálicos para explicar la alta selectividad obtenida en un metal no selectivo.

Se ha observado que en el caso de catalizadores de Pd y Rh que son clasificados como los metales nobles menos selectivos para hidrogenaciones pueden mejorar considerablemente sus propiedades a través de una nueva generación de catalizadores preparados por reacciones organometálicas superficiales de  $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ . Ha sido mostrado que fragmentos organometálicos soportados y estabilizados en la superficie de la partícula metálica pueden crear catalizadores extremadamente activos para la reducción de citral a geraniol y nerol (Coupé y col. 2000). Más recientemente Didillon y col. (1993), sintetizaron catalizadores de Rh/SiO<sub>2</sub> modificados por tetra-n-butyl de germanio y de plomo. Los autores reportan que los efectos sobre la selectividad hacia la producción de geraniol y nerol de estos promotores pueden ser explicados por modificaciones moleculares del tipo: la presencia de especies de  $\text{Ge}(\text{C}_4\text{H}_9)_{2.3}$  o  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_{2.4}$  en la superficie del rodio favorece la interacción con el grupo C=O, mientras que se obstaculiza la activación del



---

C=C. Además se observó el decremento de la actividad catalítica con respecto a los materiales libres de promotores.

Coupé y col. (2000) sintetizaron catalizadores de Rh-Sn por diferentes métodos de preparación (coimpregnación, impregnación sucesiva y ruta organometálica). La selectividad de los catalizadores por coimpregnación resultó semejante a los de la ruta organometálica (96% y 98% respectivamente), puesto que todos los catalizadores son altamente selectivos hacia los alcoholes insaturados (nerol y geraniol) y sólo una pequeña cantidad de citronelal fue producida. Este comportamiento puede ser atribuido al contacto íntimo entre los metales. Todos los métodos de preparación crearon sitios activos para la formación de alcoholes insaturados. El método de coimpregnación resultó un método potencial para la preparación de catalizadores bimetálicos de Rh-Sn. Sin embargo las conversiones de citral alcanzadas no son muy altas (entre 50% y 60%). Además se detectó que el catalizador organometálico reducido a alta temperatura mostró un comportamiento muy diferente. La actividad catalítica es fuertemente reducida, así como la selectividad hacia geraniol y nerol. La formación de citronelal no fue detectada. Este particular comportamiento ha sido atribuido a la característica de una nueva superficie activa compuesta por una aleación de Rh-Sn. Pero esta aleación es totalmente no selectiva hacia los alcoholes insaturados.

Silva y col. (2003) efectuaron un estudio de la hidrogenación de citral para probar el comportamiento cinético de la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados sobre catalizadores de Ru-Sn soportados en titania reducidos a alta temperatura (HTR) y a baja temperatura (LTR) y determinaron que la actividad global para la hidrogenación del catalizador de HTR Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> como la selectividad de tanto LTR y HTR Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> se incrementan con la relación atómica de Sn/Ru, alcanzando un máximo en el valor de Sn/Ru  $\sim 0.2$ . Esto sugiere la promoción de la hidrogenación del enlace C=O por los conjuntos bimetálicos Sn-Ru. Además, mientras que para Sn/Ru  $\leq 0.1$  el efecto del soporte de titania domina, para altos valores de la relación atómica el comportamiento de los catalizadores fue controlado por el efecto del promotor de estaño.

Lafaye y col. (2004) prepararon catalizadores bimetálicos de Rh-Ge por reacción de superficie redox para la hidrogenación selectiva hacia alcoholes insaturados, los catalizadores fueron soportados en alúmina y sílice. La adición de Ge a los catalizadores de Rh efectivamente mejora la selectividad hacia alcoholes insaturados. Estos efectos fueron más evidentes en catalizadores soportados en alúmina en los cuáles la selectividad hacia alcoholes insaturados alcanzó un máximo de 75% empleando isopropanol como solvente. Sin embargo, la exposición al aire de estos catalizadores bimetálicos de Rh-Ge a temperatura ambiente resulta en una modificación irreversible de la fase metálica lo que induce a una caída de sus propiedades catalíticas hacia la hidrogenación de citral. Posteriormente desarrollaron catalizadores bimetálicos de Rh-Ge/TiO<sub>2</sub> y Pt-Ge/TiO<sub>2</sub> (Ekou y col. 2006), los cuáles fueron sintetizados por reacción de superficie redox (método de reducción catalítica) y se probaron en la hidrogenación selectiva de citral. Las muestras fueron reducidas a 300°C y a 500°C (efecto SMSI). Para ambas series de Rh y Pt, se encontró que la selectividad hacia alcoholes insaturados presenta un máximo como función del contenido de germanio a cualquier temperatura de reducción. El análisis elemental de los catalizadores bimetálicos muestra que el germanio puede ser depositado efectivamente por el método de reducción catalítica en catalizadores de Rh y Pt soportados en titania. Los diferentes métodos de caracterización prueban que el germanio exhibe una gran interacción con rodio y platino. Sin embargo, parte de la depositación ocurre por separado en el soporte de titania. Los resultados mostraron que ambas partículas rodio y platino son estables sobre el soporte de titania bajo las condiciones de preparación de los catalizadores bimetálicos lo que es contrario a los resultados previos obtenidos empleando soportes de sílice y alúmina. Además detectaron que la cantidad de germanio depositado se incrementa con el contenido de germanio introducido en la solución. El tamaño promedio de partícula de los catalizadores bimetálicos aumenta ligeramente con la adición de Ge de acuerdo a la depositación de Ge en las partículas de la matriz metálica. Y encontraron que el germanio modifica más las propiedades catalíticas de las partículas de platino que las del rodio. De hecho, solamente el Pt es capaz de formar una solución sólida con el Ge, y es de bajo contenido de Ge.

Vilella y col. (2007) han investigado catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> con una amplia relación atómica de Sn/Pt los cuáles fueron preparados por métodos organometálicos usando reacciones de superficie controlada (CSRs) entre hidrógeno adsorbido en Pt soportado en sílice y tetraetilo de estaño. El comportamiento catalítico de estos catalizadores se aplicó en la hidrogenación de citral en fase líquida llevada a cabo a 70°C y presión atmosférica. Todos estos resultados mostraron claramente que el estaño fue introducido exclusivamente en el platino. Los resultados de la hidrogenación de citral muestra que la contribución a las diferentes rutas de reacción dependen fuertemente de la carga metálica tanto de Pt y Sn, de manera que dan una alta selectividad hacia citronelal o los alcoholes insaturados nerol y geraniol, para catalizadores monometálicos y bimetalicos respectivamente. La ciclización del citronelal resultando en la formación de isopulegol, fue casi despreciable debido a la baja concentración de sitios ácidos del soporte. Fue observado que la más alta carga de Pt, la relación atómica más baja de Sn/Pt son requeridas para obtener más altas selectividades hacia alcoholes insaturados.

Recientemente Barrales (2007) determinó que la adición de Sn a catalizadores de Pt soportados en sílice y alúmina tiene un efecto en la actividad catalítica específica (TOF<sub>0</sub>), ya que encontró una disminución conforme a la siguiente tendencia Pt/Sn0.5 > Pt/Sn1.0 > Pt > Pt/Sn1.5. En los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina preparada vía el método sol-gel y alúmina por el método de microemulsión se observó la presencia de alcoholes insaturados, sin embargo, la selectividad fue menor a los catalizadores soportados en sílice, además de detectar productos de la hidrogenación consecutiva de dichos alcoholes que son componentes no deseados. Un aspecto interesante a destacar de los resultados encontrados en este estudio son las altas conversiones de citral.

### **Efecto del soporte**

La naturaleza y propiedades fisicoquímicas del soporte empleado en la síntesis de catalizadores tienen un efecto considerable sobre el mecanismo de la hidrogenación de citral. Uno de los métodos más ampliamente utilizados en la síntesis de catalizadores es el método sol-gel. La principal cualidad de materiales sintetizados por el método sol-gel es su

alta homogeneidad, sin embargo su potencialidad esta en la posibilidad de manipular las variables de reacción de síntesis con el objetivo de obtener materiales sólidos con propiedades adecuadas para su aplicación en catálisis heterogénea. La síntesis de materiales por el método sol-gel implica dos etapas, en primer lugar la hidrólisis de un alcóxido metálico (precursor del óxido metálico) y la posterior condensación de las especies hidrolizadas (polimerización). Las velocidades de dichas etapas dependen de la química del precursor dado el metal involucrado, y de manera general se opta por efectuar una síntesis sol-gel ya sea catalizada por un ácido o una base, factor que a su vez determina algunas propiedades de los sólidos al final obtenidos. Los parámetros fundamentales del método sol-gel son las relaciones molares involucradas:  $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}}$ ,  $\beta = \frac{\text{agua de hidrólisis}}{\text{alcóxido}}$  y  $\gamma = \frac{\text{catalizador}}{\text{alcoóxido}}$ .

Se ha demostrado que el soporte utilizado para dispersar metales del grupo VIII tiene un impacto enorme en las frecuencias de recambio y las selectividades en las reacciones de hidrogenación del grupo C=O sobre ciertos catalizadores (Vannice, 1998). En catalizadores soportados sobre titania se define que el principal papel del TiO<sub>2</sub> para incrementar y modificar las velocidades de varias reacciones es la activación de la molécula C=O. La titania es el soporte que demuestra tener un mayor impacto debido a dos factores principales: su facilidad de perder oxígeno bajo condiciones de reducción para favorecer la formación de especies no estequiométricas, y que dichas especies de TiO<sub>x</sub> pueden migrar por encima de la superficie de las partículas metálicas dispersas bajo condiciones de reducción. Es importante notar que la alta actividad no es debido a una baja energía de activación; a decir verdad, esta se incrementa.

### ***Área superficial y características ácidas (óxidos mixtos)***

Dentro de los grandes factores que definen el comportamiento desarrollado por tipos específicos de catalizadores se encuentra la elección del soporte; ya que se sabe que las propiedades de los materiales que funcionan como soportes tales como área específica y características ácidas o básicas tendrán una repercusión importante en el camino que se lleve a cabo las reacciones de hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Desde el punto de vista de catálisis heterogénea se le confiere un especial interés a que las propiedades

texturales del soporte sean tales que eviten problemas difusionales de reactivos y productos (diámetro de poro) así como que maximicen la disponibilidad de los sitios activos (área superficial). En esta dirección y considerando la síntesis de materiales a través del método sol-gel se ha determinado que las condiciones de secado de los geles obtenidos una vez ocurrida la condensación es una etapa clave. Generalmente los materiales obtenidos por secado a temperatura ambiente o por encima de esta conducen a sólidos denominados xerogeles. Con el objetivo de cumplir con las anteriores necesidades texturales se ha recurrido al secado de los geles por expulsión del solvente ocluido en los poros a través de un gas a condiciones supercríticas (generalmente  $\text{CO}_2$ ) dando lugar a materiales sólidos denominados aerogeles. Sin embargo metodologías de secado intermedias entre estos dos extremos han sido empleadas en pro de obtener materiales con propiedades específicas; tal es el caso de los denominados tratamientos solvotérmicos o específicamente hidrotérmicos (Rodríguez y col. 2009) y procedimientos de secado a vacío.

Milone y col. (1999) investigaron la distribución de productos bajo la influencia del área superficial y naturaleza del soporte en la hidrogenación de citronelal sobre catalizadores de Ru soportado en sílice y carbón. Encontraron que la distribución de productos tiene una fuerte dependencia con el área superficial y la naturaleza del soporte. En los catalizadores de alta área superficial de  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ , el principal camino de reacción es la isomerización del citronelal a isopulegoles. En  $\text{Ru}/\text{C}$  los principales productos de reacción son los productos de cadena abierta. Esto ha sido atribuido a una baja actividad del carbón hacia la isomerización de citronelal.

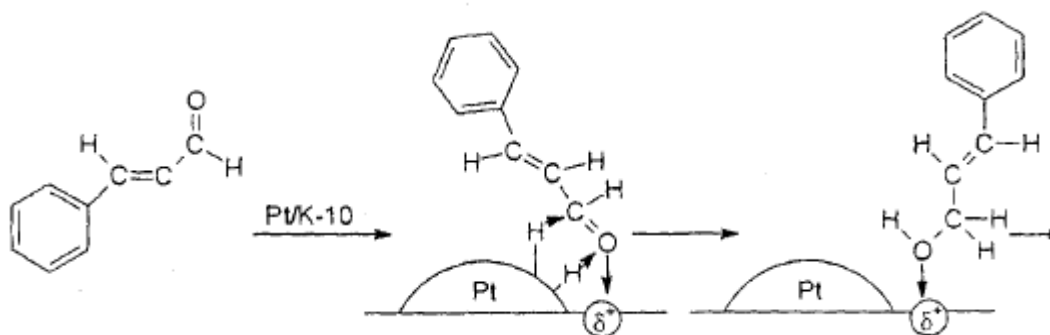


Figura 1.4. Formación del alcohol cinámico en la hidrogenación de cinamaldehído sobre un catalizador de 5% (w/w) Pt/K10. Szollosi y col. (1998).

Las arcillas tratadas con ácidos (K10) son materiales ácidos comerciales empleados ampliamente en la industria como catalizadores ácidos o en procesos de craqueo de hidrocarburos. Estos catalizadores fueron empleados en la hidrogenación de cinamaldehído por Szollosi y col. (1998), con una predominante formación de alcohol cinámico (selectividad del 99% a 25°C y 4 bar) usando un catalizador 5% en peso de platino en K10. La selectividad fue atribuida a la presencia de sitios ácidos de Lewis en la arcilla acidificada, en los que es adsorbida la molécula de cinamaldehído a través del grupo C=O, como se muestra en la Figura 1.4.

El óxido de circonio posee una baja área específica por lo que su uso en aplicaciones catalíticas ha sido limitado, por lo que se ha incursionado en la preparación de una mezcla química con otro óxido que posea una alta área específica y que pueda ser capaz de formar un óxido mixto homogéneo; tal es el caso del óxido mixto de  $ZrO_2-SiO_2$ , el cuál fue empleado por primera vez por Dzisko y col. (1964) y reportaron que este óxido mixto presenta un incremento considerable de la fuerza ácida en comparación con los óxidos individuales de partida. Los óxidos mixtos de  $ZrO_2-SiO_2$  preparados vía el método de sol-gel, son materiales propuestos para ser empleados como catalizadores, o soportes de catalizadores en procesos petroquímicos. Estos óxidos entran dentro de la clasificación de sólidos mesoporosos. Sin embargo este tipo de óxidos mixtos se encuentran bajo estudio.

De igual forma el óxido de titanio puro posee baja acidez, mientras que óxidos mixtos de  $SiO_2$  y  $TiO_2$  se caracterizan por un incremento en acidez en contraste con los óxidos puros. Las propiedades ácidas de los óxidos mixtos dependen de la composición y grado de homogeneidad de los átomos dentro de la red tridimensional de sílice. Los óxidos mixtos de esta clase son generalmente materiales microporosos con alta área superficial, lo que limita en gran medida su aplicación en reacciones que utilizan moléculas modelo con tamaño molecular semejante al diámetro promedio de estos óxidos. Por lo tanto se requieren óxidos binarios que contienen sílice que presenten propiedades mesoporosas. Los catalizadores soportados en sílice modificados por titanio en el intervalo de mesoporos, aún están en su etapa inicial de estudio, no quedando establecida la relación entre sus

---

características físico-químicas y actividad o selectividad. El óxido mixto de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> posee acidez tipo Lewis y también acidez tipo Brønsted.

Además el TiO<sub>2</sub>, por ser uno de los óxidos del metal de transición Ti<sup>4+</sup>, presenta propiedades químicas superficiales interesantes basadas en los electrones *d* del catión de transición Ti<sup>4+</sup> y su reducibilidad (óxido no estequiométrico) por lo que tiene la facilidad de intercambio de electrones (semiconductor tipo n). Sin embargo en muchas de las investigaciones desarrolladas alrededor del TiO<sub>2</sub> se ha empleado en las fases anatasa o rutilo que poseen un tamaño de cristal muy grande y por lo tanto un área superficial baja ( $\approx 50 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) y prácticamente no porosa, condiciones que no favorecen grandemente sus propiedades catalíticas. La acidez o basicidad del soporte en un catalizador puede aportar un incremento en la actividad catalítica del mismo; en el caso de la hidrogenación de citral los sitios activos que favorecen la reacción son los sitios ácidos, y en este sentido se ha encontrado que las propiedades ácidas de los catalizadores a base de TiO<sub>2</sub> pueden ser modificadas, mediante la adición de un segundo óxido para formar óxidos binarios (óxidos mixtos), tal es el caso del sistema TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Montoya 1996).

Aramendia y col. (1997) proponen que la modificación del soporte y la adición de un aditivo son las variables que tienen mayor influencia en la hidrogenación selectiva de citral, al comparar tres catalizadores de Pd soportados en una zeolita, y dos óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-AlO<sub>3</sub> con y sin adición de FeCl<sub>2</sub> respectivamente, la selectividad cambia drásticamente, obteniéndose para el catalizador de Pd soportado en zeolita una selectividad hacia citronelal del 60% a una conversión del 30% sin presencia de los alcoholes insaturados, mientras que para el catalizador de Pd sobre el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-AlO<sub>3</sub> (sin la presencia de FeCl<sub>2</sub>) se obtiene una selectividad hacia citronelal de 80% y un 5% de selectividad hacia citronelol a una conversión del 50%, finalmente para el catalizador de Pd (con presencia de FeCl<sub>2</sub>) se obtiene una selectividad del 10% hacia citronelol a una conversión de 40%.

Trasarti y col. (2004) han encontrado que se requiere la combinación de sitios fuertes tipo Lewis y sitios débiles tipo Brønsted, para la ciclización eficiente de citronelal,

ya que su principal objetivo es obtener mentol como producto principal de la hidrogenación de citral. Cuando son empleados catalizadores de Pd/SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> se hidrogena selectivamente el enlace C=C, produciendo citronelal con una selectividad del 100%, la cual decrece con el tiempo por su hidrogenación consecutiva. Mientras que en el caso de emplear catalizadores de Cu/SiO<sub>2</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> se obtiene una selectividad similar entre los alcoholes insaturados y citronelal (50%) por lo que estos catalizadores son favorables para la preparación de mentol.

Rodríguez y col. (2009) sintetizó óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> vía el método de sol-gel y determinó que dicho óxido presenta acidez tipo Lewis y también tipo Brønsted, lo que da la evidencia de obtener óxidos mixtos con características ácidas específicas. Efectuó la hidrogenación de citral en fase líquida con catalizadores de Pt (1% en peso) soportados en los óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, obteniendo una mayor selectividad hacia citronelal y la producción de citronelol. Mientras que para el empleo de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> el producto mayoritario es el citronelal con una conversión de citral del 100%, produciéndose además citronelol y 3,7-dimetil-octanal en bajas cantidades.

Con respecto a definir la existencia específica de propiedades ácidas o básicas en los materiales sólidos es importante definir de acuerdo a Brønsted y Lewis la acidez y basicidad:

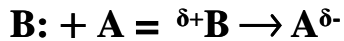
*Brønsted.* Un ácido es cualquier especie que posee hidrógeno y es capaz de liberar protones y una base es cualquier especie capaz de combinarse con protones. Esta definición no es exclusiva para sistemas que impliquen agua como medio de reacción. En este sentido, las interacciones ácido-base se refieren al equilibrio del intercambio de un protón a partir de un ácido HA a una base B, que da lugar a la base conjugada de HA, A<sup>-</sup>, así como al ácido conjugado de B, HB<sup>+</sup>:



*Lewis.* Un ácido es cualquier especie que, debido a la presencia de un agrupamiento electrónico incompleto, puede aceptar un par de electrones y dar lugar a la formación de un



enlace coordinado. Contrariamente, una base es cualquier especie que posee un par electrónico no enlazado que puede ser donado para formar un enlace coordinado. El tipo de interacción ácido-base de Lewis se puede describir como sigue:



La definición de Lewis es completamente independiente de la presencia de agua como medio de reacción, y es por lo tanto más general que la de Brönsted. En términos de acidez de Lewis, el ácido de Brönsted HA es el resultado de la interacción del ácido de Lewis  $H^+$  con la base  $A^-$ . De acuerdo a las definiciones descritas anteriormente, los ácidos de Lewis no son ácidos de Brönsted. De forma contraria, una base de Lewis es también una base de Brönsted.

La superficie ideal de un óxido puede estar constituida por planos expuestos con esquinas y aristas que los unen. Los planos expuestos, en principio suponiendo que son planos reticulares ideales, pueden quedar expuestos por el corte de un cristal más grande. Si se hace esto con las redes (no moleculares) de los óxidos metálicos, los enlaces (ya sea covalentes o iónicos) metal-oxígeno por lo tanto las especies del óxido y centros metálicos y no metálicos permanecen expuestos con sus números de coordinación insaturados en la superficie. Estos sitios están asociados a energías libres muy altas y, en consecuencia, son muy inestables. Para estabilizar la superficie se producen ya sea fenómenos de reconstrucción o reacciones con moléculas del medio ambiente (por ejemplo  $H_2O$  y  $CO_2$ ). Lo que limita el número de coordinación de los centros insaturados y causa la formación de nuevas especies tales como grupos hidroxilo y carbonatos superficiales. Sin embargo, los centros no saturados en la superficie pueden permanecer o ser generados por desorción de agua absorbida en virtud de la desgasificación por calentamiento. Como consecuencia de este fenómeno, la superficie de un óxido sólido puede estar constituido por:

1. Centros catiónicos insaturados expuestos, que pueden actuar potencialmente como sitios ácidos de Lewis.
2. Especies oxidadas expuestas, que pueden actuar como sitios básicos.

3. Grupos hidroxilo expuestos, derivados de la adsorción disociativa de agua, que actúan como sitios ácidos de Brönsted, o alternativamente, como sitios básicos.
4. Otras especies superficiales derivadas de la reactividad de la superficie con el medio ambiente, como lo son los carbonatos, cuando estas últimas no han sido descompuestas por los pretratamientos apropiados.

De acuerdo a la teoría desarrollada por Tanabe y col. (1989), la acidez generada por óxidos binarios es causada por un exceso de carga negativa o positiva en el modelo estructural del óxido binario. El modelo estructural es representado de acuerdo a los siguientes postulados:

- i. El número de coordinación del elemento positivo de ambos óxidos metálicos se mantienen en el óxido mixto generado.
- ii. El número de coordinación del elemento negativo (oxígeno) del óxido metálico que esté presente en mayor proporción es el que se mantiene para todos los oxígenos en el óxido binario.

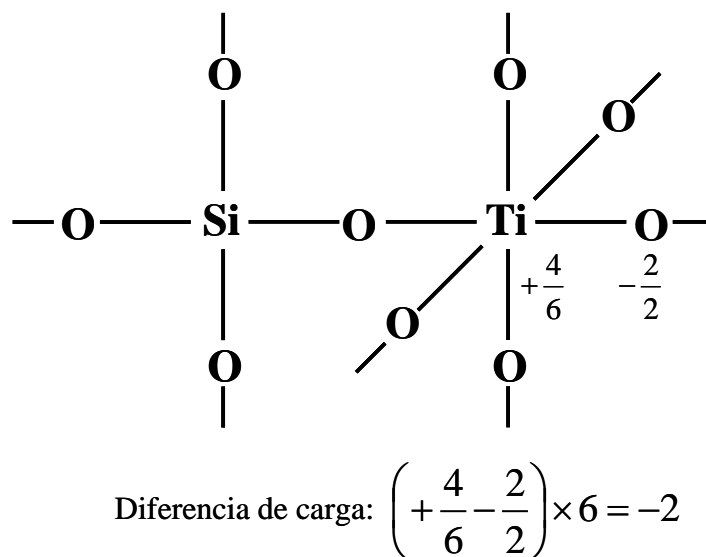


Figura 1.5. Modelo estructural del sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (5-95%) de acuerdo a los postulados de Tanabé.

Considerando el sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , siendo el óxido de silicio el de mayor proporción, se establece que los números de coordinación de los elementos positivos de los óxidos de partida son 4 para el Si y 6 para el Ti, mientras que para el elemento negativo son 2 y 3 respectivamente. En la Figura 1.5 se muestra el esquema del modelo según Tanabé para este óxido mixto; se observa que se tiene un exceso de carga negativa de -2. En este caso, es asumido que se presenta acidez Brönsted debido a que dos protones deben asociarse con los seis oxígenos para obtener neutralidad electrónica.

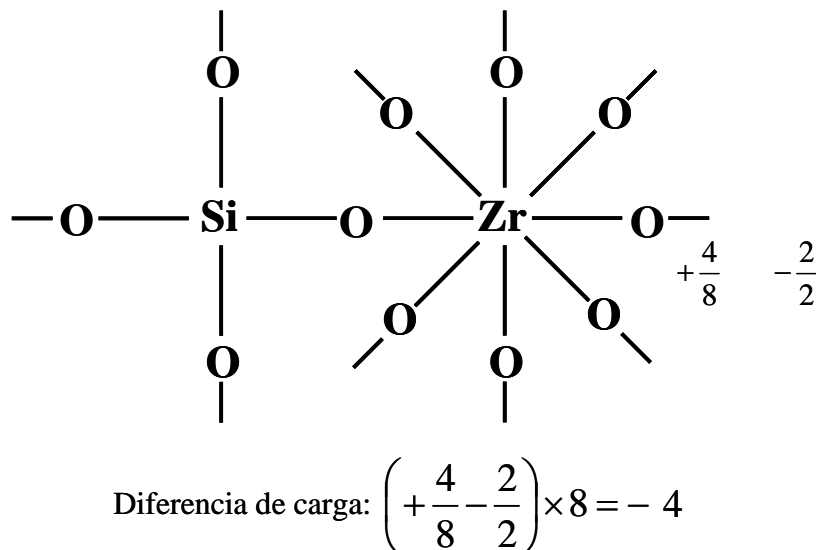


Figura 1.6. Modelo estructural del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (10-90%) de acuerdo a los postulados de Tanabé.

Para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  con una mayor cantidad del óxido de silicio, se deduce que para los elementos positivos de los óxidos iniciales los números de coordinación son 4 para el Si y 8 para el Zr, y para el oxígeno son 2 y 4 respectivamente. En la Figura 1.6 se presenta el modelo según los postulados de Tanabé para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (10-90%); este sistema posee un exceso de carga negativa de -4. Por lo que de igual forma que para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (5-95%) se predice acidez tipo Brönsted, con requerimiento de protones para obtener neutralidad electrónica.

La caracterización de las propiedades ácidas de sólidos requiere la determinación de la naturaleza, la fuerza y el número de sitios ácidos. En este sentido, cuando se desea medir la fuerza de los sitios ácidos o básicos presentes en una superficie sólida, es reconocido que los coeficientes de actividad para las especies en el sólido son desconocidos, es decir; las funciones de acidez y basicidad para un sólido no se encuentran totalmente definidas termodinámicamente.

Un determinado sólido ácido por lo general no posee una sola clase de sitios ácidos, es decir que normalmente exhiben una distribución con respecto a la fuerza característica de los sitios presentes. Esta condición puede ser el resultado de la heterogeneidad de la composición del sólido, o la existencia de interacciones de corto alcance o de las estructuras de la superficie. Además, en la mayoría de los casos tanto sitios de Lewis como de Brønsted están presentes en el mismo sólido.

En general y como lo mencionan Maeki-Arvela y col. (2005) se puede concluir que los catalizadores bimetalicos soportados en óxidos reducibles pueden ser más activos y selectivos en hidrogenaciones quimioselectivas que los catalizadores correspondientes monometalicos. La razón para este comportamiento positivo es la formación de sitios interfaciales Me-soporte y/o aleaciones.

### ***Soportes con efecto SMSI***

Los catalizadores heterogéneos adecuados para la hidrogenación quimioselectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados están en su mayor parte basados en metales nobles soportados (Pt, Ru, Rh, Pd). El comportamiento de estos catalizadores en tales reacciones puede ser incrementado considerablemente por el empleo de soportes de óxidos reducibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ). Este comportamiento fue asociado con la interacción metal-soporte fuerte, un término introducido en 1978 para describir la influencia de los óxidos de titanio como soporte en las propiedades de quimisorción de los metales nobles del grupo VII inducido por una alta temperatura de reducción. Más tarde, fue encontrado que tal efecto fue primeramente debido a la migración de especies reducidas de  $\text{TiO}_x$  sobre la superficie del

---

metal con la formación de sitios especiales en la interface metal-soporte, los cuales consisten de un conjunto formado por al menos un átomo metálico adyacente a un sitio de defecto en el soporte (catión  $Ti^{3+}$  o vacante de O). Estos sitios pueden interactuar con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de modo que activa el enlace C=O (Gallezot y col. 1998).

El mejoramiento en la selectividad y actividad catalítica de catalizadores del Grupo VII ha sido atribuido a la interacción Metal-Soporte-Fuerte (SMSI); el modelo propuesto para explicar este comportamiento implicar la existencia de la creación de nuevos sitios activos en la región interfacial (Vannice 1998).

Según Ponéc (1997) la adición de una mezcla iónica de catalizadores metal/soporte, incrementan considerablemente la velocidad de hidrogenación del grupo carbonilo de los aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. La consideración necesaria es que los catalizadores sean prereducidos bajo tales condiciones experimentales que una mínima cantidad del compuesto que contiene cationes activos (cloruros de Fe, Sn, Ga) quede sin reducir. Tales especies muestran un gran efecto en la hidrogenación del grupo carbonilo, mientras el efecto en el grupo olefinico es virtualmente cero. De manera que principalmente la selectividad esta dada por la extensión de la activación en el grupo C=O. condición

Un estudio extensivo de la hidrogenación en fase gas de crotonaldehído fue efectuado por Vannice y Sen (1989) en catalizadores de platino soportados en alúmina y titania. En las dos formas del primer soporte, midieron una selectividad del 100% hacia butiraldehído, mientras que la selectividad y actividad de los catalizadores soportados en  $TiO_2$  se incremento notablemente con la temperatura de reducción. La selectividad hacia alcohol crotilico fue de 37.2% en un catalizador de  $Pt/TiO_2$  reducido a 773K comparado con un 12.6% con una muestra reducida a baja temperatura y un incremento de 60 veces en la TOF fue medida. La alta actividad para la hidrogenación del enlace C=O fue atribuida a la activación del enlace C=O ya sea por defecto en los sitios que implican especies  $Ti^{3+}$  o  $Ti^{2+}$ , en la interfase metal soporte creada por la reducción a alta temperatura o a las vacantes de oxígeno. Una investigación similar fue efectuada por Kaspar y col. (1992) en

---

catalizadores de osmio, iridio, rodio y rutenio soportados en  $\text{TiO}_2$  y reducidos a 473 K y 773 K. En la hidrogenación en fase gas de crotonaldehído, llevada en el modo de pulso, fue encontrado que la selectividad hacia alcohol crofílico fue sistemáticamente más alta cuando los catalizadores de iridio y rodio se encontraban en el estado SMSI. Esto fue atribuido al efecto de los subóxidos de  $\text{TiO}_x$  que decoran las partículas metálicas y que favorecen la activación e hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$ . El rodio fue totalmente no selectivo, y se observó que no mejoró aun en el estado de SMSI.

Vannice (1998) observó que las interacciones metal-soporte fuerte (SMSI) inducen en  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  no sólo un incremento en la actividad específica sino también un cambio marcado en la selectividad debido a que se favorece la hidrogenación del enlace del grupo carbonilo. La retención de la alta selectividad hacia intermediarios de alcoholes insaturados muestra que las propiedades de adsorción, como también los parámetros cinéticos, son alterados. Las interacciones SMSI las cuáles crean nuevos sitios activos en la región interfacial del metal soporte pueden activar selectivamente el enlace del grupo carbonilo.

Coq y col. (1994) encontraron que la selectividad hacia alcohol cinámico de catalizadores de rutenio fue mucho mayor en soportes de zirconio que en alúmina. Los catalizadores soportados en zirconio fueron preparados por adsorción de acetilacetato de rutenio y reducidos bajo hidrógeno en un rango de temperatura de 573-973 K. Fue sugerido que las especies oxidadas de  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , en la superficie metálica o en la interfase metal-soporte, interactúan con el átomo de oxígeno del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , lo que favorece la hidrogenación. Una explicación similar fue empleada por Silva y col. (2003) para justificar la alta selectividad hacia alcohol cinámico observada en catalizadores de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  (87%) comparado con los catalizadores de  $\text{Pt}/\text{C}$  (32%). Aunque la temperatura de reducción de los catalizadores fue más baja, los autores sugieren que una especie subestequiométrica de  $\text{TiO}_x$  formada durante la reducción puede estar presente y es capaz de interactuar con el átomo de oxígeno del grupo  $\text{C}=\text{O}$ .

Malathi y col. (2001) estudiaron catalizadores de platino (5% en peso) soportados en titania, ceria y óxidos mixtos (titania-alumina, 22% y 78%, respectivamente) en la

hidrogenación de citral, y encontraron una selectividad del 100% hacia geraniol y nerol para catalizadores con un tratamiento de reducción alta o baja temperatura (HTR y LTR). Sin embargo los porcentajes de conversión no son muy altos, de 5-30%, y los que muestran mayor porcentaje de conversión son los de óxidos mixtos, en los que a su vez fueron detectadas trazas de citronelal. La formación de geraniol con 100% de selectividad probablemente indica el posible rol de interacción metal-soporte como la causa para la formación de alcoholes insaturados. En este artículo la hidrogenación selectiva del enlace C=O comparada con la del enlace C=C es por lo tanto atribuida a la presencia de especies reducidas del soporte en la superficie de las partículas metálicas (modelo de decoración). La formación de estos nuevos sitios catalíticos debido a la migración del soporte a la superficie incrementan la actividad específica para la hidrogenación del grupo C=O con preferencia sobre C=C. La encapsulación de los cristales metálicos por las especies reducidas incrementa la actividad catalítica en la hidrogenación del grupo carbonilo como también ha sido observado por Coq y col. (1994). Los soportes de óxidos mixtos muestran un comportamiento SMSI moderado.

Por las evidencias anteriores puede establecerse que el efecto de la prerreducción en catalizadores bimetálicos debe ser un paso crucial, puesto que afecta el estado de oxidación de los metales electropositivos que implican la activación del enlace C=O.

### ***Efectos electrónicos del soporte***

Los efectos electrónicos de los ligandos pueden ser producidos por soportes que actúan como macroligandos que interactúan con las partículas metálicas (Gallezot y col. 1998).

Milone y col. (2002) han analizado el comportamiento de catalizadores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de citral; los catalizadores fueron preparados por el método de depositación de vapor e impregnación. Se determinó una selectividad del 95% hacia los alcoholes insaturados geraniol y nerol. Esto tiene su explicación en el hecho de que el Fe en la superficie del soporte actúa como un promotor activando el enlace C=O y por lo tanto incrementando su actividad hacia hidrogenación. Además el Au dispersado muestra una

débil interacción con el enlace C=C en comparación con la encontrada para otros metales nobles como es el caso de Pd y Pt. No se detectaron compuestos formados por la hidrogenación del doble enlace aislado los cuales han sido observados con catalizadores de Ru. La actividad catalítica se incrementa con la cantidad de Au, pero la distribución de productos es similar a pesar de la cantidad del metal noble. Las pruebas de reciclaje del catalizador muestran una pérdida de 20% con respecto a los catalizadores frescos pero la distribución de productos no varía. En cuanto al método de preparación se observa una mayor actividad en los catalizadores por depositación de vapor que los de impregnación, lo que puede ser atribuido a una mejor dispersión del metal noble, sin embargo la distribución de los productos no varía considerablemente.

### **Influencias de las condiciones de reacción**

Los efectos de las condiciones de reacción en la selectividad raramente han sido estudiados sistemáticamente para determinados catalizadores, particularmente para reacciones efectuadas en fase líquida. Por lo tanto, solo está disponible información fragmentaria sobre la influencia de los parámetros de reacción tales como la prerreducción del catalizador, la naturaleza del solvente, temperatura, presión y concentración de reactantes.

Las velocidades de reacción, que son generalmente más afectadas que la selectividad por las condiciones de reacción, con frecuencia son influenciadas por limitaciones difusionales, particularmente por la difusión intrapartícula. El grado de limitaciones difusionales depende de la dimensión relativa del poro a moléculas y de los grupos funcionales presentes en el soporte, ya que estos controlan parámetros tales como la organoafinidad (Gallezot y col. 1998).

Coupe y col. (2000) no observaron importantes efectos de la presión de hidrógeno sobre la distribución de productos utilizando una serie de catalizadores de Rh-Sn soportados en SiO<sub>2</sub>. La presión H<sub>2</sub> sugiere órdenes de reacción similares con respecto al hidrógeno entre los pasos de la reacción en paralelo de la hidrogenación de citral y la saturación parcial del aldehído (citronelal) o isómeros de alcohol insaturado. En adición, la



---

velocidad inicial exhibe una dependencia aproximada de primer orden con la presión de hidrógeno debido a que la TOF inicial para la hidrogenación de citral incrementa de 0.018 a  $0.19 \text{ s}^{-1}$  cuando se incrementa la presión de  $\text{H}_2$  de 1 a 20 atm.

Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura de reacción puede provocar la descomposición de los productos y reactivo, provocando el envenenamiento del catalizador y evidentemente la disminución de la actividad catalítica (Gallezot y col. 1998).

### **Efecto del solvente**

En reacciones en fase líquida, la presencia del solvente y su naturaleza tienen una influencia importante en la hidrogenación selectiva, debido a que el solvente puede ser adsorbido por el catalizador y modificar las características de 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 solvente han mostrado que la capa creada entre el metal y el solvente 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 solvente para evitar la producción de algunos subproductos (Barrales 2007). Los efectos más importantes del solvente en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados son la polaridad del solvente, la solubilidad de hidrógeno, interacciones entre el catalizador y el solvente así como la solvatación de los reactivos en la fase líquida (Rodríguez 2003).

En la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados se ha encontrado que el empleo de solventes polares incrementa la hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , mientras que en solventes no polares se favorece la hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{C}$ . Adicionalmente se ha establecido que la acidez mejora la hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$  debido a la protonación del oxígeno del grupo carbonilo.

Rylander y Himelstein (Gallezot y col. 1998) estudiaron el efecto de varios solventes en la hidrogenación de cinamaldehído en catalizadores de Pd/C. La selectividad

---

hacia hidrocinaldehído fue moderadamente afectada; sin embargo, la actividad fue muy baja empleando hidrocarburos como solventes y alta en alcoholes ligeros y ácido acético. Similarmente, Chen y col. (1993) encontraron un efecto pequeño del solvente en la hidrogenación de cinamaldehído en catalizadores de cobalto-torio reducidos con  $\text{NaBH}_4$ .

Neri y col. (1994) encontraron un marcado efecto tanto del solvente como de la presencia de cloruro en el soporte en la hidrogenación de citral en catalizadores de rutenio. Grandes cantidades de acetal citronelal y de acetal 3,7 dimetil-octenal fueron formados por reacción de etanol con citronelal en los catalizadores preparados empleando como precursor  $\text{RuCl}_3$ . La formación de acetales es favorecido por la presencia de cantidades de acetal formado en el catalizador emitidos desde el precursor de  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ . En presencia de ciclohexano, no se detectó acetal e isopulegol fue formado en altos rendimientos por isomerización del citronelal; esto no puede ocurrir en etanol, porque la formación de acetal previene la isomerización del citronelal.

Barrales (2007) desarrollo un estudio de la hidrogenación de citral empleando como solventes hexano e isopropanol; observo que en hexano la hidrogenación se llevó a cabo solamente hacia aldehídos como citronelal y dihidroci tronelal, hasta obtener el correspondiente alcohol saturado con una selectividad del 57%. Mientras que cuando se utilizó isopropanol se determinó que la ruta de hidrogenación pasa por la producción de citronelol con un 55% de selectividad hacia dicho producto; además no se detectó la formación de productos de reacción entre aldehídos con alcoholes (acetales).

A pesar de la cantidad disponible de evidencia en los efectos separados del soporte y de los promotores en la hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$  sobre metales nobles, hay relativamente pocos estudios en la posible combinación de efectos del promotor y del soporte para tales reacciones. Recientemente ha sido reportado que el efecto del soporte ( $\text{TiO}_2$ ) puede ser combinado con el efecto bimetalico para obtener catalizadores de Pt-basados con una alta actividad y selectividades hacia alcoholes insaturados para la hidrogenación de cinamaldehído (Silva y col. 2003).

#### 1.4 Planteamiento del problema

De la revisión bibliográfica es posible detectar que existen un gran número de factores que contribuyen a la selectividad final de un sistema catalítico; lo que implica que el problema de investigación tenga un carácter multidisciplinario. Sin embargo es importante descifrar la aportación que cada uno de esos factores le confiere al resultado final. En este sentido se observa que parámetros tales como la elección del metal activo en el catalizador define en primera instancia la ruta por la que se lleve a cabo la reacción. Es interesante mencionar que el Pt ha sido uno de los catalizadores más ampliamente utilizados en la hidrogenación selectiva de citral (Vannice 1990), aun cuando se ha determinado que el Pt no es el metal de transición más selectivo hacia la producción de alcoholes insaturados (Ponéc 1997). Además se conoce que la adición de promotores en los catalizadores monometálicos tienen una influencia sobre la selectividad bajo mecanismos que en la actualidad no son comprendidos totalmente, por lo tanto es importante analizar esta posible influencia de promotores incluso en metales no específicos para la generación de geraniol y nerol de manera que sea posible optimizar la cantidad de, tanto el metal base como del promotor y contribuir con una propuesta de catalizadores que sean útiles en los procesos de síntesis de químicos finos.

Se ha encontrado que la selectividad del platino hacia alcoholes insaturados puede ser altamente incrementada por adición de germanio (Ponéc 1997); además se verificó que cuando se emplean catalizadores de Rh-Ge soportados en alúmina el contenido de Ge y la temperatura de reducción tienen un efecto en la actividad catalítica y la selectividad de manera que el aumento del contenido de Ge disminuye la actividad catalítica cuando la temperatura de reducción es de 500°C, mientras que la selectividad hacia geraniol y nerol aumenta (Lafaye y col. 2004). Por lo tanto, será importante determinar los efectos del germanio sobre catalizadores de platino en la hidrogenación de citral. El origen para las altas selectividades a alcoholes insaturados ha sido relacionada con la transferencia de electrones del metal menos noble al metal más noble tanto como formación de aleación y una contacto íntimo entre dos metales (Maeki-Arvela y col. 2005). En dirección a incrementar la selectividad a alcoholes insaturados en la hidrogenación de citral, con la

---

adición de Sn como promotor se han alcanzado selectividades mayores al 50% hacia dichos productos empleando una relación atómica Pt/Sn = 1.0 (Barrales, 2007).

Otro factor determinante en la preferencia de la ruta de hidrogenación es el soporte empleado para la preparación de los catalizadores, de forma que se ha observado que los catalizadores bimetalicos soportados en óxidos reducibles pueden ser más activos y selectivos en hidrogenaciones quimioselectivas que los catalizadores correspondientes monometalicos; la razón para este comportamiento positivo es la formación de sitios interfaciales Me-soporte y/o aleaciones (Maeki-Arvela y col. 2005). Además es interesante mencionar que la titanía es el soporte que demuestra tener un mayor impacto sobre la selectividad hacia alcoholes insaturados debido a dos factores principales: su facilidad de perder oxígeno bajo condiciones de reducción para favorecer la formación de especies no estequiométricas, y que dichas especies de  $TiO_x$  pueden migrar por encima de la superficie de las partículas metálicas dispersas bajo condiciones de reducción (Vannice 1990). Aunado con el hecho de que comportamientos similares se han encontrado para el zirconio, ya que fue sugerido que las especies oxidadas de  $Zr^{n+}$ , en la superficie metálica o en la interfase metal-soporte, interactúan con el átomo de oxígeno del enlace C=O, lo que favorece la hidrogenación (Gallezot y col. 1998).

Además en relación al soporte del catalizador se ha observado que propiedades tales como área específica y acidez tienen un efecto sobre la actividad catalítica y la selectividad; algunos autores han reportado que la mezcla de dos óxidos con características diferentes pueden dar lugar a óxidos mixtos que exhiben propiedades atractivas para ser empleados en hidrogenación de citral (Rodríguez y col. 2009), por ejemplo óxidos mixtos conformados por  $SiO_2$  (alta área específica-baja acidez) y  $ZrO_2$  (baja área específica – alta acidez). En este sentido se plantea verificar los efectos de óxidos mixtos de  $SiO_2$ - $ZrO_2$  y  $SiO_2$ - $TiO_2$  sobre la hidrogenación de citral para una fase activa metálica promovida conformada por Pt-Ge y Pt-Sn.

### 1.5 Hipótesis

- La implementación de una etapa de secado solvotérmico (a presión autógena y 120°C) para geles obtenidos a través del método sol-gel en una etapa ácida promueve la obtención de sólidos calcinados (550°C) mesoporosos.
- Los óxidos metálicos calcinados a 550°C sintetizados a través del método sol-gel que implica dos etapas ácido-base poseen diámetros de poro en el rango de sólidos mesoporosos.
- Catalizadores monometálicos de Pt 1% en peso soportados en los óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) promueven la selectividad hacia la producción de alcoholes insaturados en la hidrogenación de citral en fase líquida.
- La adición de promotores en una relación molar Pt/M = 1.0 (donde M puede ser Ge y Sn) a catalizadores monometálicos de Pt 1% en peso soportados en los sistemas SiO<sub>2</sub> (100%), SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) promueven la producción de geraniol y nerol en la hidrogenación de citral en fase líquida.

## 1.6 Objetivo general

- Evaluar la hidrogenación selectiva de citral empleando catalizadores de Pt-Ge y Pt-Sn soportados en óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  para producir los alcoholes insaturados geraniol y nerol.

## Objetivos particulares

- Diseñar óxidos mixtos ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-95-5\%}$ ;  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-90-10\%}$ ) que posean tamaños de poro en el rango de mesoporos (20 a 500 Å) y altas áreas superficiales a través de la manipulación de las condiciones y etapas de síntesis sol-gel, así como evaluar las propiedades texturales de dichos materiales.
- Sintetizar catalizadores de Pt y Pt-Ge, variando la relación atómica entre metales del último (Pt/Ge = 1.0 y Pt/Ge = 2.5), soportados en  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) vía impregnación húmeda incipiente para su posterior caracterización a través de Fisorción de nitrógeno y HRTEM.
- Sintetizar catalizadores de Pt-Sn considerando una relación atómica entre metales de 1.0, soportados en  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) vía impregnación húmeda incipiente para su posterior caracterización a través de Fisorción de nitrógeno.
- Evaluar la selectividad y actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la hidrogenación de citral en fase líquida, analizando el efecto del tipo de soporte empleado y de la presencia de promotores como Sn y Ge, así como de la cantidad adicionada de Ge.



Casa abierta al tiempo

## CAPÍTULO 2

En el presente capítulo se describen las metodologías experimentales desarrolladas para las diferentes etapas del proyecto de hidrogenación de citral hacia nerol y geraniol; las etapas experimentales de las que se conforma el proyecto son: síntesis de materiales catalíticos, caracterización de soportes y catalizadores y su evaluación catalítica.

## 2.1 Métodos experimentales

Dado que los mecanismos de catálisis heterogénea se encuentran controlados por una estrecha sinergia entre el arreglo atómico de los centros activos y el medio ambiente que los rodea, el diseño de materiales catalíticos involucra la optimización tanto de las etapas de síntesis de catalizadores como de las condiciones de reacción del sistema.

**Síntesis de catalizadores.** En el caso específico de la hidrogenación de citral hacia los alcoholes insaturados nerol y geraniol, ha sido considerado el diseño de materiales catalíticos bifuncionales. Una de las funcionalidades presentes en los catalizadores para este sistema reactivo viene dada por una fase metálica (Pt) que efectúe la adición de hidrógeno a la molécula de citral, sin embargo dada las diferentes insaturaciones presentes en la molécula de citral se considera la existencia de una función ácida del soporte que perfile su adsorción a través del grupo carbonilo generando la selectividad hacia los alcoholes insaturados. Además se busca promover selectividad hacia la hidrogenación del grupo C=O agregando un promotor (Ge o Sn) a la fase metálica.

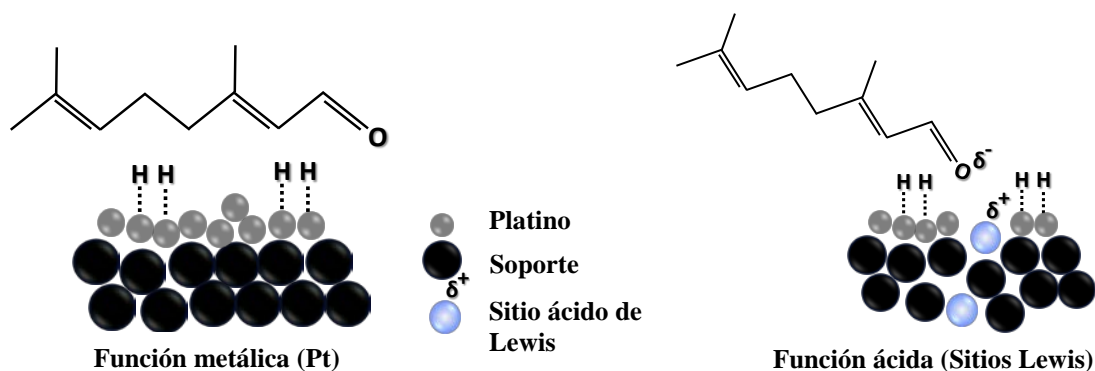


Figura 2.1 Funciones catalíticas necesarias para la hidrogenación de citral hacia nerol y geraniol.



En los sistemas heterogéneos, en particular, el comportamiento del catalizador está fuertemente influido por la accesibilidad de la molécula reactiva al sitio catalítico y la eliminación eficiente de los productos deseados. En este sentido se deberán sintetizar materiales catalíticos con tamaño de poro en el orden de sólidos mesoporosos (20 – 500 Å), considerando que las dimensiones de las moléculas de citral, nerol y geraniol oscilan entre 3- 11 Å de acuerdo a lo determinado por Spartan Student Edition (Version 4.1.2), como se muestra en la Figura 2.2.

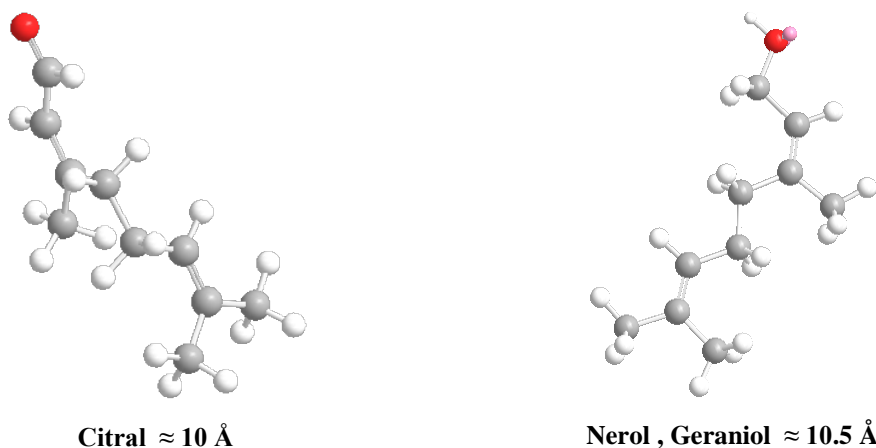


Figura 2.2 Tamaño de las moléculas de citral, nerol y geraniol.

En esta dirección se propone sintetizar óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel que posean las propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser empleados como soportes de catalizadores que en conjunto con la fase metálica activa (Pt-Ge o Pt-Sn) favorezcan la producción de alcoholes insaturados en la reacción de hidrogenación selectiva de citral.

### ***Óxidos mixtos. Método Sol-Gel***

La motivación principal del empleo del método sol-gel para la síntesis de materiales es la del aprovechamiento de propiedades como lo son: alta pureza, partículas de tamaño pequeño y homogéneo y baja temperatura de procesamiento. El objetivo principal del método sol-gel es controlar las superficies e interfaces de los materiales desde las etapas iniciales de la producción. Otra ventaja que ofrece este método, es la obtención de sistemas

---

multicomponentes homogéneos mediante la mezcla de las soluciones de los precursores moleculares correspondientes.

En general, el modo de preparación de materiales a partir del método sol-gel consiste de las siguientes etapas:

► **Hidrólisis.** (Formación del sol). La hidrólisis de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas.

► **Condensación.** (Formación del gel). Condensación de las especies MOH mediante mecanismos de competencia de alcoxolación, oxolación y olación. Con el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre sí, formando una red estructural tridimensional. El sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación  $t_g$ . Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previas a la gelación.

► **Añejamiento.** Consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la policondensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada o modificada por una reprecipitación.

► **Secado de geles a temperatura ambiente.** Durante el secado el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada.

► **Tratamiento térmico.** La eliminación de los grupos OH ó deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico.

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Un coloide es una suspensión donde el tamaño de partícula de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y las cuales se mantienen adheridas mediante fuerzas electrostáticas y de van der Waals. Un gel es una estructura interconectada y rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que 1 micrón. El punto de gelación es el tiempo (o grado de reacción) en el cual se forma el último paso que completa esta molécula gigante. Cuando el líquido de los poros es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica (secado), ocurre un encogimiento y el material es llamado xerogel. Un gel se dice secado cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100°C y 180°C, resultando en un gel estabilizado. Un gel secado aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros. El tratamiento térmico de un gel a alta temperatura reduce substancialmente el número de poros, esto es llamado densificación.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando enlazado a un átomo de un metal o metaloide (Gallezot y Richard 1998). El tetraetóxido de silicio [TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ], es el alcóxido más ampliamente empleado.

En el proceso sol-gel ocurren cuatro reacciones importantes las cuáles son: la hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación, y su relativa contribución afectan directamente la estructura, textura y morfología de los óxidos resultantes. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como (Brinker y Scherer 1990):

- ▶ Internas. Naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil, y estructura molecular del precursor.
- ▶ Externas. Relación de hidrólisis ( $\beta = \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}$ ), catalizador ( $\gamma = \frac{\text{catalizador}}{\text{alcóxido}}$ ), dilución ( $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}}$ ), tipo de solvente y temperatura.

**Método: Etapa ácida.** Una de las técnicas más utilizadas para la preparación de geles multicomponentes para la síntesis de geles mixtos es el desarrollado por Thomas (Brinker y Scherer 1990) y consiste en adiciones secuenciales de diferentes alcóxidos sobre precursores parcialmente hidrolizados. En este método los alcóxidos se adicionan en orden inverso respecto de su reactividad y se realiza el paso de la hidrólisis parcial después de cada adición. La idea es que el nuevo alcóxido adicionado no hidrolizado se condensará sobre las especies poliméricas formadas por la hidrólisis previa (heterocondensación) en lugar de condensar consigo mismo (homocondensación).

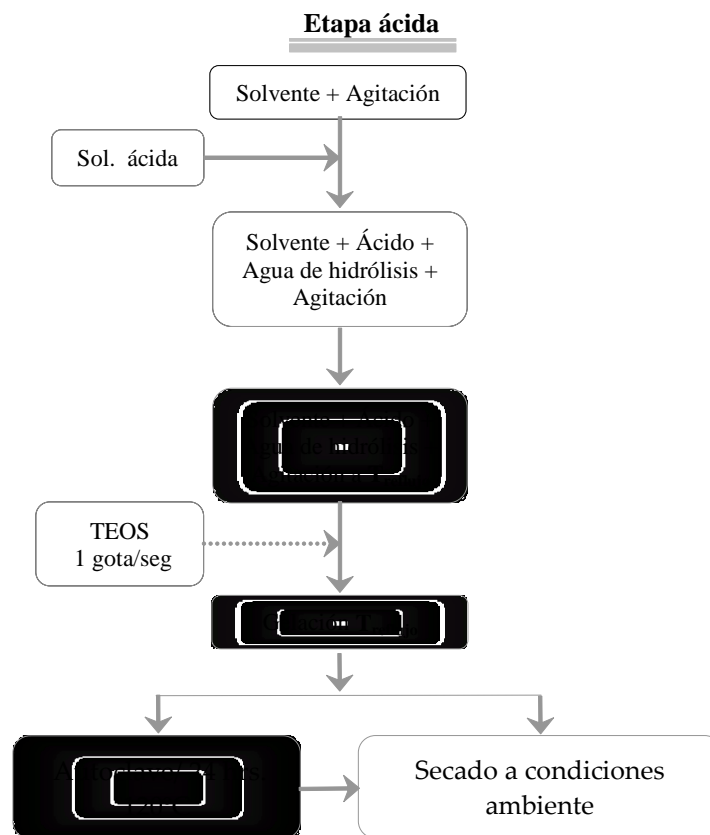


Figura 2.3. Método de síntesis a través de una etapa ácida.

Con la finalidad de obtener óxidos mixtos con tamaño de poro en el rango de mesoporos se tomó en consideración el trabajo desarrollado por Rodríguez y col. (2009), que a su vez hace referencia a la investigación de Rodríguez y col. (2005), en la cual se obtuvieron óxidos mixtos en la región de mesoporosos a través de un método que involucra

una temperatura de síntesis de 80°C-85°C y los siguientes parámetros como constantes: las relaciones molares,  $\alpha = \text{solvente}/\text{alcóxido} = 40$ ,  $\beta = \text{agua}/\text{alcóxido} = 8$  y  $\gamma = \text{ácido}/\text{alcóxido} = 0.2$ ; además se propone la existencia de una etapa de secado solvotérmica a presión autógena. En la Figura 2.3 se presenta el esquema general de la metodología de síntesis empleada para la obtención de los xerogeles a la que se denominará: Etapa ácida. De acuerdo a los valores de las propiedades texturales obtenidos por Rodríguez y col. (2009) se tomó como referencia directa los materiales reportados en la Tabla 2.1; en los que la adición del segundo precursor para los óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) fue adicionado posterior a un tiempo de 30 min en los cuales se efectuó la hidrólisis del TEOS (precursor del SiO<sub>2</sub>). En este caso los precursores empleados para ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> fueron el nitrato de circonilo y el isopropóxido de titanio, respectivamente.

Tabla 2.1. Propiedades texturales de materiales reportados por Rodríguez y col. (2009)

Sistema	Solv.	Área [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>P</sub> [Å]	V <sub>P</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
SiO <sub>2</sub> 100%	Agua	412	91	0.93
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 90-10%	Agua	481	79	1.00
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 95-5%	n-propanol	558	71	0.90

La metodología mostrada en la Figura 2.3 fue la aplicada para la síntesis de una primera serie de materiales sólidos: SiO<sub>2</sub> (100%), SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%). A continuación se describen los parámetros para cada uno de los sistemas estudiados.

► Parámetros que permanecen constantes en el método de una etapa ácida:

- *Relaciones molares.* Para los sistemas SiO<sub>2</sub> (puro), ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>:  $\beta = \text{agua}/\text{alcóxido} = 8$        $\gamma = \text{ácido}/\text{alcóxido} = 0.2$
- *Precursores:*  
 SiO<sub>2</sub> → Tetraetoxisilano. [TEOS – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]  
 ZrO<sub>2</sub> → Nitrato de circonilo. [ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
 TiO<sub>2</sub> → Tetrabutóxido de titanio. [Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]
- *Catalizador ácido.* Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)

► **Sistema SiO<sub>2</sub>**. Posterior al goteo del precursor de SiO<sub>2</sub> se mantiene el sistema a temperatura de reflujo hasta la condensación.

- *Solvente:*
  1. Agua destilada. [H<sub>2</sub>O]
- *Relaciones molares.*  $\alpha = \text{solvente} / \text{alcóxido} = 40$

► **Sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%)**. Se efectúa una etapa de prehidrolisis del TEOS (precursor del SiO<sub>2</sub>) de 30 min, y posteriormente se adiciona el precursor de TiO<sub>2</sub> en una porción del solvente de síntesis (35%) a una velocidad de 1 gota/seg; y se mantiene en reflujo hasta la condensación. En contraste con la metodología de Rodríguez y col. (2009) para este sistema se modificó el tipo de solvente y la relación molar  $\alpha$  debido a que el proceso de condensación no se efectuaba bajo los parámetros reportados.

- *Solvente:*
  1. Etanol. [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]
- *Relaciones molares.*  $\alpha = \text{solvente} / \text{alcóxido} = 10$

► **Sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%)**. En este caso la etapa de prehidrolisis del TEOS de 15 min (dada la diferente reactividad del precursor de ZrO<sub>2</sub> con respecto al de TiO<sub>2</sub>), y posteriormente se adiciona el precursor de ZrO<sub>2</sub> en una porción del solvente de síntesis (10%) a una velocidad de 1 gota/seg; y se mantiene en reflujo hasta la condensación.

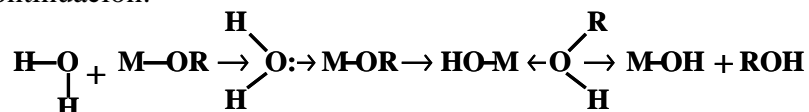
- *Solvente:*
  1. Agua destilada. [H<sub>2</sub>O]
- *Relaciones molares.*  $\alpha = \text{solvente} / \text{alcóxido} = 40$

Una vez obtenidos los geles en los óxidos mixtos, una fracción del gel se introduce en una *Autoclave* a 120°C durante 24 hr, mientras que otra fracción es secada únicamente a temperatura ambiente. En esta etapa del proyecto no se modificaran las variables de síntesis, únicamente en el caso del sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se empleó etanol como solvente y para el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> el solvente fue agua destilada, lo anterior de acuerdo con las

características de los precursores empleados (álcoxido metálico para  $\text{TiO}_2$  y sal inorgánica para  $\text{ZrO}_2$ ).

**Método: Dos etapas ácido-base.** Con dirección a diseñar materiales catalíticos que presenten las propiedades fisicoquímicas adecuadas para la hidrogenación selectiva de citral hacia nerol y geraniol, se propone modificar las condiciones de síntesis haciendo uso de los fundamentos de la teoría sol-gel, de forma que se establezca una metodología de síntesis simple, que no requiera la etapa de secado solvotérmico.

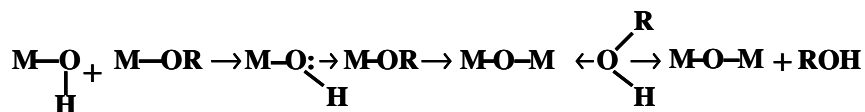
*Mecanismo de hidrólisis y condensación.* Los alcóxidos metálicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos u óxido hidróxidos metálicos. Dicha reacción presenta dos etapas mencionadas anteriormente: hidrólisis y condensación, de las que dependen la estructura final del óxido metálico sintetizado. En el caso de metales de coordinación saturada, la hidrólisis puede ocurrir a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica ( $\text{S}_\text{N}$ ), como se muestra a continuación:



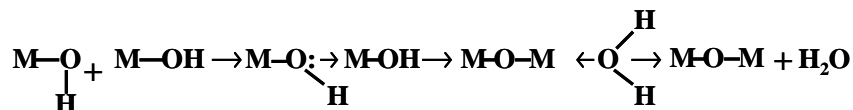
La distribución de carga gobierna la termodinámica del proceso de hidrólisis, que es favorecida cuando el carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico de átomos metálico son fuertes, así como una alta facilidad del grupo saliente (ROH).

El proceso de condensación ocurre tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH), y puede ocurrir a través de tres mecanismos competitivos propuestos, dependiendo de las condiciones de reacción, como se mencionó anteriormente:

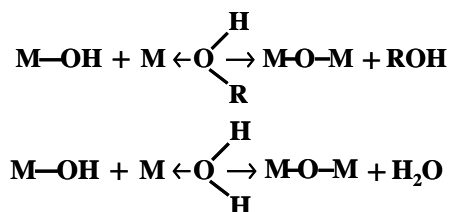
1. Alcoxolación. Posee el mismo mecanismo que el proceso de hidrólisis. La formación del grupo oxo se efectúa a través de la eliminación de una molécula de alcohol.



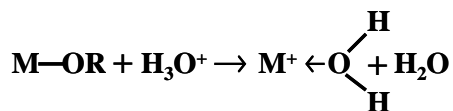
2. Oxolación. De igual manera exhibe el mismo mecanismo que el proceso de hidrólisis, sin embargo en este caso el grupo saliente es una molécula de agua.



3. Olación. Este proceso ocurre cuando  $N - Z > 0$ ; donde  $N$  = número de coordinación del catión  $M$ ,  $Z$  = estado de oxidación del catión.

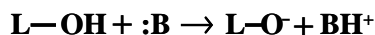


La adición de catalizadores ácidos o básicos influye tanto en las velocidades de hidrólisis como de condensación, y como resultado en la estructura del material condensado. Los catalizadores ácidos protonan los grupos alcoxi cargados negativamente, promoviendo la cinética de la reacción por la generación de buenos grupos salientes, y eliminando el requisito de la transferencia de protones en el estado de transición.



El proceso de condensación catalizado por un ácido conduce preferencialmente hacia el crecimiento de las cadenas condensadas por los extremos dando por resultado cadenas lineales, evitando ramificaciones; esto ocurre debido a la facilidad relativa de protonación de los diferentes ligandos alcóxido.

En la presencia de un catalizador básico se producen nucleófilos fuertes a través de la desprotonación de los ligando hidroxilo:



Dónde:  $L = M$  o  $H$  y  $B = \text{OH}^-$  o  $\text{NH}_3$ . La cinética de condensación es promovida sistemáticamente bajo condiciones alcalinas. Por lo tanto, el proceso de condensación catalizado por una base conduce a cadenas ramificadas produciendo materiales más compactos.



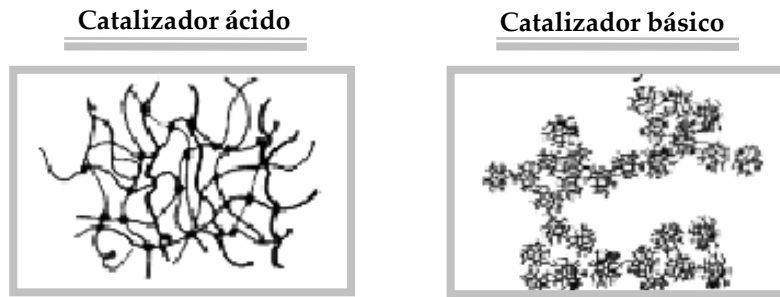


Figura 2.4 Representación esquemática de la condensación de TEOS en condiciones ácidas y básicas.

La estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación y olación. La contribución de cada una de estas reacciones depende de los parámetros de síntesis internos.

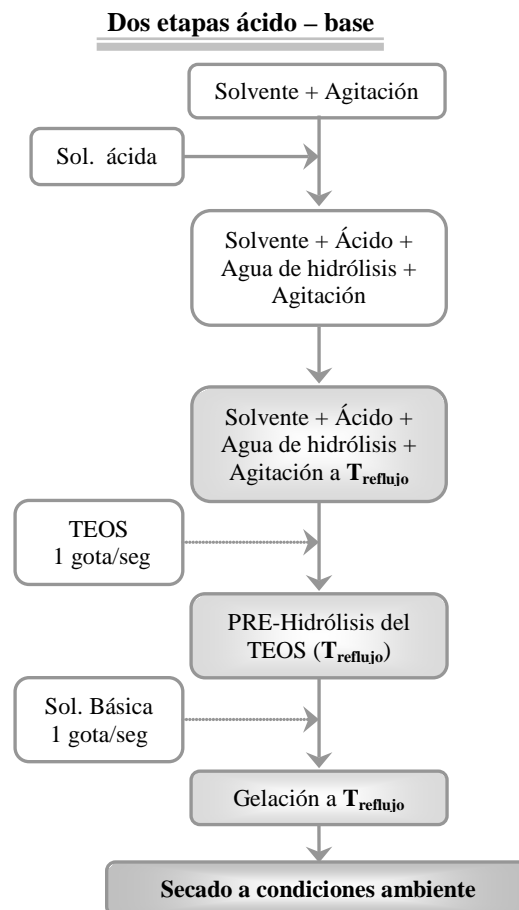


Figura 2.5. Método de síntesis de SiO<sub>2</sub> a través de dos etapas ácido-base.

En términos de porosidad Brinker y Scherer (1990), mencionan que para el caso de xerogeles sintetizados en condiciones de reacción donde la velocidad de condensación es baja se obtienen materiales altamente compactos (región de microporos); lo anterior es el resultado de la gran compactación del material debida a las enormes presiones capilares (hasta 200 MPa) alcanzadas en la etapa de secado a consecuencia de la formación de poros diminutos generados por la interpenetración de las largas cadenas lineales resultantes de una lenta condensación. Por el contrario, en el caso de geles condensados por un catalizador básico, se obtienen materiales altamente porosos (región de mesoporos) como resultado de una reducción de las presiones capilares durante la extracción del solvente por la imposibilidad de interpenetración de cadenas altamente ramificadas.

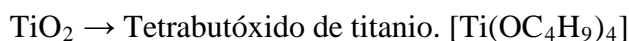
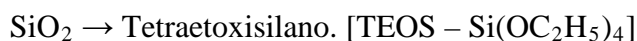
Con la finalidad de favorecer la cinética de los procesos de hidrólisis y condensación se propuso la síntesis de materiales a través de una etapa ácida de prehidrolisis del TEOS y posteriormente una etapa de condensación básica; este método experimental se empleara para la síntesis de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%); para el óxido mixto con 10% de  $\text{ZrO}_2$  y 90% de  $\text{SiO}_2$  la etapa de condensación básica se sustituye por el efecto del precursor de óxido de circonio presente en el medio de reacción sol-gel (incremento de la velocidad de condensación de TEOS prehidrolizado). En la Figura 2.5 se presenta el diagrama de síntesis de materiales a través de la metodología “Dos etapas ácido-base”.

► Parámetros que permanecen constantes en el método de dos etapas ácido-base:

- *Relaciones molares.* Para los sistemas  $\text{SiO}_2$  (puro) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ :

$$\gamma = \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2 \quad \delta = \frac{\text{base}}{\text{alcóxido}} = 0.2$$

- *Precursores:*



- *Catalizador ácido.* Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )
- *Catalizador básico.* Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

► **Sistema SiO<sub>2</sub>**. Posterior al goteo del precursor de SiO<sub>2</sub>, se mantiene el sistema a temperatura de reflujo en prehidrolisis (el tiempo de prehidrolisis depende del solvente empleado y la relación molar  $\alpha$ ); después de la etapa de prehidrolisis se gotea el catalizador básico en una cantidad de agua destilada adecuada para tener una relación molar total  $\beta = 10.22$  (considerando un valor inicial de  $\beta = 8$  en el sistema).

- *Solvente:*
  1. Agua destilada. [H<sub>2</sub>O]
  2. Etanol [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]
  
- *Relaciones molares.*
  1. [H<sub>2</sub>O]  $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40$ ; 1 hr de prehidrolisis
  2. [H<sub>2</sub>O]  $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40$ ; 30 min de prehidrolisis
  3. [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]  $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 30$ ; 1 hr de prehidrolisis

► **Sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%)**. Para este sistema se efectúa una etapa de prehidrolisis del TEOS (precursor del SiO<sub>2</sub>) de 30 min, y posteriormente se adiciona el precursor de TiO<sub>2</sub> en una porción del solvente de síntesis (35%) a una velocidad de 1 gota/seg; y se mantiene en reflujo durante 30 min y a continuación se gotea el catalizador básico en la cantidad de agua destilada precisa para obtener un valor de  $\beta = 11.4$  (considerando que el valor de  $\beta = 8$  inicialmente en el sistema).

- *Solvente:*
  1. Etanol. [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]
  
- *Relaciones molares.*
  1.  $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 20$
  2.  $\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 30$

Previo a la impregnación de las fases metálicas activas en los óxidos preparados por el método sol-gel se efectuó la estabilización térmica por calcinado de los materiales hasta una temperatura de 550°C. La rampa de calcinado de los materiales fue la misma para todos los sistemas (Figura 2.6), con fundamento en los resultados del análisis termogravimétrico efectuado a los xerogeles obtenidos por sol-gel.

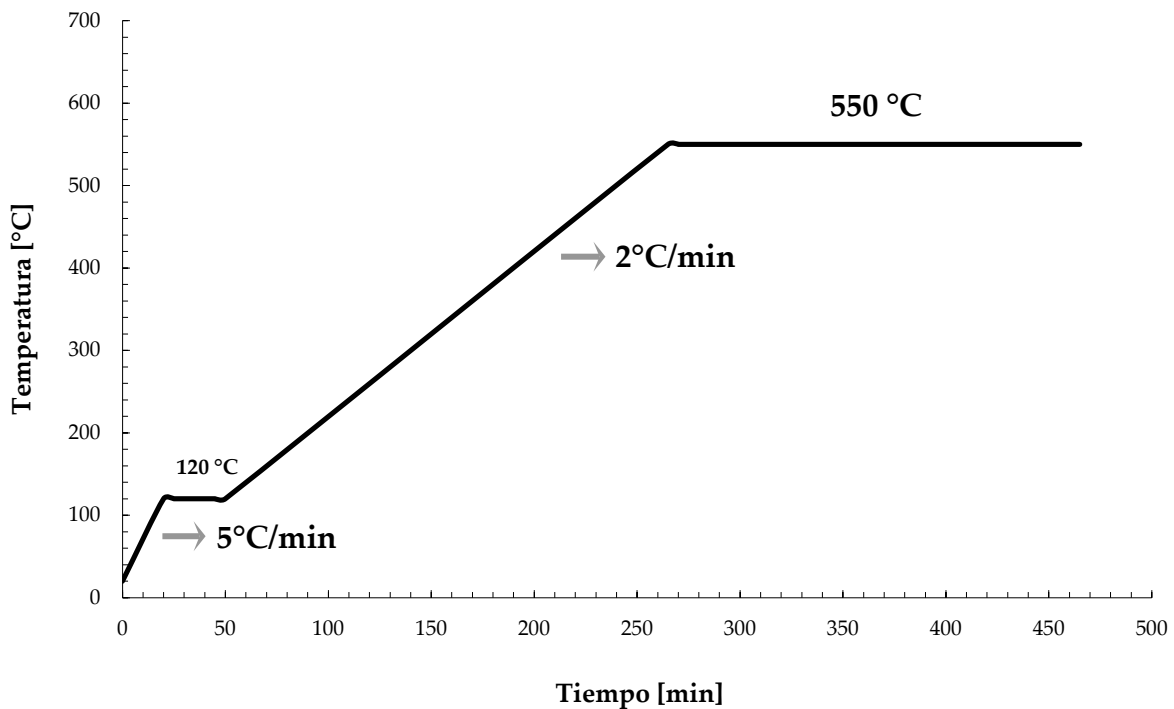


Figura 2.6. Rampa de calentamiento para la calcinación de óxidos metálicos obtenidos por el método sol-gel.

### ***Catalizadores. Método de Impregnación Incipiente***

La impregnación es el método más sencillo para la preparación de catalizadores. Un soporte, generalmente poroso, es puesto en contacto con una solución, usualmente acuosa, de una o más sales del compuesto metálico. El portador es posteriormente secado, y finalmente el catalizador es activado. El tamaño y la forma de las partículas del catalizador son las del soporte. La técnica de impregnación requiere una metodología simple que exige la menor cantidad de equipo necesario, lo que lo convierte en el proceso preferido en preparación de catalizadores de metales nobles soportados, para los cuales es deseable desde el punto de vista catalítico y económico dispersar el metal lo más finamente posible.

El metal noble es clásicamente presentado en el orden de 1 % en peso o menos con respecto al peso total.

El tiempo requerido para la penetración del líquido en un poro puede ser calculado comparando la fuerza de capilaridad con el obstáculo viscoso. Para un mojado completo de líquido donde el ángulo de contacto es cero, el tiempo requerido para que el líquido penetre una distancia  $x$  en un capilar está dado por:

$$t = \frac{4\eta x^2}{\sigma d} \quad (2.1)$$

Donde:

$\eta$  = es la viscosidad del líquido

$d$  = diámetro de poro

Anderson (1975) encontró que para un diámetro de poro de 2 a 50 nm, el tiempo requerido para que el líquido penetre una distancia de 2 mm se encuentra típicamente en un rango de 115 a 5 s. La distancia de penetración es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo y al diámetro de poro.

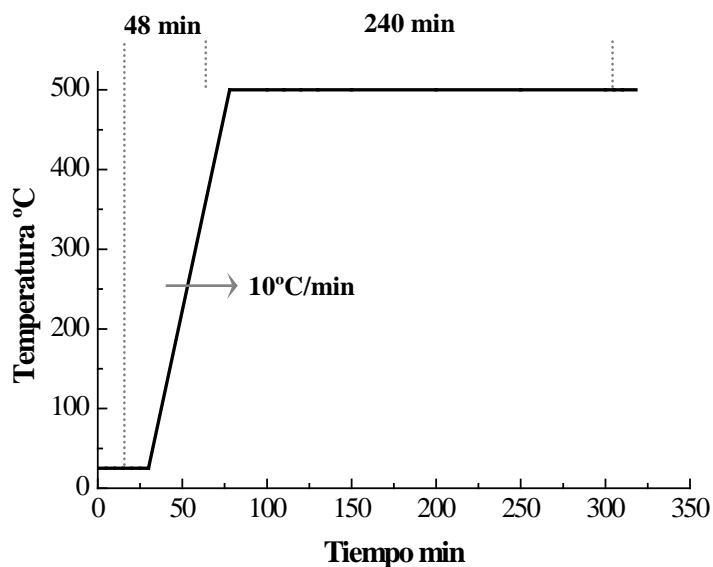
Las variables en el caso de la preparación de los catalizadores serán las concentraciones de las soluciones que estarán en contacto con los soportes específicos, lo que dependerá del porcentaje de carga de fase activa que se desee en el catalizador. El porcentaje de Pt soportado en los óxidos sintetizados a través del método sol-gel fue de 1% en peso para todos los casos ( $\text{SiO}_2$  100%,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  90-10% y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  95-5%); Para los catalizadores bimetálicos la relación molar de promotores de selectividad presente será: Pt/Ge = 1.0, Pt/Ge = 2.5 y Pt/Sn = 1.0, lo anterior establecido de acuerdo a los resultados de selectividad hacia la hidrogenación del grupo C=O obtenidos por Barrales (2007) empleando Sn.

Los precursores empleados para soportar la fase metálica activa en los óxidos mixtos fueron: para Pt el ácido hexacloroplatinico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), y en el caso de los promotores de selectividad fueron: a) Ge, cloruro de germanio ( $\text{GeCl}_4$ ), b) Sn, cloruro de

estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En las metodologías de impregnación de los soportes en el caso de los catalizadores monometálicos se prepararon tanto soluciones acuosas como soluciones de acetona como solvente para evaluar el efecto sobre los resultados de actividad catalítica, con el contenido adecuado de precursor de Pt para soportar 1% en peso. Y para los catalizadores bimetalicos la metodología empleada fue la de coimpregnación para lo cual se prepararon soluciones en acetona de los precursores de Pt y Ge para obtener las relaciones atómicas  $\text{Pt/Ge} = 1.0$  y  $\text{Pt/Ge} = 2.5$ ; de igual forma se impregnaron los diferentes soportes sintetizados para obtener la relación molar  $\text{Pt/Sn} = 1.0$  con una solución de Pt y Sn en acetona. Todos los catalizadores obtenidos (tanto monometálicos como bimetalicos) fueron diseñados para contener 1% en peso de platino.

### ***Catalizadores. Calcinación y Activación***

La calcinación de todos los catalizadores se efectuó a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas, empleando la rampa de calentamiento que se muestra en la Figura 2.7. Asimismo previo a las pruebas de actividad todos los catalizadores fueron activados por reducción empleando un flujo de  $\text{H}_2$  ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas en un *reactor tubular de vidrio*. Posteriormente con la finalidad de remover el  $\text{H}_2$  remanente se hizo pasar un flujo de He ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) y finalmente se selló el sistema para evitar el contacto de los catalizadores con el aire.



---

Figura 2.7. Rampa de calentamiento para la calcinación de catalizadores monometálicos y bimetálicos.

### **Métodos de caracterización**

Esta sección se referirá a las metodologías que fundamentan la determinación de las propiedades texturales de soportes sintetizados, análisis termogravimétrico, térmico diferencial y por difracción de rayos X, mientras que para el caso de los catalizadores se presentan los resultados correspondientes a características propias de los catalizadores como lo son el área superficial, porosidad, volumen de poro total y tamaño de partícula metálica.

### **Análisis termogravimétrico (TGA)**

El diseño de sólidos para emplearlos como catalizadores implica una etapa de estabilización térmica con la finalidad de que no sufran transformaciones a las condiciones de reacción durante su vida útil. En este sentido la calcinación de materiales sólidos implica la existencia de diversas etapas que corresponden a cambios fisicoquímicos específicos que dependen de la naturaleza química de las muestras, así como de las metodologías de síntesis. Tales cambios fisicoquímicos pueden ser: evaporación de solventes y de agua libre, formación de agua a partir de la interacción de radicales OH, evaporación y combustión de materia orgánica (restos de precursores), desprendimiento de amoníaco y cambios estructurales (cambios de fase). Para caracterizar la evolución termoquímica del proceso de calcinación se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Con el TGA se identifican los cambios fisicoquímicos que sufren las muestras mediante pérdidas de peso de las mismas. Los cambios energéticos específicos de las transformaciones fisicoquímicas se identifican mediante el DTA.

Los TGA y DTA se efectuaron en una balanza termogravimétrica STA 409 EP de NETZSCH. La calcinación de materiales fue programada para iniciar a temperatura ambiente a una velocidad de 5°C/min en aire estático hasta alcanzar 1000°C y la cantidad de muestra empleada fue de aproximadamente 80 mg.

### **Fisorción de nitrógeno**

En la comparación de diferentes catalizadores es necesario conocer en qué grado un cambio en la actividad es causada por una variación en el área del catalizador. El principal método de medida para el área superficial total de estructuras porosas es por la adsorción de una especie molecular en particular a partir de un gas o líquido en la superficie. Si las condiciones bajo las cuáles una capa completa es adsorbida, haciendo un promedio de la densidad de la molécula, pueden ser establecidas y el área cubierta por una molécula es conocida, entonces la cantidad de material adsorbido da directamente el área superficial total de la muestra. La mayoría de las mediciones usuales se efectúan a través de la adsorción de un gas o vapor de dimensiones moleculares lo suficientemente pequeñas de manera que pueda acceder a los intersticios de una escala de un décimo de nanómetro, y de esta forma asegurarse que las estructuras microporosas que contribuyen significativamente en el área total sean consideradas.

Para medir el área superficial total, se requiere una adsorción física no específica, sin embargo la isoterma de adsorción física varía de acuerdo a la naturaleza del adsorbente (el sólido poroso). La mayoría de las isotermas de adsorción física han sido agrupadas en cinco tipos por Brunauer, Deming y Teller (Satterfield, 1991); una clasificación más general ha sido aportada por Brunauer, Emmett y Teller (BET). En todos los casos la cantidad de vapor adsorbida se incrementa conforme se incrementa la presión parcial, que en un momento dado favorece la formación de la monocapa, pero al seguir aumentando existe la formación de multicapas, lo que eventualmente conduce a la condensación del vapor cuando la presión relativa  $P/P_0$  se aproxima a la unidad.

**Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).** En esencia la isoterma de adsorción de Langmuir (adsorción de una monocapa) es extendida a la adsorción de multicapas. Como en el enfoque de Langmuir, para la primera capa la velocidad de evaporación se considera que es igual a la velocidad de condensación, y además el calor de adsorción es



independiente de la cobertura. Para capas posteriores a la primera, la velocidad de adsorción es proporcional a la fracción de la capa más baja todavía vacante. La velocidad de desorción es considerada que es proporcional a la cantidad presente en la capa. (Estas consideraciones son hechas en gran medida por conveniencia matemática). El calor de adsorción para todas las capas a excepción de la primera es asumido igual al calor de licuefacción del gas adsorbida. Considerando un número infinito de capas adsorbidas da la expresión final que sigue:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.2)$$

En donde:

$V$  = volumen de gas adsorbido a la presión  $P$

$V_m$  = volumen de gas adsorbido en la monocapa

$P_0$  = presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura experimental

$C$  = una constante relacionada de manera exponencial con los calores de adsorción y licuefacción del gas

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (2.3)$$

$q_1$  = calor de adsorción en la primera capa

$q_L$  = calor de licuefacción del gas adsorbido en todas las otras capas

$R$  = la constante de los gases

Si la ecuación (2.2) es seguida, con una gráfica de  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  versus  $\frac{P}{P_0}$  debe dar una línea recta, de la cual la pendiente y el intercepto puede ser empleada para evaluar  $V_m$  y  $C$ . De la ecuación (2.2),  $V_m = \frac{1}{(S + I)}$ , donde  $S$  es la pendiente, igual a  $\frac{(C-1)}{V_m C}$  y  $I$  es el intercepto, igual a  $\frac{1}{V_m C}$ . Esto procede del hecho de que:

$$S + I = \frac{1}{V_m C} [(C-1) + 1] = \frac{1}{V_m} \quad (2.4)$$

---

El área superficial del catalizador puede entonces ser calculada a partir de  $V_m$  si el área promedio ocupada por una molécula es conocida.

Cualquier vapor inerte condensable puede ser empleado en el método BET, pero para mediciones más formales, las moléculas deben ser pequeñas y aproximadamente esféricas. El vapor también debe ser de fácil manejo a las temperaturas requeridas. Por lo que el nitrógeno es usualmente empleado como molécula adsorbato ya que es relativamente barato y se encuentra disponible con una alta pureza. Finalmente las variables que principalmente se modificarán para caracterizar los catalizadores mediante esta técnica será la presión parcial del nitrógeno para obtener las isothermas de adsorción en cada una de las superficies a estudiar, mientras que la temperatura se mantendrá a 77 K.

**Volumen de poro.** El volumen total de poro puede ser determinado a partir de la adsorción de un gas medido a un valor de presión relativa  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  suficientemente alto para que todos los poros de interés se encuentren llenos por el vapor condensado. Para el caso de catalizadores con una alta área superficial la cantidad de vapor adsorbida en el exterior de la partícula es despreciable en comparación con lo que se condensa en los poros, por lo que el volumen de líquido es equivalente a la cantidad de vapor adsorbido y es el mismo que el volumen de poro. La densidad es considerada que es la misma que la del vapor licuado en el punto de ebullición.

**Distribución de tamaño de poro.** La distribución de tamaño de poro depende del modelo de la estructura sólida considerado para su interpretación. Este es frecuentemente tratado como una estructura de capilares cilíndricos de radios diferentes, orientados al azar. La IUPAC ha recomendado la siguiente clasificación:

- Macroporos. Poros mayores a un diámetro de aproximadamente de 50 nm.
- Mesoporos. Poros intermedios entre 2 nm y 50 nm.

- Microporos. Poros de diámetro menor a 2 nm.

A partir de un punto de vista fundamental en la caracterización por adsorción de nitrógeno, los microporos poseen una atención principal del llenado de los espacios de poros, en contraste con el caso de mesoporos que se enfoca principalmente a la adsorción en monocapa y multicapas seguida de la condensación capilar.

Las mediciones de la cantidad de gas adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa proporciona el procedimiento más común empleado para la determinación de la distribución de tamaño de poro. El principio básico es que la presión en la que el vapor se condensa (o evapora) es determinada por la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros. Esta relación viene dada por la ecuación de Kelvin para la variación de la presión de vapor con la curvatura de la superficie en un tubo capilar cerrado de un extremo.

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\sigma v_m \cos \theta}{r_K RT} \quad (2.5)$$

Donde:

$\sigma$  = tensión superficial del líquido adsorbido

$v_m$  = volumen molar del líquido adsorbido

$\theta$  = ángulo de contacto

$r_K$  = radio de curvatura, o radio de Kelvin ( positivo para una superficie cóncava)

$T$  = temperatura absoluta

En el caso de considerar un sólido poroso en contacto con un vapor a alguna presión relativa  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ ; un vapor que ha humedecido la superficie, tal como el nitrógeno, es preferido puesto que el  $\cos \theta = 1$ . Una capa adsorbida de espesor  $t$  está presente en las paredes de todos los capilares no llenados. Es asumido que el radio del menisco en los

---

poros no llenados no es el verdadero radio físico  $r_p$ , pero este puede ser determinado por el espesor de la capa adsorbida a través de la expresión:

$$r_K = r_p - t \quad (2.6)$$

La adsorción de nitrógeno ha sido empleada universalmente, y el valor de  $t$  en función de  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  ha sido calculada por un número de investigadores. Los valores de  $t$  son casi independientes de la naturaleza química del adsorbente para los sistemas de interés con coberturas mayores a una monocapa. Los experimentos de Fisisorción de  $N_2$  se efectuaron en un equipo *Autosorb1 Quantachrom*.

### **Difracción de Rayos X (DRX)**

La estructura cristalina de los soportes se encuentra definida por la metodología de síntesis empleada. De manera que con la finalidad de determinar el grado cristalino y la fase cristalina de los soportes catalíticos, se efectuó la caracterización de los mismos por difracción de rayos X; esta técnica se fundamenta en la aplicación de la ley de Bragg. Esta técnica se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D-500 para análisis de polvos.

### **Microscópica electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

Considerando que los catalizadores generalmente consisten de un material poroso que contiene una mezcla de fases o especies “activas” altamente dispersas la mayoría de las aplicaciones de técnicas de microscopía de electrones se centran en la evaluación de formas y distribuciones de tamaño de partícula en catalizadores metálicos soportados. La interacción de un haz de alta energía de electrones con una muestra sólida genera una variedad de señales que ofrecen información sobre la naturaleza de los sólidos.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) hace uso de la información transportada por electrones de transmisión (ya sea dispersados o dispersos elástica o inelásticamente) para formar imágenes de alta resolución de la muestra. La microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de electrones comúnmente es empleada para la

---

caracterización de materiales a través del uso de efectos de contraste de fase (contraste Z, contraste por número atómico) y es posible obtener información de forma, estructura cristalina y defectos cristalinos a escalas nanométricas. De manera que HRTEM es un método que permite examinar un material catalítico casi hasta la escala del sitio activo. El microscopio electrónico de transmisión puede estar equipado con diversos detectores, entre los cuales se encuentra el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos presentes para determinar la composición precisa de la estructura en estudio (análisis químico elemental). El equipo empleado para esta técnica fue un Microscopio Electrónico de Transmisión, marca JEOL, modelo JEM-2010F Fastem, el cual posee una resolución punto a punto de 0.19 nm.

### **Actividad Catalítica**

Con la finalidad de determinar la actividad catalítica, así como la selectividad hacia los alcoholes insaturados de interés de los catalizadores preparados serán empleados en la reacción de hidrogenación de citral; ya que el principal objetivo del proyecto será verificar el comportamiento que tienen los catalizadores sintetizados en dicha hidrogenación. La reacción de hidrogenación de citral se efectuó en fase líquida en un equipo por lotes de las siguientes características:

► Reactor *PARR modelo 4560*; capacidad de 450 ml, sistema de agitación, chaqueta de calentamiento y transductor de presión.

El hidrógeno fue suministrado mediante tuberías de acero inoxidable y es proporcionado por un tanque de hidrógeno purificado que cuenta con un regulador de alta presión. En general no se modificaron las variables del sistema de reacción, ya que la línea de investigación que fue desarrollada es el comportamiento de los catalizadores; por lo tanto las características del sistema de reacción propuesto acorde con la investigación de Barrales (2007) es el siguiente:

- Sistema por lotes – Carga inicial: Mezcla de citral e isopropanol (130 ml) a una concentración de 0.1 M.

- El catalizador (0.5 gr de material activado por reducción) fue adicionado en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) para evitar el contacto con el aire.
- Agitación de 1000 rpm, con la finalidad de eliminar los efectos de difusión externos a la transferencia de masa
- El H<sub>2</sub> fue alimentado hasta alcanzar una presión de 13.7 atm.
- Proceso isotérmico a 100°C.
- Se efectuaron muestreos a ciertos intervalos de tiempo; las muestras fueron analizadas en un *cromatógrafo de gases MS-GC Agilent Technologies, modelo 6890 N* 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 de ionización de electrones.

Las variables entonces reportadas de los experimentos de actividad catalítica son la conversión y selectividad definidas del siguiente modo:

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_{\text{productos}} A_i} \quad (2.12)$$

$$x_C = \frac{A_i}{A_C + \sum_{\text{productos}} A_i} \quad (2.13)$$

Donde:

$S_i$  = selectividad de productos

$x_C$  = conversión de citral

$A_i$  = área bajo la curva de las señales de cada componente obtenida de los resultados de cromatografía

$A_C$  = área bajo la curva de las señales de citral

**Efectos de transporte. Criterio de Weisz y Prater.** Un criterio aplicado para determinar las resistencias a la transferencia de masa intrapartícula de la molécula reactiva (citral) en sistemas en fase líquida, (debido a que el citral es el reactivo limitante y el H<sub>2</sub> en cierto intervalo de tiempo es el reactivo en exceso) es el criterio de Weisz y Prater (Fogler, 2001) que está determinado por la siguiente ecuación:

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

Donde:

$-R_{A(obs)}$  = velocidad de desaparición de citral observada ( $\text{mol}/\text{grcat}\cdot\text{min}$ )

$\rho_c$  = densidad empacada del catalizador ( $\text{grcat}/\text{cm}^3$ )

$R_p$  = radio de partícula (cm)

$D_e$  = difusividad efectiva ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )

$C_{CS}$  = concentración de citral en la superficie catalítica ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

La ecuación 2.14 fue aplicada para cada catalizador sometido a reacción de hidrogenación selectiva de citral para verificar si se presentan resistencias internas a la transferencia de masa de la superficie del catalizador a los sitios activos para el citral.

**Criterio de Mears.** En el caso de evaluar las resistencias a la transferencia de masa externa en el caso de la hidrogenación de citral se ha empleado el criterio de *Mears* propuesto por Satterfield (1991) y que está definido por la siguiente expresión:

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

$C_b$  = concentración en el medio ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$k_C$  = coeficiente de transferencia de masa ( $\text{cm}/\text{seg}$ )

$n$  = orden de reacción

El coeficiente de transferencia de masa se puede determinar por medio de una correlación obtenida para un reactor de tanque agitado con partículas catalíticas y está dada por las siguientes ecuaciones y restricciones:

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

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

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

---

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

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_m} \quad (2.20)$$

Donde:

$Sh$  = número de Sherwood

$Sc$  = número de Schmid

$Re$  = número de Reynolds

$\bar{\varepsilon}$  = energía específica disipada ( $^W/kg$ )

$\nu$  = viscosidad cinemática del líquido ( $^{cm^2/seg}$ )

$N$  = velocidad de agitación (r.p.s.)

$N_p$  = número de potencia

$d_A$  = diámetro del agitador (cm)

$D_m$  = difusividad molecular ( $^{cm^2/seg}$ )

La magnitud del criterio de Mears fue evaluada para cada uno de los catalizadores empleados en la hidrogenación de citral corroborando el análisis de los sólidos sinterizados en régimen cinético; las propiedades del fluido fueron determinadas haciendo uso de correlaciones que son dadas en la literatura.

**Mecanismo cinético.** Los estudios de la literatura con respecto a las reacciones de hidrogenación en fase líquida de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados revela que muchos de los trabajos desarrollados en esta área han sido dirigidos al estudio de las cuestiones de selectividades y solo escasos datos cinéticos cuantitativos han sido reportados. Utpal y Vannice, (2001) proponen un modelo vía el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la serie de reacciones que ocurren en la hidrogenación de citral (Figura 2.10). Las etapas consideradas por estos investigadores implican la adsorción disociativa de hidrógeno, adsorción competitiva entre el hidrógeno y la molécula orgánica y la adición de un segundo átomo de hidrógeno en cada reactivo como etapa limitante. Los resultados reportados en dicho trabajo presentan una disminución de la actividad catalítica por desactivación que fue



atribuida a la adsorción de CO producido por la descomposición del alcohol insaturada que ocurre alternadamente a la etapa de hidrogenación.

En investigaciones anteriores desarrolladas por el grupo de investigación (Barrales 2007) se ha empleado el mecanismo cinético propuesto por Utpal y Vannice, (200) sin considerar existencia de procesos de inhibición por descarbonilación del alcohol insaturado para producir CO adsorbido, puesto que no observó una disminución de la actividad catalítica que podría ser atribuida a tal efecto; el comportamiento anterior fue el reportado para cada uno de los catalizadores evaluados en el presente trabajo de investigación.

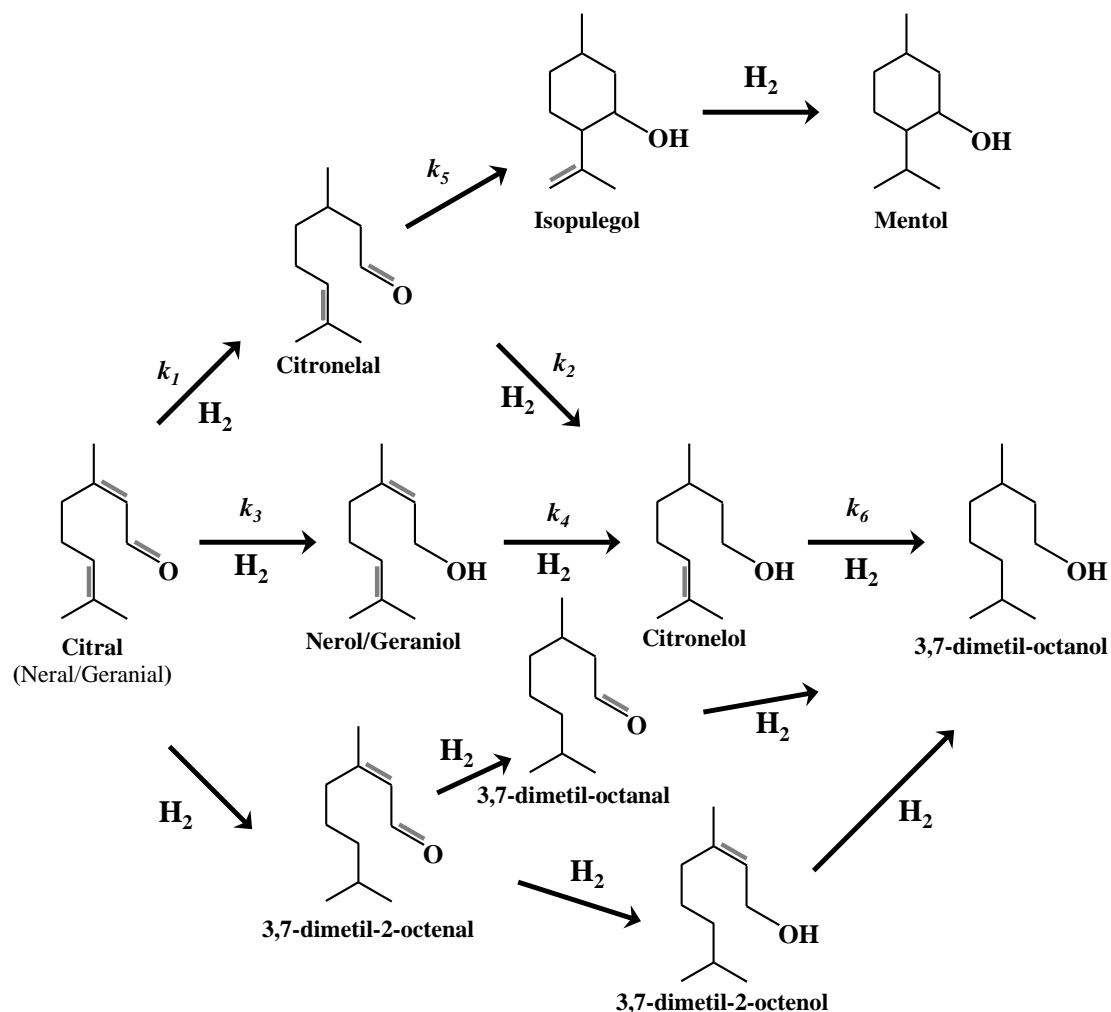
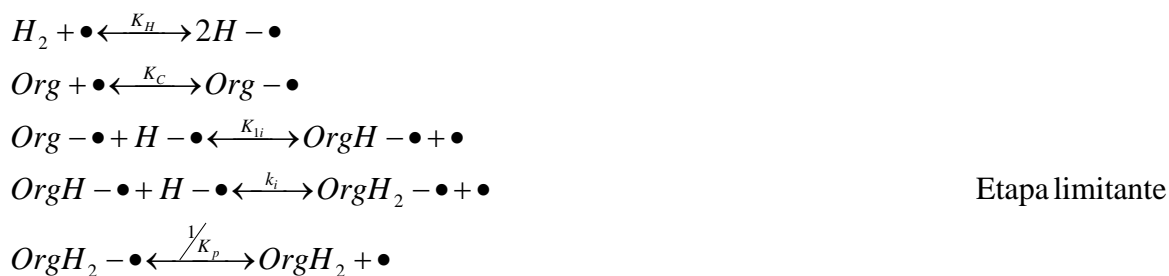


Figura 2.10. Red de hidrogenación de citral representativa de los subproductos observados experimentalmente.

De acuerdo a los valores evaluados para los criterios de Weisz-Prater y Mears se determinó que no existen limitaciones por transferencia de masa internas ni externas para los materiales catalíticos desarrollados, asumiendo un análisis de resultados en régimen cinético; por lo tanto fue posible emplear el modelo propuesto por Utpal y Vannice (2001) para la determinación de velocidades de reacción, los pasos del mecanismo catalítico involucrados para la hidrogenación de citral en fase líquida son los que a continuación se presentan:



Donde:

$Org$  = reactivo orgánico en las diferentes etapas de hidrogenación, ya sea de la molécula de citral o de la hidrogenación consecutiva de los productos.

$\bullet$  = sitios vacantes

$Org-\bullet$  = reactivo orgánico adsorbido

$OrgH-\bullet$  = especie orgánica parcialmente hidrógenada adsorbida

$OrgH_2-\bullet$  = producto adsorbido

$H-\bullet$  = hidrógeno adsorbido

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

$$\theta_H = K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta \quad (2.21)$$

$$\theta_{Org} = K_{Org} C_{Org} \theta \quad (2.22)$$

$$\theta_{OrgH} = K_{li} \theta_{Org} \frac{\theta_H}{\theta_*} = K_{li} K_{Org} K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} C_{Org} \theta_* \quad (2.23)$$

Donde:

$K_i$  = constante de equilibrio de adsorción

$C_i$  = concentración de la especie i

$K_{li}$  = constante de equilibrio para la formación de la especie parcialmente hidrogenada

Asumiendo que la adición del segundo átomo de hidrógeno es la etapa limitante, entonces la velocidad de reacción para la hidrogenación del componente i es:

$$r_i = L K_i K_{li} K_{Org} K_{H_2} P_{H_2} C_{Org} \theta_*^2 = \alpha_i C_{Org} \theta_*^2 \quad (2.24)$$

Donde:

$L$  = Concentración de sitios activos

La presión de hidrógeno se mantendrá constante durante el experimento, por lo tanto  $P_{H_2}$  es constante, es decir el cambio de presión con respecto al tiempo es cero, es decir:

$$\frac{d C_{H_2}}{d t} = 0 \quad (2.25)$$

Por lo tanto la constante  $\alpha$  adsorbe el valor de  $P_{H_2}$  en la expresión (2.24).

Empleando el balance de sitios junto con la suposición de que:

$$\theta_H, \theta_{PSALD}, \theta_{UALC} \ll \theta_{Citral}$$

Donde los subíndices indican:

$H$  = hidrógeno

$PSALD$  = aldehído parcialmente saturado

$UALC$  = alcohol insaturado.

La expresión para la cobertura superficial fraccional se puede expresar como:

$$\theta_{Citral} + \theta_* = 1 \quad (2.26)$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_{Citral} C_{Citral}} \quad (2.27)$$

La expresión para la velocidad de reacción se puede escribir como:

$$r_i = \frac{k_i K_{li} K_{Org} K_{H_2} P_{H_2} C_{Org}}{(1 + K_{Citral} C_{Citral})^2} \quad (2.28)$$

Debido a que la concentración de citral disminuye hasta consumirse totalmente, se considera que el denominador de la ecuación (2.28) es aproximadamente la unidad por lo que se obtiene una ecuación para la molécula orgánica de pseudo primer orden de la siguiente forma:

$$r_i = k_i C_{Org} \quad (2.29)$$

Por lo que para la evaluación catalítica se considera un modelo de reacción de pseudo primer orden con respecto al citral y de orden cero con respecto al H<sub>2</sub> de la forma:

$$-R_C = k C_C \quad (2.30)$$

Donde:

$R_C$  = velocidad de desaparición de citral ( $\text{mol}/\text{grcat}\cdot\text{min}$ )

$k$  = constante de velocidad de pseudo primer orden ( $\text{lt}/\text{grcat}\cdot\text{min}$ )

$C_C$  = concentración del reactivo limitante, citral ( $\text{mol}/\text{lt}$ )

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

$$-R_A = \int \frac{dC_A}{dt} \quad (2.31)$$

Donde:

$t$  = tiempo

De acuerdo a la red de reacciones involucradas en la hidrogenación de citral en fase líquida (Figura 2.10) el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias considerando la aproximación a un modelo pseudo-homogeneo de primer orden (para cada una de las especies reactivas, Utpal y Vannice 2001) que describen la formación de todos los posibles productos para los catalizadores sintetizados se presentan a continuación:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{Citronelal}]}{dt} &= k_1[\text{Citral}] - k_2[\text{Citronelal}] - k_5[\text{Citronelal}] \\
 \frac{d[\text{Isopulegol}]}{dt} &= k_5[\text{Citronelal}] \\
 \frac{d[\text{Citronelol}]}{dt} &= k_2[\text{Citronelal}] + k_4[\text{Geraniol}] - k_6[\text{Citronelol}] \\
 \frac{d[\text{Geraniol}]}{dt} &= k_3[\text{Citral}] - k_4[\text{Geraniol}] \\
 \frac{d[3,7 - \text{dimetil} - \text{octanol}]}{dt} &= k_6[\text{Citronelol}] \\
 \frac{d[\text{Citral}]}{dt} &= -k_1[\text{Citral}] - k_3[\text{Citral}]
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

La producción de cada una de las especies involucradas en el sistema de ecuaciones (2.32) dependerá de las propiedades catalíticas de cada uno de los materiales estudiados, y para su análisis deberán ser determinados los valores de las constantes cinéticas de reacción.

**Ajuste de parámetros cinéticos.** De acuerdo a lo descrito anteriormente, la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de hidrogenación de citral es un problema de optimización numérica de una función objetivo (función de mínimos cuadrados); donde la función objetivo es la suma cuadrática de los errores entre el valor experimental y el valor que predice el modelo (sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, modelo de pseudo-primer orden), la cual se expresa de la siguiente manera:

$$S(\theta) = \sum_1^N (y_{\text{experimental}} - y_{\text{modelo}})^2 \tag{2.32}$$

---

Para la minimización de la Ecuación 2.32 se empleó como herramienta la estrategia híbrida generada por Ramírez-Rodríguez y col. (2005), la cual consiste en la discretización por diferencias finitas y resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con el método de Runge–Kutta–Fehlberg. De esta forma se aplica a la función de minimización el método directo de Luus–Jaakola, para generar un vector de parámetros, el cual se introduce como vector inicial para el método de Levenberg-Marquardt (LM), en el que se incluye el cálculo en cada iteración de los valores característicos de la matriz Hessiana, a fin de obtener el nuevo valor del parámetro  $\lambda$  del método LM. Además, el método de Levenberg-Marquardt toma en cuenta el gradiente de la función, lo que ofrece una garantía de que se ha llegado a un valor mínimo de la función de mínimos cuadrados.



Casa abierta al tiempo

## CAPÍTULO 3

De acuerdo con las metodologías experimentales tanto de caracterización como de evaluación de actividad catalítica descritas en el Capítulo 2, a continuación se presentan los resultados obtenidos en cada una de las correspondientes secciones.

### **3.1 Resultados experimentales**

El cumplimiento del objetivo general del presente proyecto de investigación implica dos secciones experimentales; en la primera de ellas se diseñó y caracterizó una serie de catalizadores de acuerdo a las necesidades específicas de la conversión de citral a geraniol y nerol y en la segunda se evalúa la actividad catalítica en la hidrogenación selectiva de citral en fase líquida.

#### **Síntesis de catalizadores (Método sol-gel)**

Uno de los objetivos primordiales de la síntesis de materiales fue el obtener diámetros de poro en el rango de sólidos mesoporosos (20-500Å), para ser aplicados en la hidrogenación selectiva de citral; En investigaciones anteriores (Rodríguez y col. 2009) se han obtenido óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) por el método sol-gel con la característica de promover diámetros de poros en el rango de mesoporos con la implementación de una etapa de secado solvotérmica.

En dirección de diseñar una metodología de síntesis sencilla para cada uno de los sistemas (soportes catalíticos) propuestos en los objetivos del proyecto de investigación, se determinó variar algunas de las variables de reacción sol-gel, como lo fueron: solvente empleado, relación molar  $\alpha$  y condiciones de secado de los correspondientes geles obtenidos. En primera instancia se consideró las metodologías descritas por Rodríguez y col. (2009); en este sentido se observó la oportunidad de diseñar una metodología de síntesis que hiciera uso de las etapas reactivas básicas del proceso sol-gel que condujera de forma apropiada a los geles adecuados y por lo tanto simplificar el proceso de secado, haciendo énfasis en evitar un proceso de secado solvotérmico. Las metodologías propuestas para la síntesis de cada uno de los sistemas fueron diseñadas considerando la naturaleza



química de cada uno de los sistemas, dado que la fenomenología de los sistemas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> es diferente, más aun la del óxido de silicio puro.

En la Tabla 3.1 se reportan de manera abreviada los valores de las principales variables de síntesis de los materiales preparados para cada uno de los sistemas. Todos los geles fueron obtenidos a temperatura de reflujo. Tanto para el óxido de silicio como para el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) se optó por la implementación de una síntesis en dos etapas (ácido-base), esto de acuerdo a los fundamentos de la técnica sol-gel y con la finalidad de obtener las características texturales (sólidos mesoporosos) útiles para desarrollar la etapa de reacción de hidrogenación de citral libres de problemas de transferencia de reactivo al sitio catalítico y transporte de productos. En el caso del sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) las metodologías de síntesis implicaron la adición de un catalizador ácido (HNO<sub>3</sub>) para incrementar la velocidad de hidrólisis del TEOS y la autocatálisis de la etapa de condensación por la presencia del precursor de ZrO<sub>2</sub>.

Tabla 3.1. Parámetros de síntesis de los óxidos obtenidos.

Sistema	Sol.	Tiempo de prehidrólisis [min]	$\alpha = \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}}$	$\beta = \frac{H_2O \text{ de hidrólisis}}{\text{alcóxido}}$	$\gamma = \frac{\text{cat. ácido}}{\text{alcóxido}}$	$\delta = \frac{\text{cat. básico}}{\text{alcóxido}}$
1. SiO <sub>2</sub>	Agua	---	40	8.0	0.2	0.0
2. SiO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	Agua	---	40	8.0	0.2	0.0
3. SiO <sub>2</sub>	Agua	60	40	10.2	0.2	0.2
4. SiO <sub>2</sub>	Agua	30	40	10.2	0.2	0.2
5. SiO <sub>2</sub>	Etanol	60	30	10.2	0.2	0.2
6. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Agua	15	40	8.0	0.2	0.0
7. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	Agua	15	40	8.0	0.2	0.0
8. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Etanol	30	10	8.0	0.2	0.0
9. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	Etanol	30	10	8.0	0.2	0.0
10. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Etanol	30	20	11.4	0.2	0.2
11. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Etanol	30	30	11.4	0.2	0.2

<sup>Δ</sup> Materiales con etapa de secado solvotérmica

### Métodos de caracterización

Todos los materiales presentados en la Tabla 3.1 fueron sometidos a caracterización por Análisis Termogravimétrico y Fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K con la finalidad de seleccionar aquellos que exhiban las propiedades tanto texturales como de estabilidad térmica propicias para la reacción de hidrogenación de citral a las condiciones de operación planteadas previamente.

### Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados obtenidos para los análisis térmicos efectuados a los materiales sintetizados por el proceso sol-gel permitió diferenciar entre dos tipos de termogramas típicos de manera general; tal variación en el comportamiento térmico de las muestras está vinculada a las características químicas de las dos estrategias de síntesis de materiales, es decir, todos aquellos xerogeles producidos a través de un proceso de condensado con la implementación de un catalizador ácido (HNO<sub>3</sub>) dieron lugar a termogramas del tipo que se muestra en la Figura 3.1.

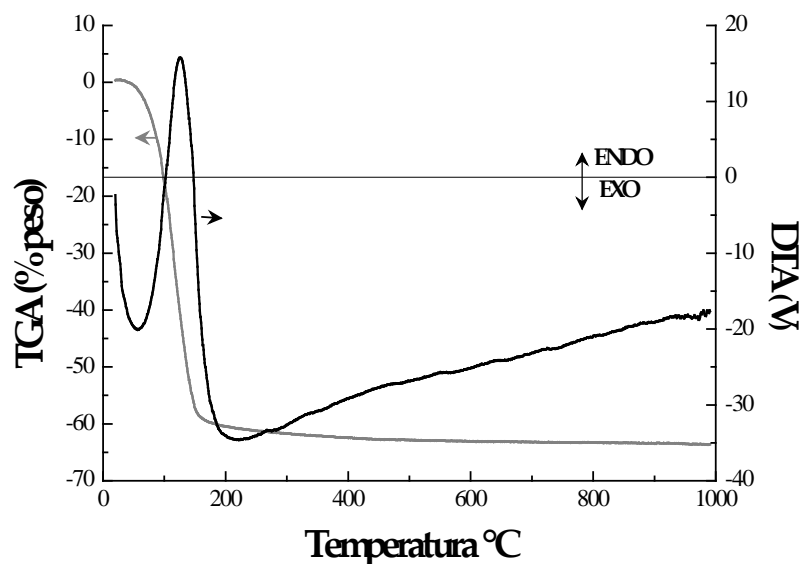


Figura 3.1. Análisis térmicos característicos de óxidos sintetizados por una etapa ácida (Correspondiente al material **6.SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**-Etapa ácida de la Tabla 3.1)

El análisis térmico para el sistema  $6\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (Figura 3.1) permite diferenciar dos principales eventos térmicos, dicho material fue sintetizado efectuando una etapa de prehidrólisis de TEOS en medio ácido ( $\text{HNO}_3$ ), para posteriormente adicionar el precursor del  $\text{ZrO}_2$ . La mayor pérdida de masa se localiza por debajo de temperaturas aproximadamente de los  $150^\circ\text{C}$  y corresponde al 60% de la cantidad de muestra de inicio, y está asociada al primer pico endotérmico exhibido en la Figura 3.1 para el DTA a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  este fenómeno corresponde a la eliminación de agua ocluida en los poros del xerogel. Otro fenómeno térmico presentado pero de carácter exotérmico se registra a temperaturas aproximadamente de  $200^\circ\text{C}$ , con una pérdida de peso ligera en comparación con el primer proceso endotérmico. Este proceso se atribuye a la combustión de restos de los materiales precursores (alcóxidos metálicos) para los óxidos debido a un porcentaje de conversión menor al 100%.

De manera general para los materiales sintetizados a partir de una etapa de catálisis homogénea ácida ( $\text{HNO}_3$ ) fue determinado la ocurrencia de dos principales procesos térmicos registrados por los análisis de TGA y DTA, como se mencionó anteriormente el fenómeno endotérmico evidenciado por debajo de temperaturas de  $150^\circ\text{C}$  corresponde a la eliminación de agua y solventes dentro de los poros presentes en los xerogeles, y el segundo fenómeno exotérmico implica la combustión de residuos orgánicos, para cada uno de ellos existe una pérdida de masa específica que en el termograma de la Figura 3.1 no es posible diferenciar, dado que solo se observa una pérdida continua de masa, sin embargo al analizar los termogramas típicos de muestras obtenidas por un proceso de dos etapas ácido base (Figura 3.2) es posible diferenciar claramente la contribución de cada uno de estos procesos a la pérdida de masa.

En la Figura 3.2 se observa que para el caso particular de estas muestras que implican dos etapas (ácido-base) de síntesis la pérdida inicial de masa (ocurrida por un proceso endotérmico, aproximadamente  $> 20\%$ ) llega a un punto donde la eliminación de masa no es tan pronunciada, sin embargo al elevarse la temperatura por encima de los  $200^\circ\text{C}$  vuelve a presentarse una eliminación de masa considerable (alcanzando más del

40% de masa inicial) correspondiente a procesos de combustión; además es importante mencionar que el proceso exotérmico de combustión de orgánico presenta un desplazamiento de la temperatura a la cuál ocurre (debajo de 200°C para muestras sintetizadas por un proceso sol-gel ácido).

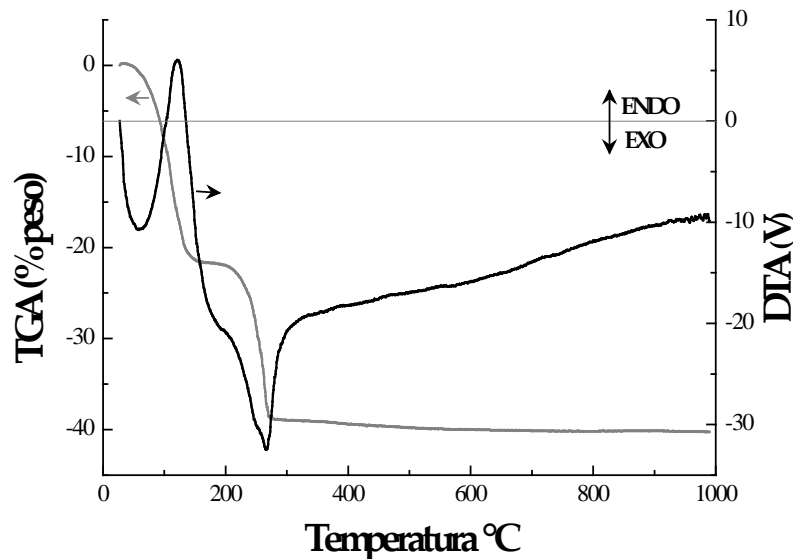


Figura 3.2. Análisis térmicos característicos de óxidos sintetizados por dos etapas ácido-base. (Correspondiente al material  $4.SiO_2$ -Etapas ácido-base de la Tabla 3.1)

Lo anterior está íntimamente relacionado con las especies generadas al implementar un proceso de condensado de TEOS ácido-base, ya que un paso necesario para obtener el material condensado es el proceso de neutralización del ácido como catalizador de la etapa de hidrólisis, en los sistemas manejados en cada uno de los procesos ácido-base, el producto de neutralización es el nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ) que se descompone por encima de los 200°C. Es importante mencionar que de igual manera que para los materiales sintetizados por una etapa ácida, la conversión de los precursores de los óxidos metálicos no se efectúa en un 100%, por ello la combustión de los remanentes son los observados a través de un proceso exotérmico.

Una de las consideraciones importantes que se deducen de los análisis térmicos típicos a los cuales son sometidos los materiales sólidos que serán empleadas como

soportes catalíticos es la información sobre las temperaturas adecuadas de estabilización térmica previa a impregnación con metales de transición (fase metálica activa), de forma que los resultados observados para todas las muestras evidencian que una temperatura de calcinación de 550°C garantiza la obtención de un material estable para las condiciones de reacción elegidas para la hidrogenación de citral en fase líquida, a esta temperatura de calcinado los procesos de deshidroxilación de los materiales han sido completados. En el caso particular de los óxidos mixtos del tipo  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) no se observaron fenómenos de cambio de fase para circonia o titania, los cuales son detectados por eventos endotérmicos sin pérdida de masa, sin embargo las cantidades presentes tanto de  $\text{ZrO}_2$  como de  $\text{TiO}_2$  en los óxidos mixtos son bajas, por lo que la homogeneidad de los materiales sólidos obtenidos no se puede evaluar a través del análisis termogravimétrico.

### **Fisisorción de nitrógeno**

*Óxidos mixtos. Método Sol-Gel.* Las propiedades texturales finales de los xerogeles sintetizados por el proceso sol-gel dependen de las condiciones y metodologías de reacción (condiciones experimentales tanto internas como externas). En el caso particular de los óxidos metálicos sintetizados de acuerdo a la Tabla 3.2 es posible evidenciar efectos de la variación de parámetros de síntesis sobre los valores de área superficial, diámetro y volumen de poro. Con los resultados obtenidos para la serie de materiales sólidos preparados se observó que una de las variables que determinan una diferencia en las propiedades texturales exhibidas por los xerogeles es el proceso de secado al cual es sometida la muestra una vez ocurrida la etapa de condensación. Hay diversas metodologías en la literatura para evitar que los poros formados al momento de la condensación colapsen por las presiones generadas en los intersticios al ser expulsado el solvente ocluido, por ejemplo la implementación de una etapa de secado por un proceso solvotérmico a presión autógena ha dado resultados interesantes de acuerdo a lo reportado por Rodríguez y col 2009, para los sistemas sintetizados ( $\text{SiO}_2\text{-100\%}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-90-10\%}$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-95-5\%}$ ), sin embargo en el presente trabajo, se encontró que en ninguno de los casos se favoreció la formación de mesoporos con la implementación de dicho proceso, inclusive en el caso del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) se tuvo un ligero decremento en el diámetro de

poro de 38Å a 35Å (considerando los resultados para los materiales 6 y 7, respectivamente). Lo anterior puede ser analizado considerando el hecho de que los materiales 1, 6 y 8 exhiben la misma metodología de síntesis que los correspondientes 2, 7 y 9 con la diferencia de que los primeros se secaron a temperatura ambiente y los segundos fueron sometidos al proceso de secado solvotérmico a 120°C.

Tabla 3.2. Parámetros de síntesis y propiedades texturales de los óxidos calcinados a 550°C

Sistema	Solv.	$\alpha/\beta/\gamma/\delta$	Área [m <sup>2</sup> /g]	A <sub>microporosa</sub> [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>P</sub> [Å]	V <sub>P</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
1. SiO <sub>2</sub>	Agua	40/8/0.2/0	713	300	23	0.41
2. SiO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	Agua	40/8/0.2/0	688	244	23	0.39
3. SiO <sub>2</sub>	Agua	40/10.2/0.2/0.2	686	69	24	0.41
4. SiO <sub>2</sub>	Agua	40/10.2/0.2/0.2	692	71	24	0.42
5. SiO <sub>2</sub>	Etanol	30/10.2/0.2/0.2	625	0.0	38	0.60
6. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Agua	40/8/0.2/0	755	0.0	38	0.72
7. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	Agua	40/8/0.2/0	696	0.0	35	0.60
8. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Etanol	10/8/0.2/0	693	0.0	39	0.68
9. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>Δ</sup>	Etanol	10/8/0.2/0	752	0.0	40	0.74
10. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Etanol	20/11.4/0.2/0.2	458	0.0	59	0.68
11. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Etanol	30/11.4/0.2/0.2	699	0.0	56	0.98

<sup>Δ</sup> Materiales con etapa de secado solvotérmica

Dadas las características cinéticas del proceso sol-gel para cada uno de los sistemas analizados en la presente investigación, las modificaciones en las variables de síntesis no guardan una simetría; solo es común para todas los sistemas la evaluación de la variación del proceso de secado de geles. Por ejemplo para el sistema SiO<sub>2</sub> se evaluó la dependencia de las propiedades texturales de los xerogeles finales al modificar el solvente empleado (agua destilada y etanol), tiempo de prehidrólisis del TEOS previo a la adición del catalizador de condensación (NH<sub>4</sub>OH) y aplicar tanto una síntesis con una sola etapa ácida y una de dos ácido-base.

En la Figura 3.3 se muestran las isotermas de adsorción para diferentes muestras obtenidas de  $\text{SiO}_2$ , todos estos materiales tienen en común el agua destilada empleada como solvente, sin embargo para  $1.\text{SiO}_2$  el proceso de secado implicó condiciones ambiente, mientras que para  $2.\text{SiO}_2$  con las mismas características que el anterior (etapa ácida de síntesis,  $\text{HNO}_3$ ) pero con secado en autoclave a presión autógena, ambas isotermas corresponden al tipo IV (típica de materiales mesoporosos) por la existencia de histéresis entre las curvas de adsorción y desorción, sin embargo la presencia de este fenómeno es muy ligero quizás debido a que los valores de tamaño de poro para estos materiales se encuentra en el límite entre sólidos microporosos y mesoporosos ( $23 \text{ \AA}$  para ambos). Los tiempos de condensación registrado para estos materiales de  $\text{SiO}_2$  fue de aproximadamente de 3 horas con 30 minutos, es claro que el secado solvotérmico no ofreció una variación en el diámetro de poro, por lo que estos materiales no son candidatos idóneos para su evaluación catalítica de acuerdo a los objetivos planteados para efectuar la hidrogenación de citral.

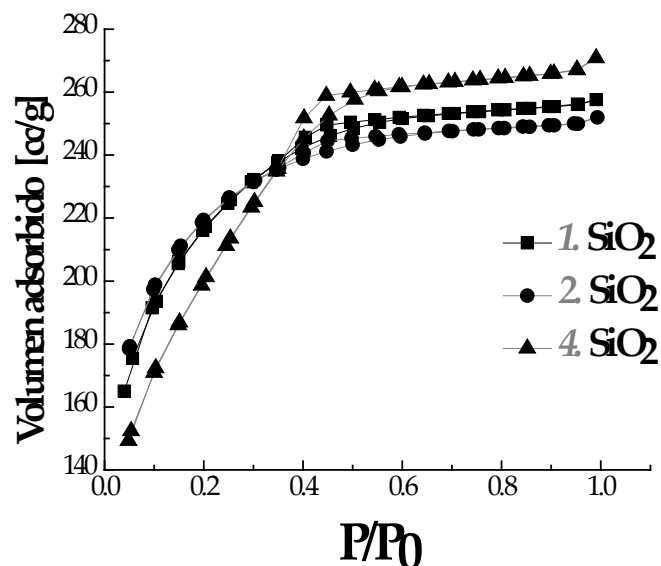


Figura 3.3. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K para diferentes xerogeles del sistema  $\text{SiO}_2$  empleando agua destilada como solvente. (Correspondientes a:  $1.\text{SiO}_2$ -Etapa ácida-sin autoclave,  $2.\text{SiO}_2$ -Etapa ácida-autoclave y  $4.\text{SiO}_2$ -Etapas ácido-base)

En la Figura 3.3 se presenta la isoterma de adsorción correspondiente a un proceso de síntesis ácido-base empleando agua destilada como solvente, material que exhibe propiedades texturales en el mismo rango que los dos anteriores. En la Tabla 3.2 el material 3. SiO<sub>2</sub> y 4. SiO<sub>2</sub> fueron obtenidos bajo los mismos parámetros de síntesis con la diferencia de la variación de la etapa de prehidrólisis de TEOS, en el primer caso se dejó un tiempo de reacción de 1 hora una vez adicionado la cantidad total de precursor de SiO<sub>2</sub> y en el segundo se consideró un tiempo de 30 minutos, esta variante no condujo a variación alguna en las propiedades texturales finales de los xerogeles una vez secos a condiciones ambiente, lo que sugiere que un tiempo de 30 minutos de reacción de hidrólisis de TEOS es suficiente a estas condiciones de reacción, para este sistema que involucró el uso de agua destilada como solvente.

En el Capítulo 2 se planteó la modificación de las etapas de síntesis para promover la formación de sólidos mesoporosos a través de la condensación del TEOS hidrolizado empleando un catalizador básico, sin embargo por los resultados obtenidos en la Figura 3.3 no se observó una considerable modificación cuando se tiene un exceso importante de agua en el medio (agua destilada como solvente), en la Figura 3.4 se muestra la isoterma de adsorción para el sistema 5. SiO<sub>2</sub> empleando como solvente de síntesis etanol y una relación molar  $\alpha = 30$ , el lazo de histéresis es de mayor magnitud que para la muestra 4. SiO<sub>2</sub> lo que tiene su explicación en el diámetro de poro alcanzado por este sistema que es de 38Å, correspondiente a un sólido mesoporoso; de acuerdo a estos resultados es importante destacar la trascendencia de ciertas variables de reacción sol-gel, el uso de etanol como solvente representó un aumento en el valor del diámetro de poro que no fue obtenido empleando agua destilada en exceso. Enfocando los objetivos a generar SiO<sub>2</sub> en el rango de mesoporos y ahorrando la energía por prescindir de una etapa solvotérmica, a través de los resultados de fisisorción de nitrógeno el material que fue probado para soportar las fases metálicas activas Pt, Pt-Ge y Pt-Sn es el sistema 5. SiO<sub>2</sub>. En general se obtuvieron altas áreas superficiales (por arriba de los 620 m<sup>2</sup>/g), lo que garantiza una buena dispersión de la fase metálica.



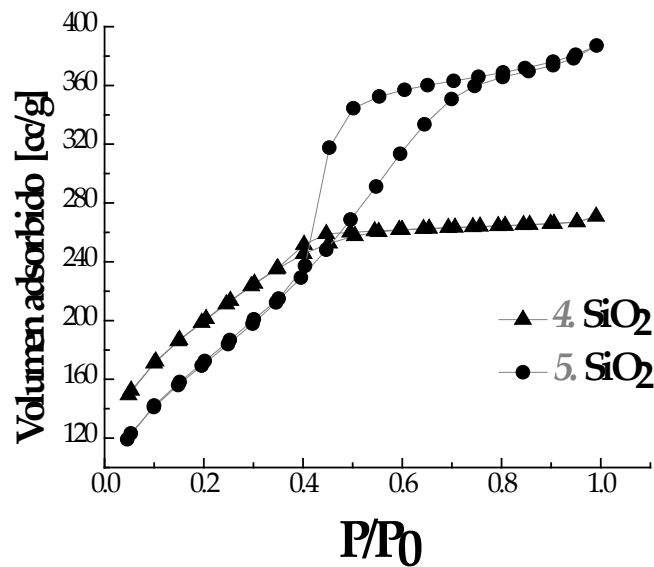


Figura 3.4. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para diferentes xerogeles del sistema SiO<sub>2</sub>. (Correspondientes a: **4.SiO<sub>2</sub>**-Étapa ácida y **5.SiO<sub>2</sub>**-Etapas ácido-base)

Las metodologías de síntesis para el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> no incluyeron una propuesta que implicara una etapa de condensación básica, lo anterior tiene su explicación en las características cinéticas del sistema. La influencia de incorporar el ión Zr<sup>4+</sup> al sol prehidrolizado de TEOS tiene su manifestación en el aumento de la velocidad de condensado de este último, de manera que un parámetro de importancia fue la velocidad de adición de la solución del precursor para el ZrO<sub>2</sub> [ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] asegurando la formación de un sol homogéneo previo a la condensación total del material para asegurar la alta homogeneidad del material resultante. Este efecto sobre la velocidad de condensado del TEOS genera la producción de cadenas entrelazadas conduciendo a un mayor número de defectos, lo que tiene por consecuencia la generación de un material con altas posibilidades de pertenecer al rango de mesoporosos, en contraste con materiales generados a partir de una condensación lenta y catalizada por un ácido. En la Figura 3.5 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los xerogeles secados a través de una etapa solvotérmica para **7.SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>** y secado a temperatura ambiente en el caso de **6. SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**, ambas isotermas pertenecen al Tipo IV, de acuerdo a la Tabla 3.2 las magnitudes para el área superficial, diámetro y volumen de poro para **6.SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>** son ligeramente

superiores que las reportadas para el material 7.  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , de manera que considerando seleccionar procedimientos de síntesis simples se opta por manejar el sistema 6 para la fase de actividad catalítica, lo anterior es congruente con lo anteriormente analizado para el óxido de silicio puro.

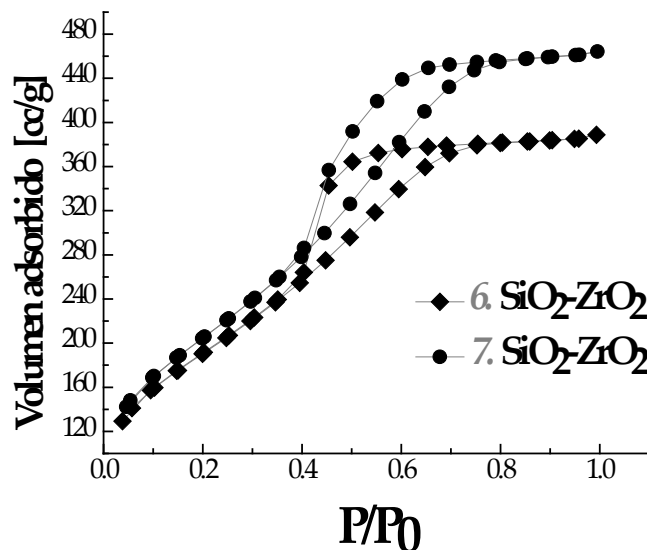


Figura 3.5. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para diferentes xerogeles del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . (Correspondientes a: 6.  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -sin autoclave y 7.  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -autoclave)

El diseño de metodologías de preparación para óxidos mixtos por el proceso sol-gel debe de considerar necesariamente la velocidad tanto de hidrólisis como de condensación de cada uno de los precursores implicados, es importante mencionar que la presencia de varios cationes metálicos modifican las velocidades de reacción para el gelado de TEOS a condiciones específicas. De igual manera que el ión  $\text{Zr}^{4+}$ , la presencia de especies precursoras para el  $\text{TiO}_2$  (alcóxidos) modifica (aumenta) la velocidad de condensación de las especies hidrolizadas de TEOS, destacando que en menor medida que el primero. Debido a lo anterior fue posible plantear la etapa básica posterior a la prehidrólisis de TEOS y precursor de titanio obtenido un sol homogéneo entre la especies de Ti y Si hidrolizadas. En el caso del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  el parámetro de síntesis modificado fue la dilución de las especies precursoras en el solvente (etanol); en medio ácido la condensación ocurrió empleando una relación molar  $\alpha = 10$ , en aproximadamente 20 minutos después de finalizar el goteo de la solución del precursor de  $\text{TiO}_2$ , de forma

contrastante la condensación ocurre de manera instantánea empleando un proceso ácido-base y se observa que el material se extiende por todo el volumen ocupado por el solvente hasta cierto límite, empleando un valor para  $\alpha = 40$  existe una cantidad de líquido remanente fuera del material condensado, por lo que se consideró un valor máximo de 30 para la relación molar  $\alpha$ . En la Figura 3.6 se presentan dos isotermas de adsorción para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizados por la metodología ácido-base correspondientes a **10.**  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y **11.**  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de acuerdo a la Tabla 3.1, la cantidad de solvente empleada en la síntesis en estos casos conduce a una diferencia en la morfología de dichas isotermas (ambas tipo IV), y a su vez da un indicio de una diferencia en la forma de los poros formados al momento de la condensación del material hidrolizado. Además el material **11.**  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  exhibe un área superficial mayor ( $699 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que lo reportados para **10.**  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ( $458 \text{ m}^2/\text{g}$ ), efecto directamente relacionado con una variación de 10 en la relación molar alcóxido/solvente.

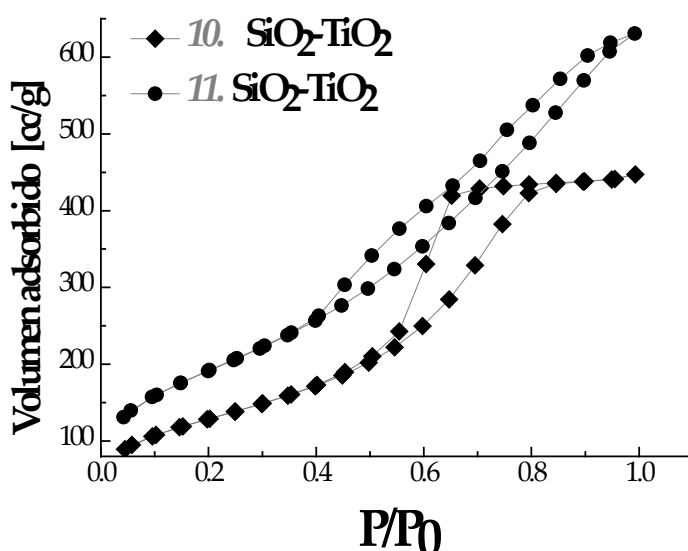


Figura 3.6. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para diferentes xerogeles del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sintetizados Etapas ácido-base. (Correspondientes a: **10.**  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\alpha = 20$  y **11.**  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-}\alpha = 30$ )

Todos los materiales sintetizados para el óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  dieron por resultado xerogeles mesoporosos con altas áreas superficiales. Es importante destacar que el hecho anterior puede deberse a las características del fenómeno de condensación de

todos los soles obtenidos para este sistema, es decir, exhiben tiempos de condensación más cortos que para el caso de óxido de silicio puro para las metodologías de una sola etapa ácida y una condensación instantánea para los procesos ácido-base, lo que conduce a la formación de cadenas entrecruzadas de los materiales condensados, lo que genera poros de mayor tamaño. Aun cuando el incremento de la velocidad de condensación del TEOS hidrolizado en presencia del precursor de  $\text{TiO}_2$  considerando solo un 5% en el medio resultó en la obtención de sólidos mesoporosos el material seleccionado para fungir como soporte catalítico en la hidrogenación es el *11*.  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  por poseer las propiedades texturales más adecuadas de acuerdo a los objetivos del presente trabajo de investigación.

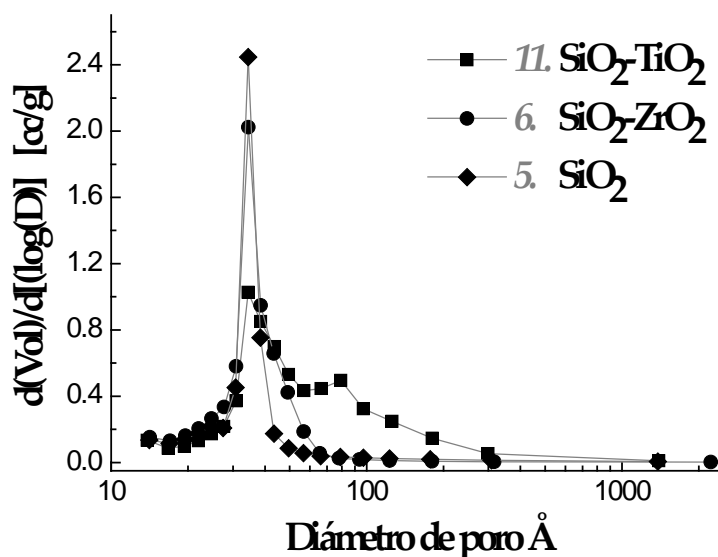


Figura 3.7. Distribución de tamaño de poro para los óxidos sintetizados con propiedades texturales adecuadas para la hidrogenación de citral (Correspondientes a: *5*. $\text{SiO}_2$ , *6*. $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y *11*. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de la Tabla 3.1)

En la Figura 3.7 se presenta la distribución de tamaño de poro de los óxidos mixtos que poseen potencialmente las mejores propiedades texturales del conjunto analizado; Tanto para el  $\text{SiO}_2$  puro como para  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) se obtuvieron distribuciones de poro unimodales. No así para  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) donde se exhibe un máximo a un valor de poro de  $\sim 56$  Å y otro a  $\sim 76$  Å; recordando que se busca diseñar materiales en el rango de sólidos mesoporosos, el material anterior satisface dicha

necesidad, además de poseer una alta área superficial ( $699 \text{ m}^2/\text{g}$ ), convirtiéndolo en un candidato deseable para su aplicación en reacción.

Considerando el objetivo principal de este proyecto de investigación y con el fin de esclarecer el aporte de las diferentes fases de los materiales catalíticos, se efectuó una variante más con respecto a las condiciones de secado de los geles obtenidos por las metodologías seleccionadas anteriormente para las pruebas de selectividad analizadas en los párrafos anteriores. La metodología de secado a temperatura ambiente de cada uno de los materiales reportados en la Tabla 3.1 implicó el movimiento mecánico para evitar la formación de grandes conglomerados que resultaran en el colapso de los poros formados al momento de la condensación, y a su vez como herramienta para la obtención de materiales de fácil molienda. Sin embargo, la importancia de este procedimiento en el momento de secado fue probado para analizar su efecto sobre las propiedades texturales finales de los materiales calcinados previos a impregnación metálica. Lo anterior bajo la premisa de establecer procedimientos de síntesis de soportes lo más simple posible y recordando la importancia de las condiciones de secado sobre las propiedades texturales de los correspondiente xerogeles. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de fisisorción de nitrógeno para cada uno de los sistemas de interés; los parámetros de reacción son exactamente los mismos que los reportados en la Tabla 3.1 para los materiales seleccionados para pruebas catalíticas: *5.*  $\text{SiO}_2$ , *6.*  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y *11.*  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Tabla 3.3. Parámetros de síntesis y propiedades texturales de los óxidos calcinados a  $550^\circ\text{C}$  con modificación de la metodología de secado a temperatura ambiente.

Sistema	Solv.	$\alpha/\beta/\gamma/\delta$	Área [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$A_{\text{microporosa}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$D_p$ [ $\text{Å}$ ]	$V_p$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
<i>12.</i> $\text{SiO}_2$	Etanol	30/10.2/0.2/0.2	518	129	24	0.32
<i>13.</i> $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	Agua	40/8/0.2/0	643	0.0	31	0.49
<i>14.</i> $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	Etanol	30/11.4/0.2/0.2	515	87	31	0.40

Es evidente que en todos los casos las magnitudes para las propiedades reportadas en la Tabla 3.3 son menores que para los correspondientes materiales

anteriormente reportados, los diámetros de poro se encuentran cerca del límite entre sólidos mesoporosos y microporosos. De los resultados presentados en la Tabla 3.3 es posible deducir que la potencialidad de obtener sólidos mesoporosos por las técnicas antes presentadas depende en gran medida de las metodologías y condiciones de secado de geles. Esto tiene justificación recordando los procedimientos para la obtención de aerogeles que se fundamenta en la eliminación del solvente ocluido en los intersticios de los materiales evitando su colapso. Los materiales *12.*SiO<sub>2</sub>, *13.* SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y *14.* SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> fueron incluidos para la preparación de catalizadores soportando 1% de platino como fase metálica. Esta variación en las propiedades texturales de los soportes y posteriormente catalizadores impregnados aportaran información acerca de la relevancia del empleo de sólidos de diámetro de poro perteneciente al rango de mesoporos en contraste con las propiedades ácidas conferidas al óxido de silicio por parte de la adición de ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

*Catalizadores monometálicos (Pt) y bimetálicos (Pt/Sn = 1.0, Pt/Ge = 1.0 y Pt/Ge = 2.5).* Para cada uno de los soportes considerados en el presente proyecto (SiO<sub>2</sub>-100%, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-90%-10% y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-95-5%) de investigación se consideró la preparación de catalizadores monometálicos conteniendo 1% en peso de Pt, catalizadores bimetálicos de Pt-Ge y Pt-Sn con una relación molar Pt/Ge = Pt/Sn = 1.0 y Pt/Ge = 2.5. Todos los catalizadores bimetálicos fueron impregnados con soluciones de ambos precursores en acetona (coimpregnación) por las características químicas del germanio y estaño. Además se llevó a cabo la preparación de materiales monometálicos de Pt empleando en una serie agua desionizada (**01**) y en otra acetona (**02**) como solvente de las soluciones contenedoras del ácido hexacloroplatinico con la finalidad de evaluar la trascendencia de modificar el solvente de impregnación. En la Tabla 3.4 se reportan los resultados de fisisorción de nitrógeno para la serie completa de catalizadores preparados.

Es apreciable que de manera general la serie de catalizadores obtenidos poseen altas áreas superficiales ( $400 < \text{Área superficial} < 670$ ), tal característica es el resultado de la síntesis de soportes de alta área que contribuyan a la alta dispersión de la fase metálica que contiene los sitios hidrogenantes necesarios para obtener los productos deseados. Es importante mencionar que todos se encuentran en el rango de mesoporos, lo que también

nos conduce al cumplimiento de los objetivos particulares del proyecto con respecto a las características texturales de los catalizadores deseados, aun cuando hay diferencias importantes entre varios de los catalizadores, como por ejemplo para el caso de **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03** en cuando a la magnitud del diámetro de poro, siendo de 64 y 24 Å respectivamente, lo que permitió evaluar la aportación de las propiedades ácidas del soporte con relación a la selectividad hacia geraniol y nerol considerando esta variación en el diámetro de poro.

Tabla 3.4. Propiedades texturales de los catalizadores calcinados a 500°C

Catalizador	Soporte	Solv. de impregnación	Área [m <sup>2</sup> /g]	A <sub>microporosa</sub> [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>P</sub> [Å]	V <sub>P</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>01</b>	5. SiO <sub>2</sub>	Agua	615	0.0	37	0.45
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>02</b>	5. SiO <sub>2</sub>	Acetona	591	0.0	40	0.58
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>03</b>	12. SiO <sub>2</sub>	Acetona	527	139	25	0.33
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>01</b>	5. SiO <sub>2</sub>	Acetona	412	0.0	54	0.55
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>02</b>	12. SiO <sub>2</sub>	Acetona	516	87	24	0.30
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>01</b>	12. SiO <sub>2</sub>	Acetona	524	107	24	0.31
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	6. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Agua	675	0.0	37	0.63
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02</b>	6. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Acetona	551	0.0	54	0.74
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03</b>	13. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Acetona	569	0.0	27	0.38
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	13. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Acetona	604	0.0	29	0.44
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02</b>	13. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Acetona	617	0.0	28	0.44
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	13. SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Acetona	606	0.0	29	0.44
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	11. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Agua	579	0.0	64	0.93
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02</b>	11. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Acetona	439	28	88	0.97
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03</b>	14. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Acetona	519	107	24	0.31
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	14. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Acetona	511	106	24	0.31
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02</b>	14. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Acetona	562	0.0	28	0.39
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	14. SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Acetona	574	0.0	28	0.40

### Difracción de Rayos X de óxidos sintetizados (DRX)

En el caso de la preparación de óxidos mixtos del tipo  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  es importante la cantidad de óxido metálico de menor proporción para alcanzar homogeneidad en los materiales sin que se evidencie segregación de fases. Por ejemplo para el caso del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , en investigaciones anteriores (Rodríguez y col. 2009) se ha observado que para materiales con un contenido menor al 40% de  $\text{ZrO}_2$  con respecto al silicio no presentan segregación de fases de circonia. Así mismo para el sistema con titanio también se han observado límites en la homogeneidad del óxido mixto. Recordando las proporciones propuestas para los soportes de esta investigación, es decir  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-90\%-10\%}$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-95\%-5\%}$ , es evidente que las características estructurales de estos óxidos mixtos deberán ser propias de materiales amorfos como el material de referencia de  $\text{SiO}_2$ .

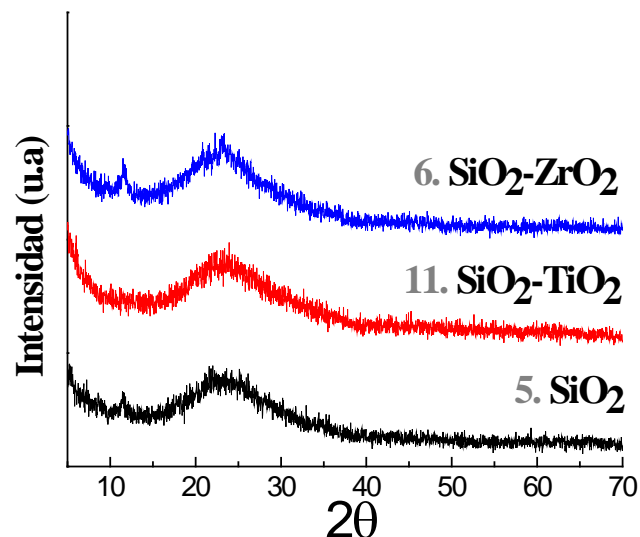


Figura 3.8. Difractogramas de los óxidos sintetizados con propiedades texturales adecuadas para la hidrogenación de citral (Correspondientes a: **5.SiO<sub>2</sub>**, **6.SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>** y **11.SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>** de la Tabla 3.1, calcinados a 550°C durante 4 hrs)

En la Figura 3.8 se presentan los difractogramas para cada uno de los soportes de estudio. Es claro que para todos los sistemas analizados se identifica el pico de reflexión correspondiente a óxido de silicio amorfo, el cual aparece en un valor de  $2\theta$  de



aproximadamente  $22^\circ$ , que corresponde a una distancia interplanar de  $3.9 \text{ \AA}$ . Por lo anterior es posible establecer que a través de la resolución de la técnica de difracción de rayos X los materiales exhiben características de sólidos amorfos y que las cantidades tanto de titania como de circonia no generan segregación de fases, lo que a su vez permite tener argumentos para destacar la importancia de la aplicación de la técnica sol-gel en términos de la homogeneidad alcanzada por los materiales sintetizados.

### **Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. HRTEM**

Con la finalidad de establecer el aporte de cada uno de los sistemas sintetizados ( $\text{SiO}_2$ -100%,  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -90-10% y  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -95-5%) se empleó la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, para analizar posibles diferencias en la morfología, dispersión y tamaño de las partículas metálicas soportadas en los óxidos mixtos. Sin embargo, es importante mencionar que la cantidad de Pt presente en los catalizadores para hidrogenación fue muy baja incluso para la técnica de HRTEM (1% en peso), lo que dificultó la observación de partículas. Por lo anterior, la técnica de EDS resultó fundamental para la detección de la presencia de platino por análisis elemental. Además la técnica de contraste Z para analizar la muestra fue determinante para evidenciar las partículas que corresponden a pesos atómicos más pesados, en este caso el Pt disperso en la superficie del soporte, es importante mencionar que el óxido de silicio dispersa altamente a las fases activas metálicas como lo es el platino, lo que desde el punto de vista de catalizadores representa alta homogeneidad y accesibilidad a los sitios metálicos activos; aun cuando las metodologías de impregnado de platino para cada uno de los soportes estudiados fue la misma, desde el punto de vista de dispersión y tamaño de partícula es interesante observar modificaciones generadas por una distribución de carga superficial en los sólidos debida a la presencia de cationes diferentes al silicio en la red estructural del soporte, como lo son titanio y circonio en las cantidades adicionadas a los óxidos mixtos. Los estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución tienen el objetivo de evidenciar diferencias en la dispersión y tamaño de partícula debida a la presencia de Ti y Zr en la red de silicio, por lo que los resultados presentados a continuación comprenden las micrografías generadas a partir de los catalizadores de **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**.

**Pt/SiO<sub>2</sub>01**. En la Figura 3.9 se presentan varias micrográficas obtenidas para el catalizador de platino (Pt 1% en peso) soportado sobre óxido de silicio puro (Soporte: 5. SiO<sub>2</sub>). Es posible observar la presencia de partículas esféricas inmersas en la matriz principal, las que son asignadas a platino metálico soportado.

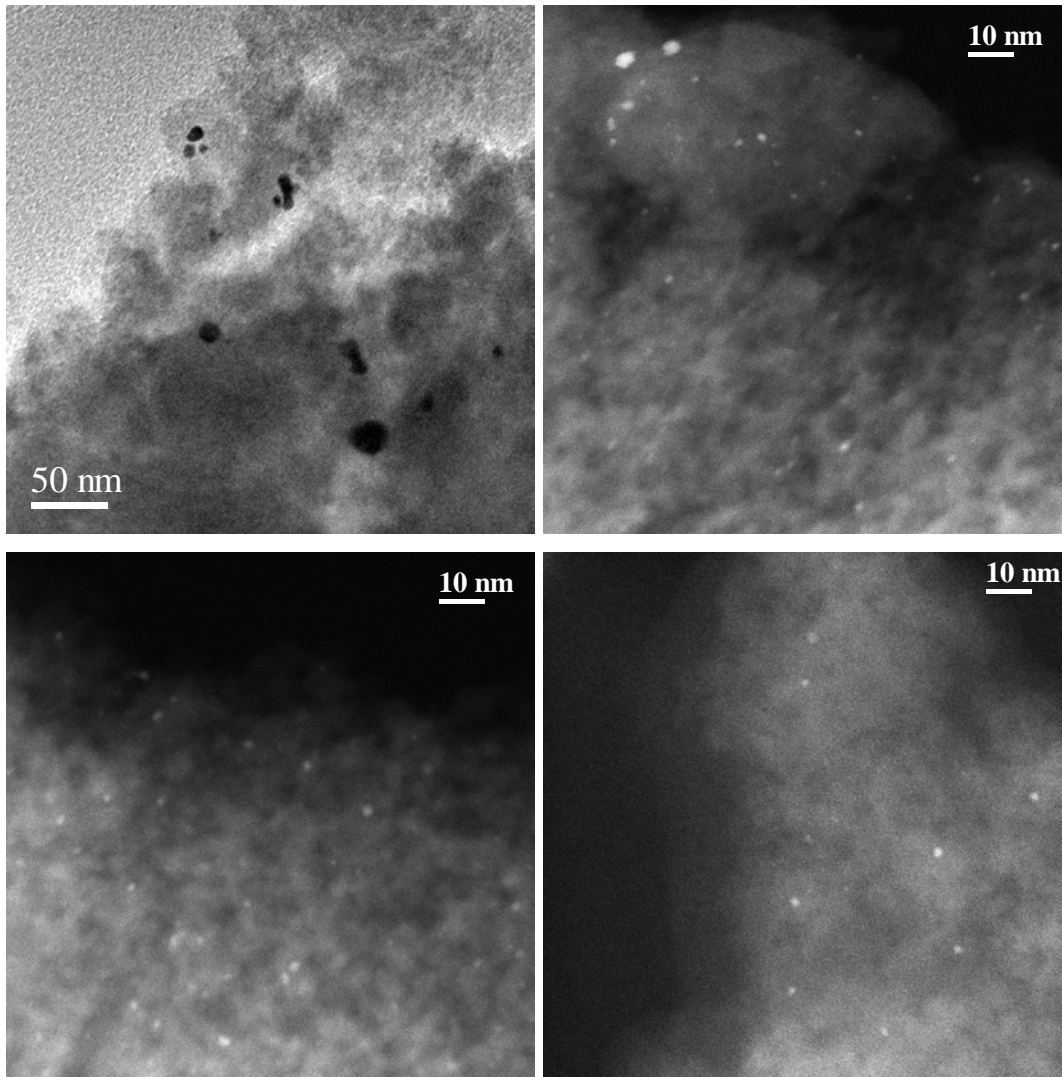


Figura 3.9. Micrográficas típicas de HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>01** (contraste Z)

A través de la técnica de EDS fue posible efectuar el análisis químico elemental para varias secciones de la muestra, y se detectó un porcentaje de Pt de 1.9 % de Pt para una región donde fue positiva la presencia del metal, y proporciones de 15.7 y 82.4 % de O y Si respectivamente, por lo que se sugiere que la cantidad presente de platino en la matriz

de óxido de silicio es acorde con lo esperado para este material. La distribución de tamaño de partícula metálica disperso en el  $\text{SiO}_2$  señala que la mayor proporción de platino fue depositado en cúmulos de aproximadamente 2.5 nm de diámetro (Figura 3.10); este tamaño de partícula ya ha sido documentado en diversas investigaciones, tal es el caso de Ekou y col. (2006) donde se reportan tamaños de partículas de Pt de 2.4 nm soportados en óxido de titanio. De manera general puede decirse que el platino se encuentra disperso homogéneamente sobre el óxido de silicio sintetizado por la técnica sol-gel ácido-base, y el material es adecuado para la reacción de hidrogenación de citral en fase líquida de acuerdo a sus propiedades texturales alcanzadas por las metodologías de preparación.

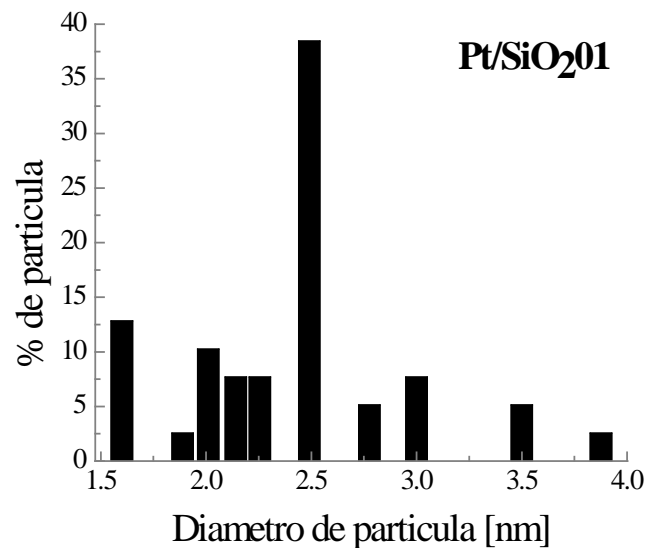


Figura 3.10. Distribución de tamaño de partícula metálica (Pt 1% en peso) en **Pt/SiO<sub>2</sub>01** obtenida a través de HRTEM.

El platino metálico observado en las micrografías para el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>01 fue asignado al plano cristalino (111) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras para el Pt (fcc), con una distancia interplanar de 0.229 nm y un parámetro de red de 3.97 Å. El plano cristalino de empaquetamiento compacto (111) es el que se observa para las Figuras 3.11 A, B y C, con valores aproximados 0.225 nm, 0.227 nm y 0.225 nm respectivamente. Así mismo, fueron detectados en los difractogramas generados por las micrografías para este material los planos (200) y (220) correspondientes a platino metálico

con una distancia interplanar de 0.194 nm y 0.14 nm. Fue posible además asignar algunas estructuras cristalinas observadas al óxido de silicio, tal y como se presenta en la Figura 3.11-D, donde se observa el plano (410) con valor de distancia interplanar de 0.287 nm correspondiente al sistema monoclinico.

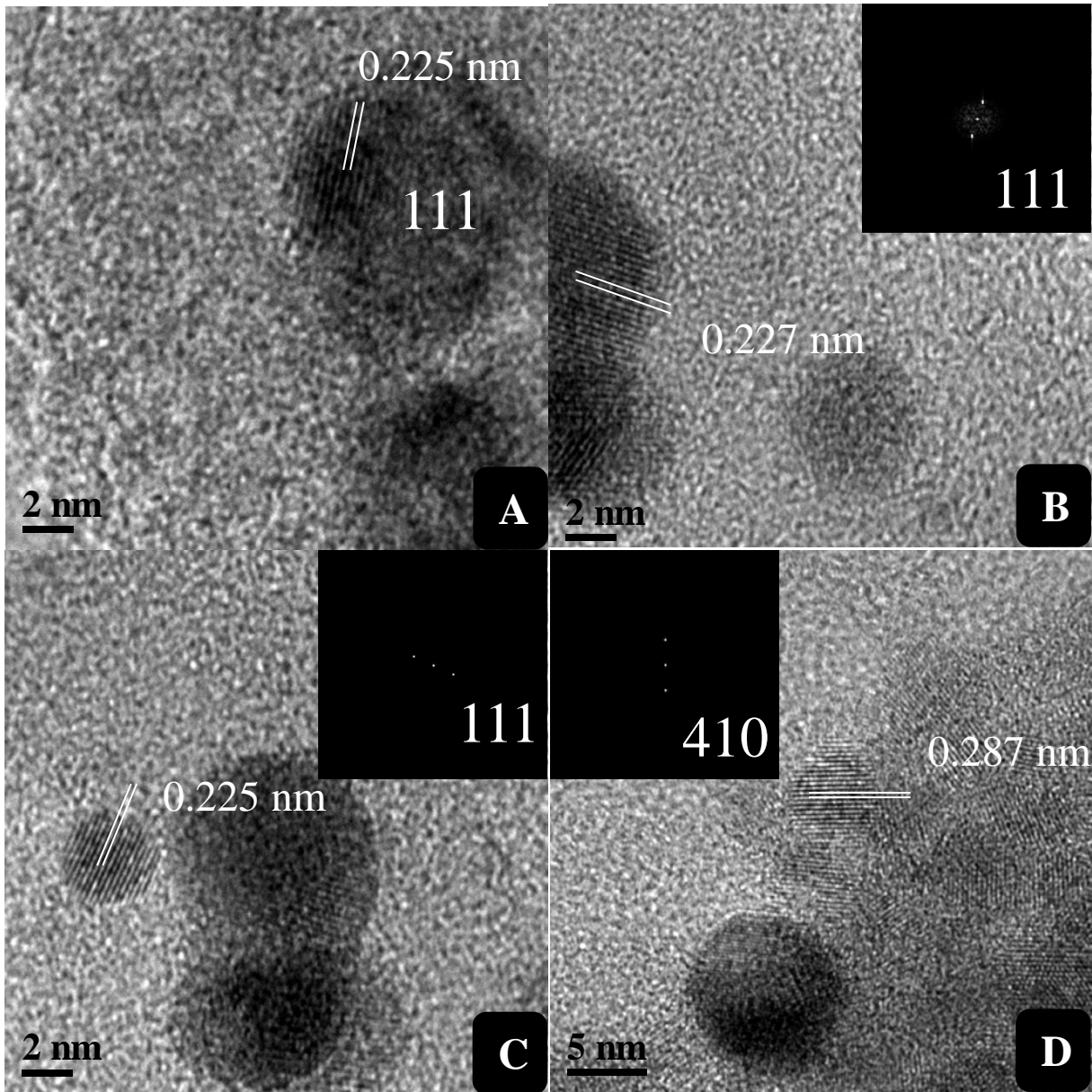


Figura 3.11. Micrografías típicas de HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, en donde se observan estructuras cristalinas de Pt (A,B y C) y una región de SiO<sub>2</sub> cristalino (D).

**Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01**. Considerando que la cantidad de óxido de titanio adicionado al óxido de silicio para obtener el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> es solo un 5%, debe encontrarse un comportamiento no tan alejado de las características de dispersión para la fase metálica en este caso, sin embargo debe tenerse presente que la modificación de la red de SiO<sub>2</sub> por titanio confiere propiedades diferentes, por ejemplo la acidez y por lo tanto en la distribución de carga superficial, que en principio es el objetivo del trabajo de investigación. En la Figura 3.12 se muestran diversas micrografías de la dispersión (contraste Z) de las partículas metálicas de platino soportadas en el sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-95-5%.

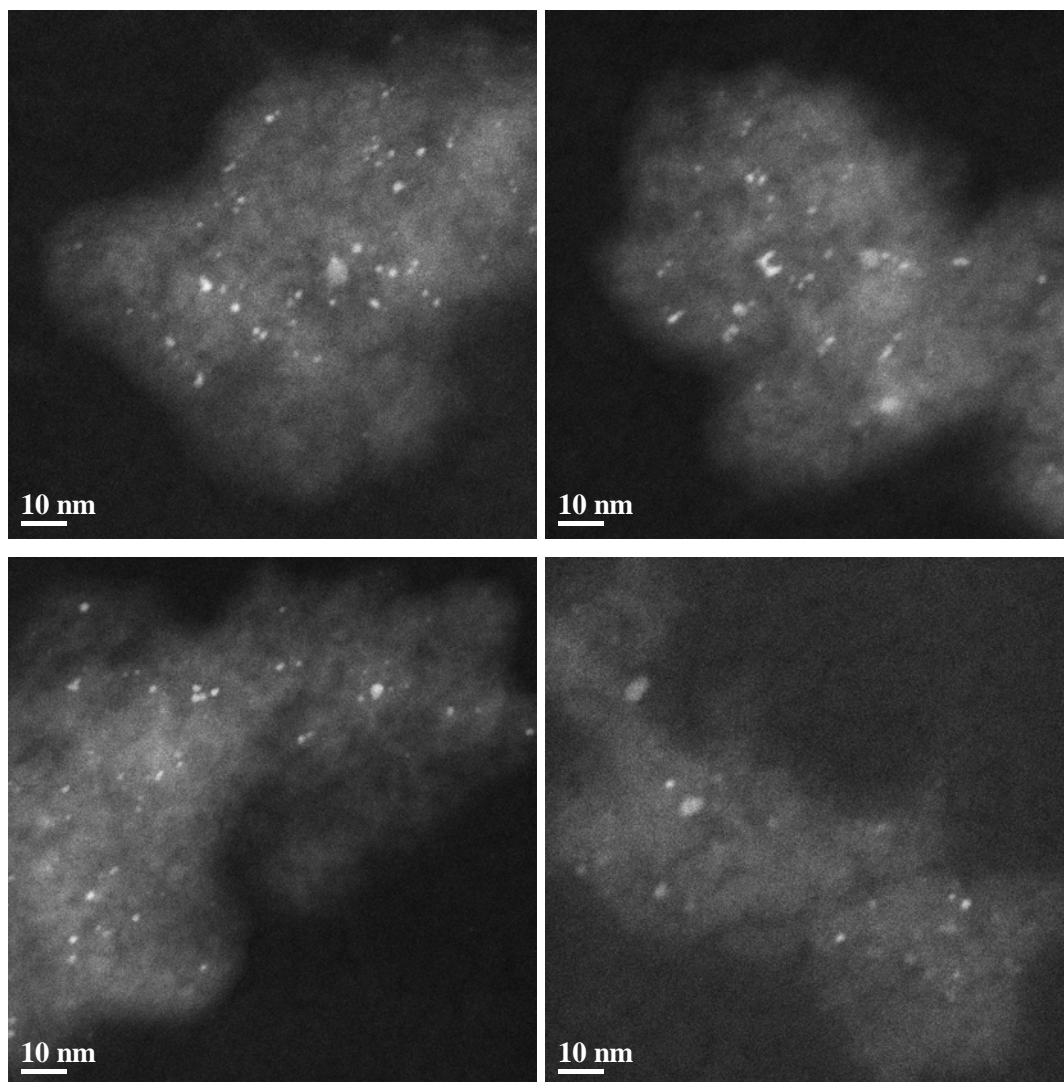


Figura 3.12. Micrografías típicas de HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01** (contraste Z)

El detector de EDS registro para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01** una proporción de Pt presente del 0.21 % para una región específica y contenidos de los demás elementos como Si = 46.8 %, Ti = 1.5% y O = 51.5%, es importante mencionar que la complejidad para encontrar el platino soportado en estos materiales fue alta, y las regiones en donde el análisis químico registro platino fueron pocas de manera general, además de no olvidar que la caracterización por HRTEM de catalizadores sólidos tiene un valor estadístico aproximado y está limitado por la cantidad de observaciones realizadas donde se detecte información reproducible.

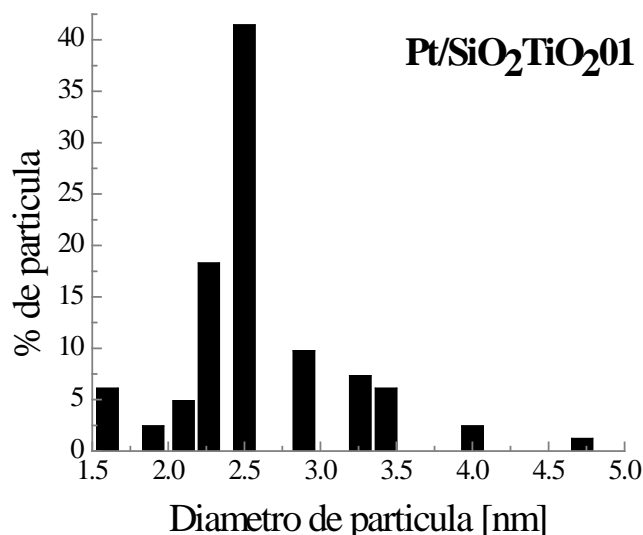


Figura 3.13. Distribución de tamaño de partícula metálica (Pt 1% en peso) en **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01** obtenida a través de HTREM.

El tamaño promedio de partícula determinado por HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01** fue de 2.5 nm, de manera general es posible deducir que el platino presento alta dispersión sobre el sistema de óxido de silicio y titanio en las proporciones consideradas, y que el tamaño de partícula metálica soportado sobre la matriz principal del catalizador no genero una variación considerable con respecto a lo encontrado en el catalizador de referencia con un soporte de SiO<sub>2</sub> puro, y la aportación del catión de titanio a

la selectividad de la síntesis de alcoholes insaturados se evaluó en la sección de actividad catalítica.

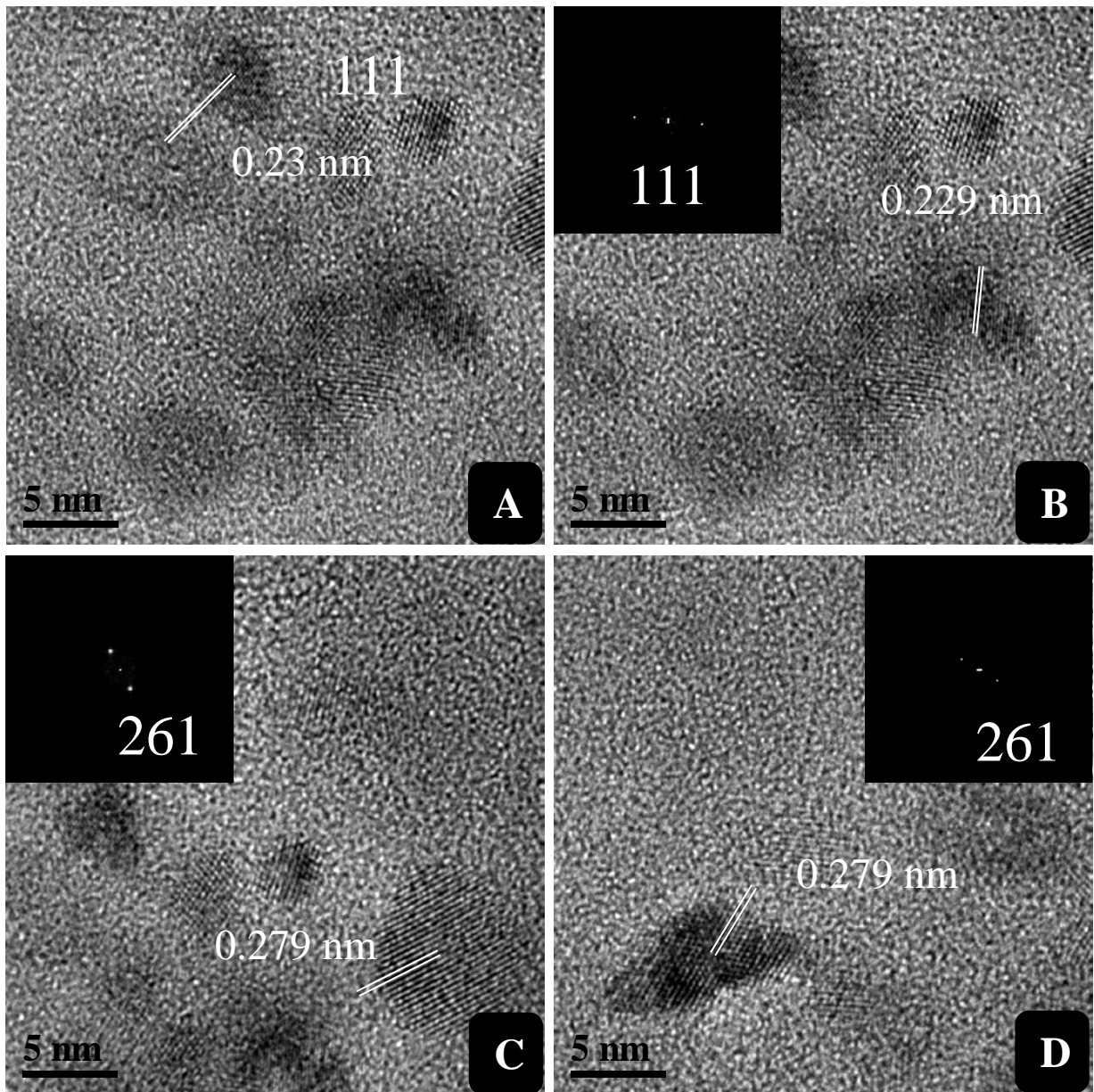


Figura 3.14. Micrografías típicas de HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01**, en donde se observan estructuras cristalinas de Pt (A y B) y dos regiones de SiO<sub>2</sub> cristalino (C y D).

De acuerdo a las diferentes micrografías observadas para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01** se determinó el plano (111) que corresponde a la estructura cristalina de platino metálico cúbica centrada en las caras (fcc), en las Figuras 3.14-A y B se muestran

los arreglos cristalinos asignados a tal plano cristalino con una medida de distancia interplanar de 0.23 nm que corresponde a la reportada en la literatura de 0.2292 nm. Además del plano de empaquetamiento compacto (111) para Pt fueron registrados en los difractogramas de las secciones estudiadas los planos (220) y (200) con una distancia interplanar de 0.1416 nm (reportado: 0.14036 nm) y 0.1949 nm (reportado: 0.1935 nm). De manera general se observó que los valores medidos para los diferentes planos cristalinos exhiben una dilatación que puede deberse a la diferente interacción que presenta el Pt (fase metálica) con el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) con respecto al catalizador de referencia con óxido de silicio puro. Fue posible asignar algunas estructuras cristalinas al soporte del catalizador, como se muestra en las Figuras 3.14-C y D, dichas estructuras tienen una distancia interplanar de 0.2984 nm que corresponde al plano (-516) del sistema monoclinico para  $\text{SiO}_2$ , a su vez también fueron registrados los planos (-608) con una distancia interplanar de 0.26954 nm y (-914) con un valor de 0.18761 nm, lo que en conjunto es más aproximado a una celda unitaria reportada para óxido de silicio con parámetros de red de  $a = 18.494 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.991 \text{ \AA}$  y  $c = 25.832 \text{ \AA}$  y un ángulo  $\beta = 117.75^\circ$ , los cuales son distintos de la celda a la cual fueron asignadas las estructuras de  $\text{SiO}_2$  encontradas para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, la cual posee los siguientes valores para esos mismos parámetros en estructura monoclinica  $a = 11.4853 \text{ \AA}$ ,  $b = 21.9458 \text{ \AA}$  y  $c = 7.388 \text{ \AA}$  y un ángulo  $\beta = 94.702^\circ$ , lo anterior puede ser generado por la presencia del catión de titanio dentro de la red estructural de óxido de silicio, de tal forma que la celda unitaria de  $\text{SiO}_2$  se ve modificada, lo que finalmente sugiere una interacción importante entre el átomo de silicio y el de titanio en el óxido mixto sintetizado por la metodología sol-gel ácido-base.

**Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01**. El porcentaje en peso de óxido de circonio adicionado al  $\text{SiO}_2$  para conformar el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-90-10\%}$  es el doble de la cantidad presente en el sistema estudiado con óxido de titanio, sin embargo el porcentaje molar para ambos sistemas es del mismo orden (5.2% de Zr y 3.8% de Ti), por lo que la presencia de  $\text{ZrO}_2$  posee un impacto importante en la interacción de las partículas metálicas de platino dispersas en dicho soporte e incluso en el tamaño de las mismas, que a su vez puede repercutir en los perfiles de selectividad hacia los productos de hidrogenación de citral. Las estructuras observadas a



través de la técnica de contraste Z por HRTEM que son asignadas a platino son de mayor tamaño que las encontradas para los catalizadores **Pt/SiO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01**.

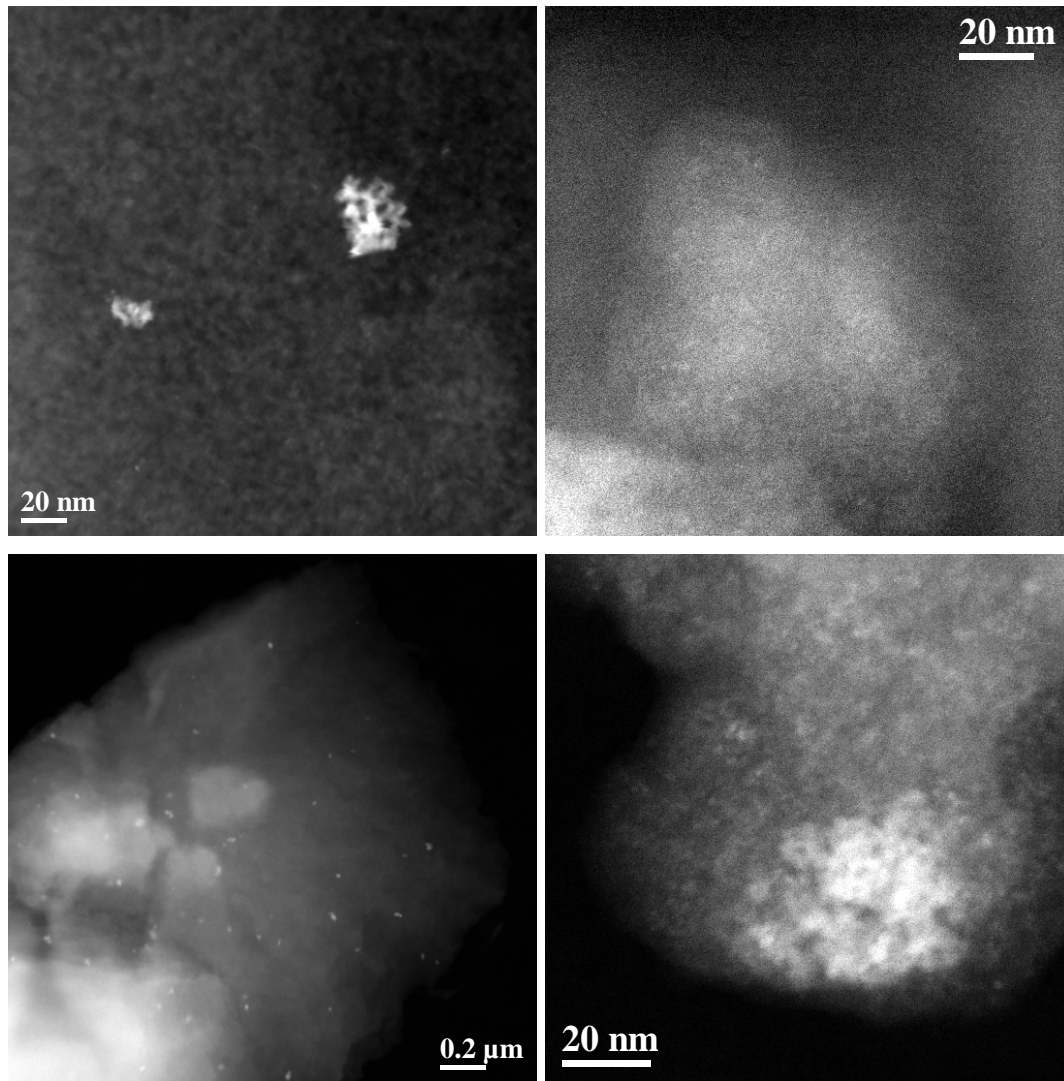


Figura 3.15. Micrografías típicas de HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01** (contraste Z)

Al igual que para los materiales anteriores la observación de las partículas de platino resulto difícil de detectar, los análisis de EDS para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01** registraron en zonas con platino un porcentaje de 3.9 %, un valor de Si = 40.7%, Zr = 17.6% y O = 37.8%, de manera similar a lo que se mencionó para el caso de los otros materiales, se recuerda que las secciones analizadas por EDS fueron específicamente donde

se detectó Pt o partículas importantes de Pt, de ahí que en este caso el porcentaje reportado de platino sea mayor al 1% deseado desde la preparación.

De acuerdo a las micrografías observadas por HRTEM se determinó la distribución de tamaño de partícula metálica de Pt para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01** (Figura 3.16), se observa que el tamaño promedio tiene un valor aproximado de 10.5 nm, lo que representa una gran diferencia con lo encontrado para los catalizadores soportados en óxido de silicio puro y el óxido mixto con presencia de titanio. En este caso quizás la naturaleza electrónica del óxido mixto interaccione de manera diferente con el precursor de platino para lograr la formación de partículas de este tamaño, estas características tienen trascendencia en la reacción de hidrogenación debido a que aun cuando varios investigadores han reportado que tal sistema es insensible a la estructura del catalizador para estos materiales y a las condiciones de reacción establecidas para esta investigación se encontraron comportamientos interesantes que tienen que ver básicamente con el tipo de soporte implicado en el catalizador de hidrogenación. En la Figura 3.15 es evidente que las partículas con brillo (Pt) son de gran tamaño y que existe una buena dispersión de la fase metálica por parte del sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-90%-10%.

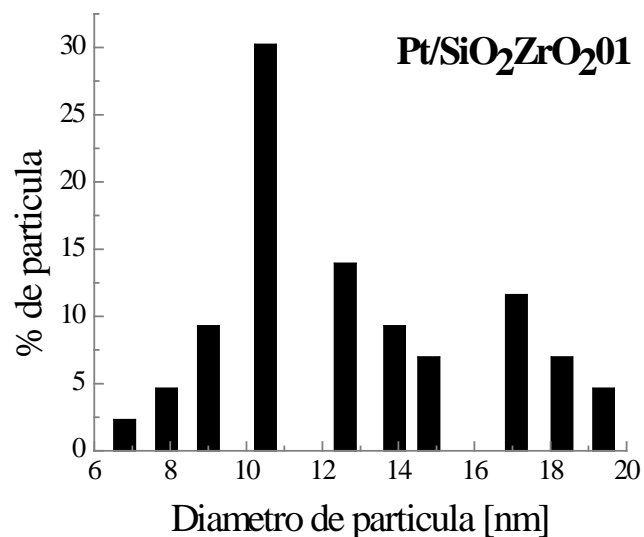


Figura 3.16. Distribución de tamaño de partícula metálica (Pt 1% en peso) en **Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01** obtenida a través de HTREM.

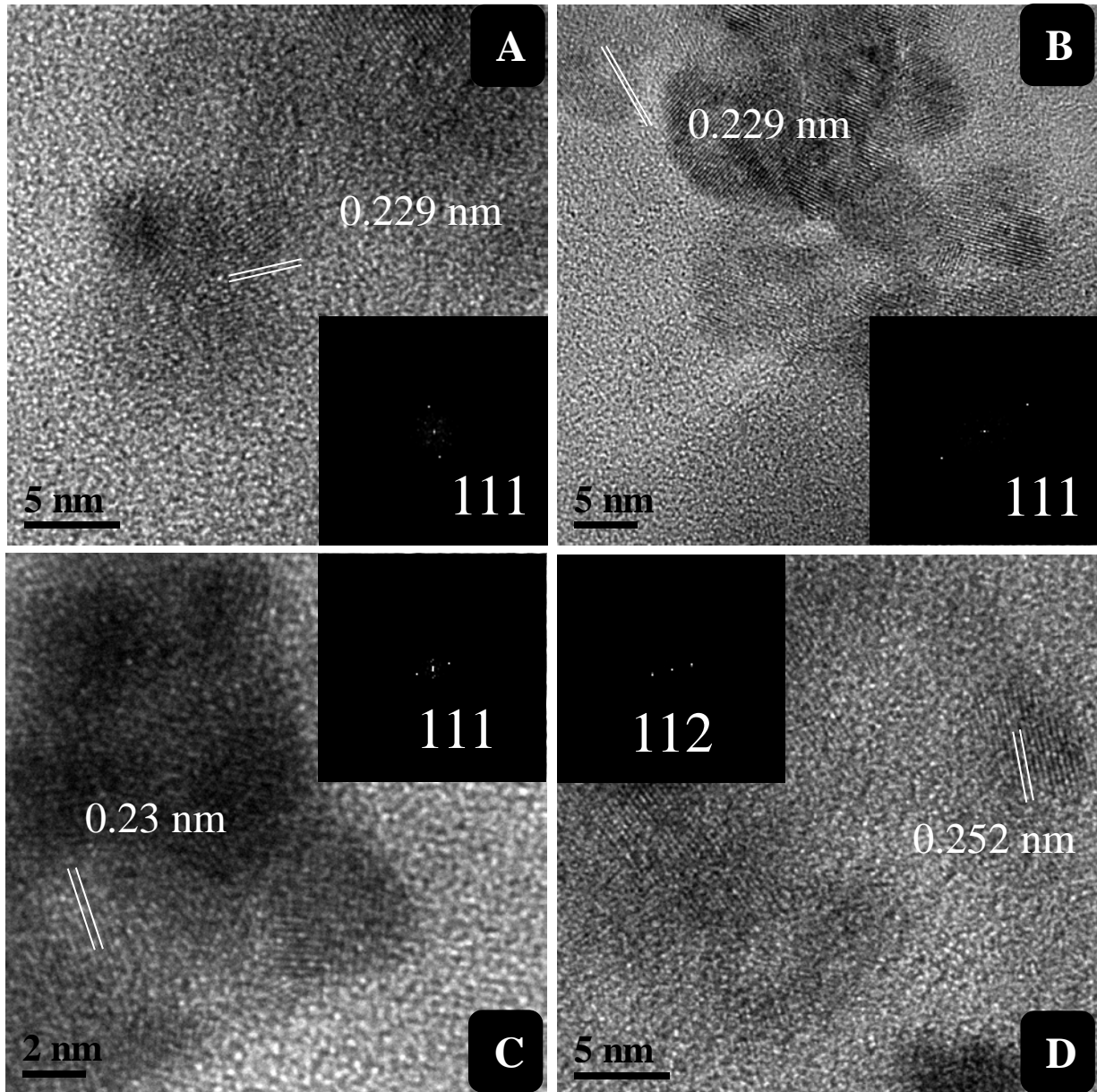


Figura 3.17. Micrografías típicas de HRTEM para el catalizador  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{ZrO}_2\text{01}$ , en donde se observan estructuras cristalinas de Pt (A, B y C) y una región de  $\text{SiO}_2$  cristalino (D).

De acuerdo a lo observado por las micrografías para la muestra  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{ZrO}_2\text{01}$ , se asignaron los planos cristalinos (111), (200) y (220) que corresponden a la celda cúbica centrada en las caras reportada en la literatura para platino metálico, las distancias interplanares determinadas para tales planos fueron respectivamente 0.2298 nm para las

Figuras 3-17-A y B, un valor de 0.23 nm para la 3-17C atribuidos al plano (111), además de registrar 0.19439 nm y 0.14154 nm para los planos (200) y (220). De igual manera que se encontró para el sistema con titanio presente en la red cristalina del soporte, las distancias interplanares encontradas para el platino metálico en este catalizador se encuentran con cierto margen de dilatación con respecto a los valores reportados, lo cual da un indicio de la interacción existente entre el platino metálico y el soporte. Relativo a la formación de un óxido mixto para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-90\%-10\%}$  a través de la metodología de síntesis sol-gel, es importante destacar que se encontró una estructura cristalina propia de la matriz del soporte del catalizador que esta aproximada a una celda tetragonal para un sistema de  $\text{ZrSiO}_2$  con los siguientes parámetros de red  $a = 6.6042 \text{ \AA}$  y  $b = 5.9796 \text{ \AA}$ ; los planos cristalinos asignados a partir de los difractogramas de las micrografías para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01** son el (112) con una distancia interplanar determinada de 0.2524 nm (reportada: 0.25179 nm, Figura 3.17-D), (200) con 0.3254 nm (reportada: 0.33021 nm), (101) con 0.44203 nm (reportada: 0.44326 nm) y (312) con una distancia de 0.17050 nm (reportada: 0.17121 nm), la información anterior es importante desde el punto de vista de caracterización del óxido mixto, ya que aun cuando el comportamiento en la formación de productos de reacción de hidrogenación de citral determinan la presencia de modificaciones en la matriz del soporte o en la interacción de la molécula reactiva con la superficie y el hidrógeno disponible para adición, esta evidencia nos permite señalar la importancia del análisis del sistema de reacción en la síntesis de materiales por la técnica sol-gel, ya que la homogeneidad de estos sistemas esta definida por el diseño de los parámetros de reacción para lograr la condensación homogénea de los precursores en este caso de óxido de silicio (TEOS) como de óxido de circonio (Nitrato de circonilo).

La caracterización de los catalizadores **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, **Pt/SiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>01** por HRTEM aportan argumentos interesantes que son susceptibles de contrastar con los resultados de actividad catalítica para la hidrogenación de citral, en primer lugar una diferencia en el tamaño de partícula metálica registrado para el material con óxido de circonio, y además la formación de óxidos mixtos a estas proporciones de cationes de titanio y circonio en la red cristalina de silicio logradas a través de las metodologías de síntesis sol-gel.

### Actividad Catalítica

Con la finalidad de tener certeza de analizar el comportamiento de los catalizadores sintetizados en el presente trabajo bajo régimen cinético se evaluaron las limitaciones por transferencia de masa de acuerdo a lo establecido en el Capítulo 2, considerando como parámetros los criterios de Weisz – Prater y de Mears. En esta sección se presentan los resultados de actividad catalítica para todos los catalizadores sintetizados.

**Hidrogenación selectiva de citral.** El efecto sobre actividad catalítica y selectividad hacia los alcoholes insaturados por parte de la naturaleza ácida de los óxidos mixtos, propiedades texturales, adición de promotores (Ge y Sn) y metodología de impregnación de la fase metálica activa, es importante que se analice desde el punto de vista del aporte de cada una de estas variables hacia la producción dichos productos deseados, que es el objetivo del presente trabajo de investigación; por lo anterior se presentan a continuación los resultados de conversión y selectividad condensados (Tabla 3.9), a manera de establecer las premisas de lo que ocurre con la selectividad al implementar la serie de experimentos que implican la síntesis de catalizadores bifuncionales. Considerando que la serie de catalizadores estudiados exhiben diferentes componentes se hace una descripción general y posteriormente se analiza por separado cada uno de los sistemas ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) con la finalidad de esclarecer el efecto de las variables de síntesis de materiales sobre la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo.

**General.** En la Tabla 3.9 se reporta la información obtenida con respecto a conversión de citral, selectividades hacia productos y tiempo total de reacción para los catalizadores reportados en la Tabla 3.4. La serie de catalizadores que exhibió la menor actividad (reflejado en el porcentaje de conversión de citral y velocidades iniciales de reacción) fue la correspondiente a los catalizadores soportados sobre el  $\text{SiO}_2$  puro, así como también resultaron poseer bajos valores de selectividad hacia geraniol y nerol, este comportamiento fue el esperado al recordar que la baja acidez del  $\text{SiO}_2$  y la baja especificidad del Pt para hidrogenar el grupo carbonilo produce principalmente citronelal, al hidrogenar el doble enlace conjugado presente en la molécula de citral.

Tabla 3.9. Conversión de citral y selectividades de los catalizadores evaluados

Catalizador	Tiempo [min]	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Isopulegol</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Geraniol</sub> [%]	S <sub>Otros</sub> [%]
Pt/SiO <sub>2</sub> 01	360	36	64	0	18	18	0
Pt/SiO <sub>2</sub> 03	320	75	68	0	21	11	0
PtGe/SiO <sub>2</sub> 01	210	8	58	0	15	27	0
PtGe/SiO <sub>2</sub> 02	210	31	65	0	14	21	0
PtSn/SiO <sub>2</sub> 01	220	2	29	0	0	71	0
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	570	63	5	11	9	75	0
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	90	99	0	0	100	0	0
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 03	540	77	4	0	16	80	0
PtGe/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	522	81	2	0	10	88	0
PtGe/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	330	88	9	4	39	48	0
PtSn/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	330	15	0	0	0	100	0
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	450	84	7	0	22	71	0
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	80	100	0	0	7	0	93 <sup>1</sup>
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 03	570	84	14	0	34	52	0
PtGe/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	280	22	17	0	10	73	0
PtGe/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	510	86	13	0	30	57	0
PtSn/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	310	3	33	0	0	67	0

Otros: <sup>1</sup> 3,7-dimetil-octanol

Aun cuando la cantidad de platino adicionada a los catalizadores soportados sobre óxido de silicio puro es la misma que la presente en los sistemas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> es importante recordar que la interacción de la fase metálica con el soporte se vuelve trascendente en primer instancia con respecto a magnitud de la velocidad de reacción y la distribución de productos de reacción de hidrogenación de citral para la serie completa de materiales estudiados. Previo a la modificación de la fase metálica (1% de Pt) a través de promotores (Ge y Sn) se evaluó el comportamiento de tanto los soportes catalíticos sin carga metálica como la serie de catalizadores con 1% de Pt en cada uno de los soportes propuestos. Los resultados de actividad de los soportes sometidos al procedimiento de

reducción fueron nulos en todos los soportes activados por reducción en flujo de hidrógeno. La metodología de impregnación de Pt modificó los resultados de actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, teniendo una conversión total de citral en un tiempo aproximado de 90 minutos y la obtención de productos de hidrogenación de geraniol, nerol y citronelol, lo que es evidente que la distribución de partículas metálicas en los soportes empleando acetona como solvente de la sal precursora de platino es modificada en sólidos con el mismo tratamiento mecánico (partículas finas), que lo encontrado para materiales impregnados con acetona y partículas menos finas que las anteriores. La adición de promotores de selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo (Ge y Sn) tuvo un efecto negativo sobre la actividad catalítica sugiriendo la presencia del fenómeno de decoración de partículas metálicas de platino resultando en la disminución de sitios activos para la hidrogenación de especies insaturadas.

**Catalizadores monometálicos. Efecto del soporte.** En la Tabla 3.10 se reportan las conversiones y selectividades para la serie 1% en carga de Pt impregnada con soluciones acuosas de la sal precursora de la fase metálica para los tres soportes evaluados después de 360 minutos de reacción.

Tabla 3.10. Conversión de citral y selectividades a los 360 minutos de reacción para los catalizadores monometálicos de la serie **01**

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Isopulegol</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Gol-Nol</sub> [%]	% Rendimiento <i>r</i> <sub>0geraniol</sub> / <i>r</i> <sub>0citral</sub>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>01</b>	36	64	0	18	18	15
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	49	9	9	9	73	73
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	79	9	0	19	72	70

De acuerdo a los resultados obtenidos para el tamaño promedio de partículas metálicas en la serie **01** de catalizadores monometálicos y la actividad catalítica registrada para los mismos fue posible evidenciar que la reacción de hidrogenación de citral es insensible a la estructura del catalizador, dado que las velocidades iniciales de reacción para los materiales con un tamaño de partícula de aproximadamente 2.5 nm (**Pt/SiO<sub>2</sub>01** y

**Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**) son del orden de magnitud de la evaluada para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** con un tamaño de partícula cuatro veces mayor. Sin embargo el material soportado en SiO<sub>2</sub> puro mostró la menor conversión de citral en tiempos equivalentes de reacción definiendo este sistema como el menos activo hacia la hidrogenación de citral y al mismo tiempo el menos selectivo a la producción de los alcoholes insaturados.

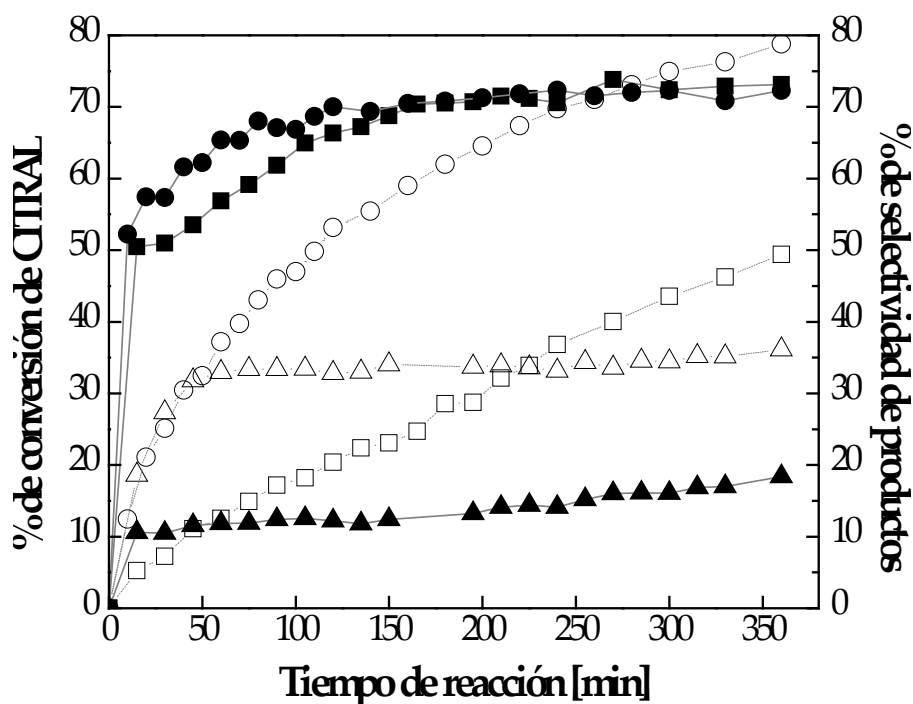
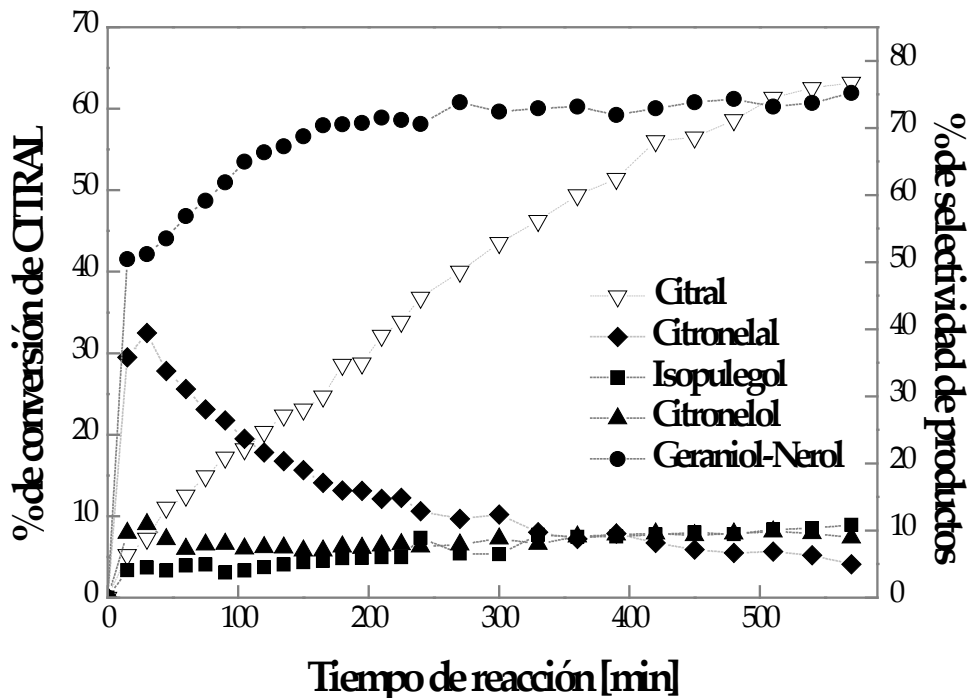


Figura 3.18. Conversión de citral y selectividades hacia geraniol y nerol para los siguientes sistemas: **Pt/SiO<sub>2</sub>01** (Δ-*X*<sub>citral</sub>; ▲-*S*<sub>Gol-Nol</sub>) ; **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** (□-*X*<sub>citral</sub>; ■-*S*<sub>Gol-Nol</sub>) ; **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** (○-*X*<sub>citral</sub>; ●-*S*<sub>Gol-Nol</sub>).

Con respecto a la distribución de productos de reacción según lo reportado en la Tabla 3.10 el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** alcanzó una conversión de 79% y una selectividad hacia los alcoholes insaturados de 72%, mientras que para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** se obtuvo un 73% de geraniol y nerol seguido por un 19% de citronelol y el resto de citronelal, sin embargo la conversión de citral alcanzada fue de 49%. El análisis del comportamiento de los catalizadores en los primeros minutos de reacción es importante para definir claramente la selectividad hacia la hidrogenación ya sea del doble enlace conjugado o el doble enlace C=O, debido a la red de reacciones de hidrogenación involucradas en este medio,



específicamente recordando que el citronelol es producto de hidrogenación del grupo carbonilo presente en la molécula de citronelal y también puede ser generado a partir de la hidrogenación del doble enlace conjugado en los alcoholes insaturados.



3.19. Conversión de citral y selectividades de productos para  $\text{Pt/SiO}_2\text{-ZrO}_2$

El rendimiento de producción de los alcoholes insaturados calculado con las velocidades iniciales (Tabla 3.10) se observa que los catalizadores soportados en ambos óxidos mixtos poseen valores de 70 y 73% para  $\text{Pt/SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{Pt/SiO}_2\text{-ZrO}_2$  respectivamente, lo que los define como materiales selectivos hacia la hidrogenación del doble enlace C=O. Los perfiles de selectividad no evidencian la generación de citronelol a partir de los alcoholes insaturados a lo largo de la reacción total, por ejemplo en la Figura 3.19 se muestra el comportamiento de  $\text{Pt/SiO}_2\text{-ZrO}_2$  en donde es claro que después de 30 minutos de reacción el porcentaje de producción de citronelal exhibe un consumo a la vez que se va generando un mayor porcentaje de citronelol e isopulegol, al final de la reacción aun cuando el porcentaje de selectividad de citronelal es de 5%, las cantidades de los productos tanto de la subsecuente hidrogenación y ciclización por la interacción de un sitio ácido de Lewis de esta especie representan en suma la cantidad inicial de citronelal sugiriendo la estabilidad de los alcoholes insaturados sin

---

hidrogenación subsecuente o descomposición. La misma situación fue registrada para el material **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**.

Las diferencias entre los materiales **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** dejan en claro la diferencia en cuanto a la cantidad y fuerza de sitios ácidos disponibles para la activación de la molécula de citral a través del grupo carbonilo, incluso de la Tabla 3.10 es posible evidenciar que uno de los productos formados en el caso de **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** es el isopulegol, resultado de la ciclización del citronelal en un sitio con acidez tipo Lewis, el cual no aparece en ningún momento en el sistema con 5% de TiO<sub>2</sub> en el soporte. Las propiedades texturales de los materiales por ejemplo de diámetro de poro no se traducen en alguna relación con la actividad catalítica considerando que el valor para esta variables del catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>01** es de 37 Å es igual al reportado para el sistema **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** siendo de mayor magnitud el área del primero la velocidad de desaparición de citral es menor. De igual manera aun cuando el diámetro de poro para el catalizador soportado en el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) es de 64 Å la conversión total de citral es solo ligeramente mayor que para el sistema con 10% de ZrO<sub>2</sub>.

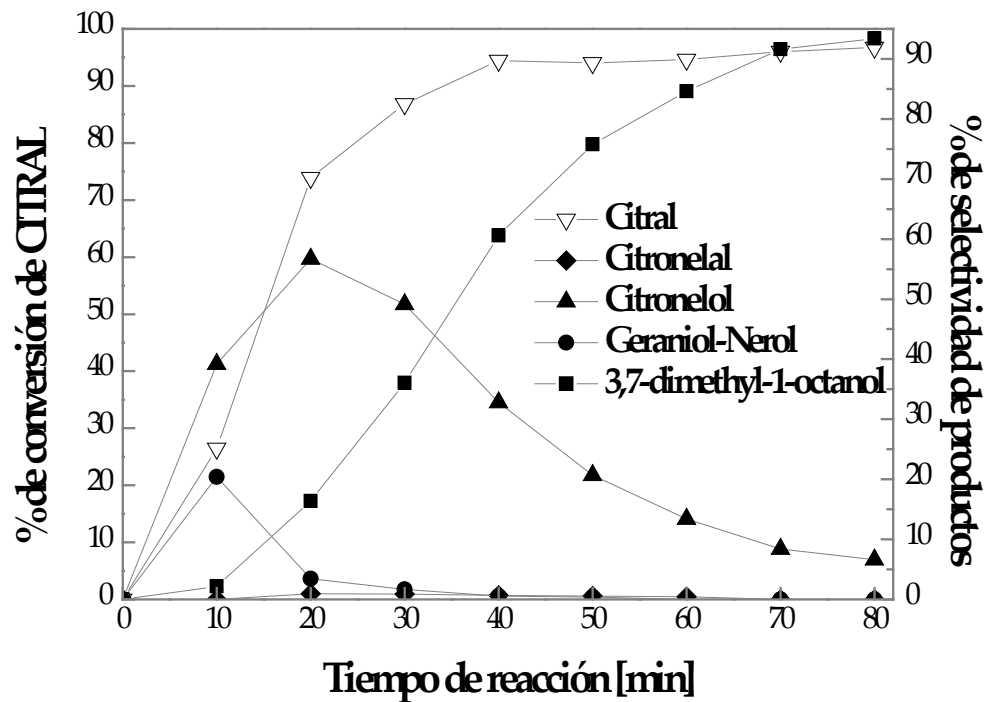
**Metodología de impregnación metálica.** Para los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos fue evaluado el efecto de modificar el solvente de impregnación sobre los sólidos triturados con la misma metodología empleada para los materiales de la serie **01**. La trascendencia de esta variación sobre las propiedades texturales fue evidenciada en la magnitud del diámetro de poro alcanzado con la acetona, tanto para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** como para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02** se reportó por fisisorción de nitrógeno un incremento de aproximadamente 20 Å, y un decremento en áreas superficiales de 100 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo la actividad catalítica de los sólidos de la serie **02** fueron las más altas registradas por la serie completa de los materiales estudiados en la presente investigación, alcanzando el consumo total del citral en aproximadamente 90 minutos para ambos casos. El alto poder hidrogenante mostrado por estos catalizadores se tradujo en una baja selectividad hacia los alcoholes insaturados ocasionada por su subsecuente hidrogenación a citronelol en el caso de **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** y del producto totalmente hidrogenado 3,7-dimetil-octanol para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02** (Figura 3.20). Algo importante de mencionar en este sentido es el valor del rendimiento (calculado a valores iniciales de velocidad) hacia la

producción de geraniol y nerol mostrado en la Tabla 3.11, siendo de 7 para el catalizador soportado sobre el óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%), y de 53 para el sólido con presencia de  $\text{ZrO}_2$ .

Tabla 3.11. Conversión de citral y selectividades de reacción para los catalizadores monometálicos de la serie 02

Catalizador	Tiempo [min]	$X_{\text{Citral}}$ [%]	$S_{\text{Citronelol}}$ [%]	$S_{\text{Ger-Nol}}$ [%]	$S_{\text{Otros}}$ [%]	% Rendimiento $r_{\text{Ogeraniol}}/r_{\text{Ocitral}}$
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	90	99	100	0	0	53
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	80	100	7	0	93 <sup>1</sup>	7

Otros: <sup>1</sup> 3,7-dimetil-octanol



### 3.20. Conversión de citral y selectividades hacia productos para Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02

El comportamiento observado por los catalizadores de la serie 02 puede ser interpretado en términos del alto poder hidrogenante de los materiales impregnados con acetona y triturados hasta obtener polvos finos, ocasionando en el caso de Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02 la disminución de las características bifuncionales (óxido mixto ácido) del material convirtiéndolo en un material no selectivo hacia la hidrogenación del grupo carbonilo debido a la dispersión metálica obtenida por la metodología de impregnación, encontrándose al inicio de la reacción una mayor selectividad hacia

el grupo carbonilo por parte del catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** probablemente por una diferencia en interacción entre la fase metálica con el óxido mixto y la distribución de sitios ácidos existentes en el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(90-10%) comparado con SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(95-5%).

De acuerdo a los resultados de actividad catalítica y distribución de productos finales de los materiales de la serie **02**, es reflejado el efecto sobre la interacción alcanzada entre el platino y el soporte ocasionado por el empleo de acetona como solvente de la sal precursora de la fase metálica. Comparando los perfiles de productos y rendimiento hacia la formación de geraniol y nerol de los catalizadores de la serie **01** y **03** a tiempos iniciales de reacción es posible evidenciar el efecto logrado con la acetona. El efecto del solvente de la etapa de impregnación exhibió una mayor repercusión sobre materiales soportados en los sistemas SiO<sub>2</sub> (100%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%). Considerando los materiales soportados sobre SiO<sub>2</sub> no selectivos a la hidrogenación del grupo carbonilo según lo reportado por la Tabla 3.12 observamos un incremento del 20% en la conversión de citral en **Pt/SiO<sub>2</sub>03** después de los primeros 10 minutos de reacción con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, el rendimiento hacia geraniol sin embargo es menor en un 4% que lo encontrado para el catalizador con agua desionizada presente en la metodología de impregnación. Un decaimiento del rendimiento hacia la producción de los alcoholes insaturados de interés (geraniol y nerol) más representativo fue el mostrado por el catalizador soportado sobre el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> siendo de un 20% a tiempos iniciales de reacción, mostrando para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03** una mayor selectividad a la formación de citronelal y la subsecuente hidrogenación a citronelol con conversiones de citral equiparables.

Tabla 3.12. Conversión de citral y selectividades iniciales (10 minutos) de reacción para catalizadores monometálicos

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Isopulegol</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Gol-Nol</sub> [%]	% Rendimiento <i>r</i> <sub>0geraniol</sub> / <i>r</i> <sub>0citral</sub>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>01</b>	19	74	0	18	8	15
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>03</b>	39	85	0	8	7	11
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	13	36	4	9	51	73
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03</b>	18	21	0	11	68	76
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	16	30	0	17	53	70
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03</b>	10	48	0	14	38	51

Recordando el objetivo del presente trabajo de investigación que es la síntesis de geraniol y nerol se observó que para los materiales soportados sobre el material con presencia de  $ZrO_2$  la distribución de productos de hidrogenación se ve afectada en menor medida que para el resto de materiales, manteniéndose rendimientos similares de 73% y 76% **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** respectivamente, hacia dichos productos. Sin dejar de lado la nula formación del producto de ciclización de citronelal por efecto de su interacción con sitios ácidos de Lewis para y **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**, relacionado posiblemente con la disponibilidad de tales sitios y la cantidad de citronelal presente en el medio de reacción considerando la competencia entre el citral y citronelal para reaccionar en los sitios donde se encuentra quimisorbido el hidrogeno.

**Propiedades texturales.** La metodología de síntesis de los catalizadores de la serie **03** como se mencionó en el capítulo 2 es importante desde el punto de vista de evaluar el aporte de las propiedades fisicoquímicas a la producción de geraniol y nerol modificando las propiedades texturales de los materiales en cuanto a tamaño de diámetro de poro. Aun cuando todos los catalizadores estudiados en el presente trabajo de investigación fueron reportados como sólidos mesoporosos en la Tabla 3.4, la modificación en el proceso de secado de los geles obtenidos a partir de la técnica sol-gel arrojaron modificaciones en la magnitud del diámetro y volumen de poro para los catalizadores, recordando que el secado de grandes secciones de gel ocasionan mayor presión en los poros formados generando al final materiales sólidos de menor diámetro de poro.

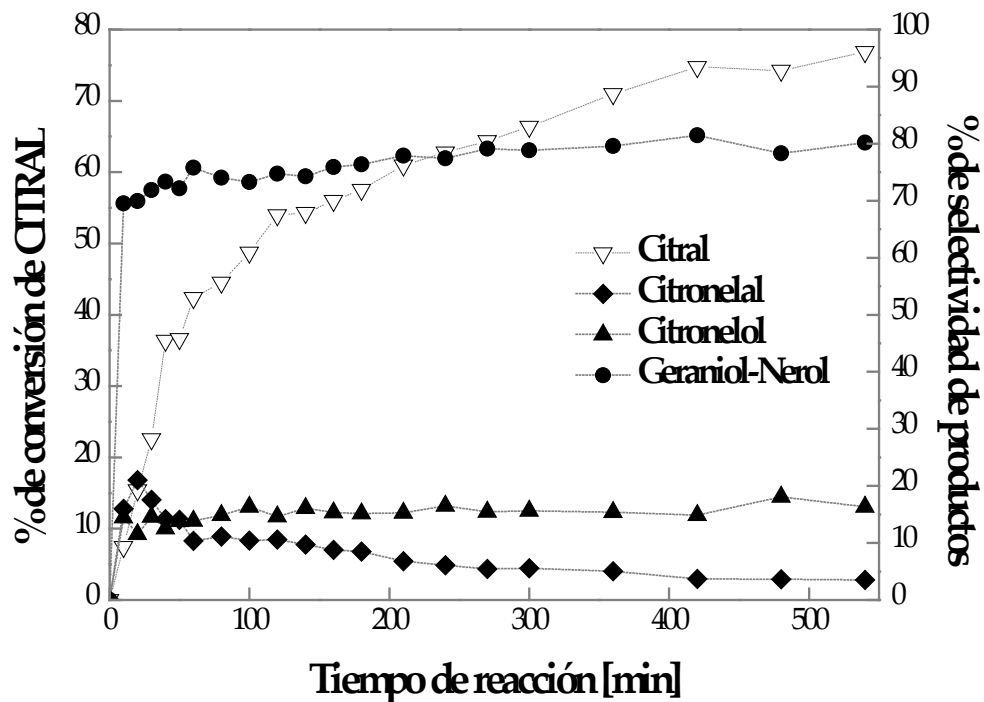
Tabla 3.13. Conversión de citral y selectividades a los 300 minutos de reacción para los catalizadores monometálicos de la serie **03**

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Isopulegol</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Gol-Nol</sub> [%]	% Rendimiento $r_{0geraniol}/r_{0citral}$
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>03</b>	73	70	0	18	12	12
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03</b>	66	5	0	16	79	75
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03</b>	72	21	0	27	52	52

En el caso de materiales del tipo **Pt/SiO<sub>2</sub>** la disminución de diámetro de poro decae de 37 Å para **Pt/SiO<sub>2</sub>01** a 25 Å para **Pt/SiO<sub>2</sub>03**; sin embargo según los resultados de conversión

de citral mostrados en la Tabla 3.13 se obtuvo un 73% a pesar del decaimiento en las propiedades texturales siendo de 36% para **Pt/SiO<sub>2</sub>01** en 360 min de reacción. En cuanto al rendimiento hacia la producción de geraniol no se observa modificación alguna, siendo este del 12% y resultando el principal producto de hidrogenación el citronelal.

El efecto alcanzado sobre la actividad catalítica por el empleo de acetona como solvente de impregnación para los materiales de la serie **02** es contrarrestado por la metodología de preparación de los soportes, considerando que los materiales que pertenecen a la serie **03** fueron triturados en menor medida que los correspondientes tanto a la serie **01** como **02**. Lo anterior se traduce en un comportamiento similar entre los catalizadores de la serie **01** y **03**. Como se menciona anteriormente el incremento de la actividad catalítica evidenciado para **Pt/SiO<sub>2</sub>03** está relacionado con el efecto sobre la dispersión metálica y la interacción entre el platino y los diferentes soportes lograda con acetona.



### 3.21. Conversión de citral y selectividades hacia geraniol y nerol para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**

Al modificar el solvente empleado para la fase de impregnación de la fase metálica, como a su vez las propiedades texturales de los soportes (menor magnitud en el diámetro promedio de poro), se observó un ligero incremento de la actividad catalítica del sistema **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** de 49% (360 min) a 66% (300 min, Tabla 3.13), y no se presentó producción de isopulegol, lo que sugiere que en el caso de **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** la menor velocidad de conversión de citronelal a citronelol en contraste con **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** y una diferente distribución de sitios activos debido a la diferencia entre solventes de impregnación permitió la ciclización del mismo. En este caso la interacción alcanzada entre la fase metálica activa y el soporte dependiendo del solvente de impregnación se traduce en un ligero incremento en la actividad catalítica aun considerando una disminución de diámetro de 10 Å y un de 100 m<sup>2</sup>/g de área superficial. La selectividad hacia los productos de interés se mantiene con un 75 % para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**, y un valor de 80% para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** lo que representa un claro aporte por parte de las propiedades ácidas del óxido mixto SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) a la hidrogenación del doble enlace C=O. Es importante mencionar que para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** la selectividad hacia geraniol y nerol inicial de hidrogenación es mayor que para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**. El perfil de selectividades para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** mostrado en la Figura 3.21 permite observar que el único producto de consumo de citronelal por interacción con el catalizador es el citronelol, y no se observa la presencia de isopulegol, lo que puede explicarse debido a que las velocidades de reacción iniciales para la formación de citronelol es menor y la velocidad de aparición de geraniol y nerol es superior para este sólido que lo encontrado para el equivalente a este de la serie **01**.

Con respecto al **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03** en la Tabla 3.13 se reporta una disminución en el rendimiento hacia geraniol y nerol, con una conversión equiparable que para la serie **01** de este mismo sistema. La modificación en las propiedades texturales para este material se ve reflejada en el diámetro de poro, registrando una disminución de 64 Å para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03** a 24 Å para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** y manteniendo áreas superficiales por arriba de los 510 m<sup>2</sup>/g para ambos materiales. Analizando el comportamiento en selectividad hacia alcoholes insaturados se observa también una disminución en la producción de los mismos por parte del sistema soportado en el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) perteneciente a la

serie **03**, esto se traduce en un 52 % de hidrogenación hacia el grupo carbonilo y el restante a la producción de citronelal y la subsecuente hidrogenación a citronelol. La actividad de estos catalizadores no exhibe modificación alguna debida a la variación en propiedades texturales, sin embargo existe una trascendencia de la metodología de impregnación por parte de la acetona y la trituración del soporte del mismo modo que se encontró para el catalizador soportado sobre  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%). Considerando que la cantidad atómica de  $\text{Ti}^{4+}$  presente en el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) es la equivalente a lo adicionado de  $\text{Zr}^{4+}$  es interesante recordar que la selectividad de estos materiales hacia la producción de geraniol es el resultado de la interacción de la molécula reactiva (citrál) con los sitios ácidos (Lewis) generados en el soporte, provocando la absorción a través de la densidad electrónica del grupo carbonilo, sin embargo la dispersión y la interacción lograda por parte de la fase metálica (platino) con el soporte aporta la posibilidad de obtener en menor o mayor medida catalizadores bifuncionales. De acuerdo a los resultados puede sugerirse que la forma en que se soporta el platino sobre los óxidos mixtos empleando acetona como solvente guarda una diferencia destacable con respecto a lo que se obtiene empleando agua desionizada, lo que fue altamente evidenciado por el contraste de comportamiento de los catalizadores de la serie **02**.

Es importante reconocer en este momento que las características con relación a la acidez de los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  mantienen las tendencias en la distribución de productos de hidrogenación (geraniol y nerol), independientemente de las propiedades texturales exhibidas por los sólidos. El sistema **Pt/SiO<sub>2</sub>03** mantiene como producto principal el citronelal producto de la hidrogenación del doble enlace conjugado. En este punto es interesante mencionar el hecho de encontrar que la modificación del soporte ( $\text{SiO}_2$ ) tanto con  $\text{ZrO}_2$  (10%) y  $\text{TiO}_2$  (5%) transfiere importantes propiedades selectivas a los catalizadores cargados únicamente con Pt (1%, sin especificad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo) y que la metodología de impregnación de dicho metal es trascendente en su comportamiento como catalizadores bifuncionales (función hidrogenante – Pt y selectividad a  $\text{C=O}$  – sitios ácidos tipo Lewis en óxidos mixtos).



**Catalizadores bimetálicos.  $SiO_2$ .** El incremento hacia la hidrogenación del grupo carbonilo presente en la molécula de citral es abordada de dos formas en el presente trabajo de investigación, considerando el efecto de óxidos mixtos como soportes y la adición de promotores de selectividad como lo son el Ge y Sn. De los resultados reportados por los catalizadores monometálicos soportados sobre  $SiO_2$  es claro que muestran los más bajos valores de selectividad hacia geraniol y nerol siendo citronelal el principal producto de hidrogenación (selectividad sobre la hidrogenación del doble enlace conjugado). Además de poseer las más bajas actividades catalíticas de las series monometálicas analizadas. Conociendo lo anterior se probó el efecto sobre la selectividad hacia alcoholes insaturados sobre estos materiales adicionando cantidades equimolares de Ge y Sn (1% de Pt) con respecto a Pt y el de la cantidad de Ge reduciendo en un 50% la adición de dicho promotor. De acuerdo al ajuste de parámetros para las velocidades iniciales de reacción reportado en la Tabla 3.7 se observó una importante disminución de la actividad catalítica con la presencia de Sn y Ge, siendo para Sn más drástica la disminución de la conversión de citral. En la Tabla 3.15 se presentan los porcentajes de selectividad y conversión global para la serie de catalizadores bimetálicos soportados en óxido de silicio puro en comparación con el monometálico con 1% de Pt (**Pt/SiO<sub>2</sub>03**), así como el porcentaje de disminución de velocidad de reacción para los materiales promovidos tanto con Ge como con Sn. La distribución de productos finales en el caso de los sólidos con presencia de Ge se ve modificada dependiendo de la cantidad total adicionada de este elemento, existe un incremento del rendimiento hacia los alcoholes insaturados de interés de 12% a 29% con una relación Pt/Ge = 1.0 (**PtGe/SiO<sub>2</sub>01**), lo que corresponde a cantidades equimolares con una pérdida de la actividad catalítica del 91% con respecto al catalizador con 1% de Pt, lo anterior es congruente a su vez con el resultado reportado para la disminución de Ge presente en **PtGe/SiO<sub>2</sub>02** (Pt/Ge = 2.5) ya que se tiene solo un 68% de caída de actividad, y un incremento de solo 5% en el rendimiento hacia geraniol y nerol, en otras palabras es claro que el incremento de la cantidad de Ge reduce la actividad catalítica y favorece la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo.

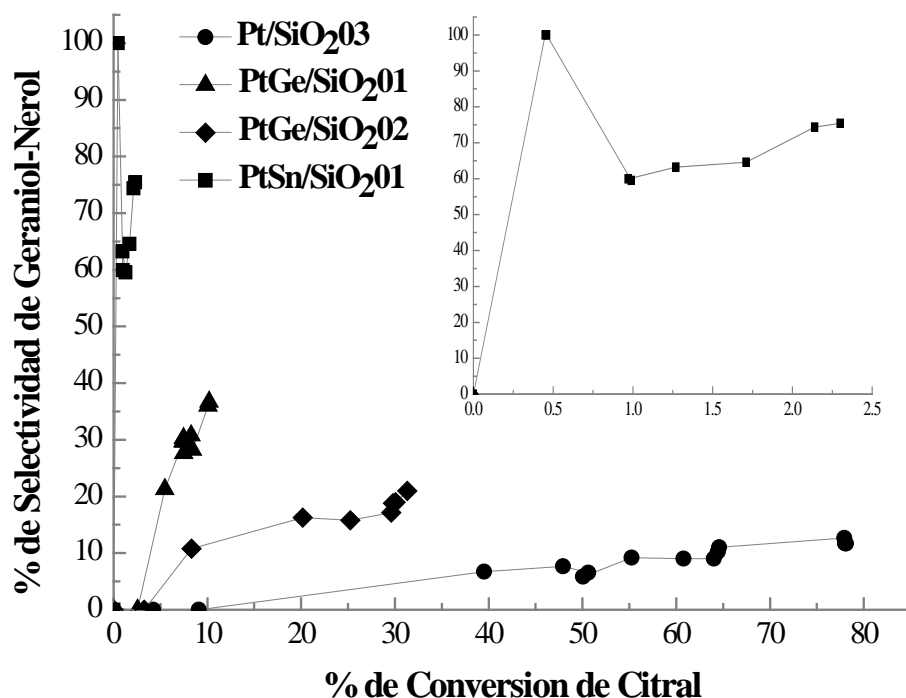
Tabla 3.15. Conversión de citral y selectividades totales de catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub> (100%)

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Gol-Nol</sub> [%]	% Rendimiento $r_{0geraniol}/r_{0citral}$	% de Disminución de actividad <sup>1</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>03</b>	75	68	21	11	12	--
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>01</b>	8	58	15	27	29	91
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>02</b>	31	65	14	21	19	68
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>01</b>	2	29	0	71	64	98

<sup>1</sup>Con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub>03**

Con respecto a lo obtenido para **PtSn/SiO<sub>2</sub>01** los perfiles de selectividad evidenciaron que el principal producto de reacción de hidrogenación son los alcoholes insaturados (geraniol y nerol) con un 71% de selectividad global (Tabla 3.15), a la par de una drástica caída de la actividad catalítica, siendo un porcentaje del 98% de decremento en relación con **Pt/SiO<sub>2</sub>03** reflejado en un 2% de conversión de citral después de 220 minutos de reacción. En la Figura 3.22 se muestra la gráfica de porcentaje de conversión de citral v.s. porcentaje de selectividad de geraniol y nerol, como se menciona anteriormente el catalizador más selectivo hacia los generación de los productos deseados fue **PtSn/SiO<sub>2</sub>01**, seguido del material con una relación molar equiparable de Ge que este último (Pt/Ge = Pt/Sn = 1.0) y exhibiendo una menor pérdida de actividad. Los valores de propiedades texturales para esta serie de catalizadores no representan una explicación para el comportamiento de la actividad catalítica, debido a que las áreas se encuentran alrededor de un valor cercano, lo cual sugiere que las variaciones de actividades catalíticas tienen su raíz en la presencia de los promotores de selectividad. Por lo anterior puede argumentarse que la disminución del poder hidrogenante de los catalizadores con presencia de Ge y Sn deben su incremento hacia la selectividad de geraniol y nerol al efecto de decorado de platino metálico por parte de dichos promotores, considerando posiblemente un mayor decremento con Sn debido a poseer un radio atómico de mayor magnitud que Ge (137 picómetros para

Ge y 162 para Sn); lo anterior se traduce en la disminución de sitios de hidrogenación en platino.



### 3.22. Conversión de citral v.s. selectividades hacia geraniol y nerol para catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub> (100%)

Considerando materiales soportados en SiO<sub>2</sub> en investigaciones anteriores se ha encontrado que catalizadores de Pt soportado en sílice comercial (Barrales 2006, Rodríguez y col. 2009) no son selectivos hacia la generación de los alcoholes insaturados, sin embargo los productos de reacción en tales casos son principalmente los generados de hidrogenar el doble enlace conjugado para las posteriores hidrogenaciones de las insaturaciones de la molécula de citral hasta llegar al alcohol totalmente saturado (3,7-dimetil-octanol), sin la presencia de geraniol y nerol, sin embargo en el caso de todos los catalizadores evaluados en el presente trabajo se observa la generación de estos productos con un mínimo porcentaje de selectividad de 18% para el sistema **Pt/SiO<sub>2</sub>01** (Figura 3.23) . Esta comparación de resultados es posible considerando que las condiciones de reacción son las mismas.

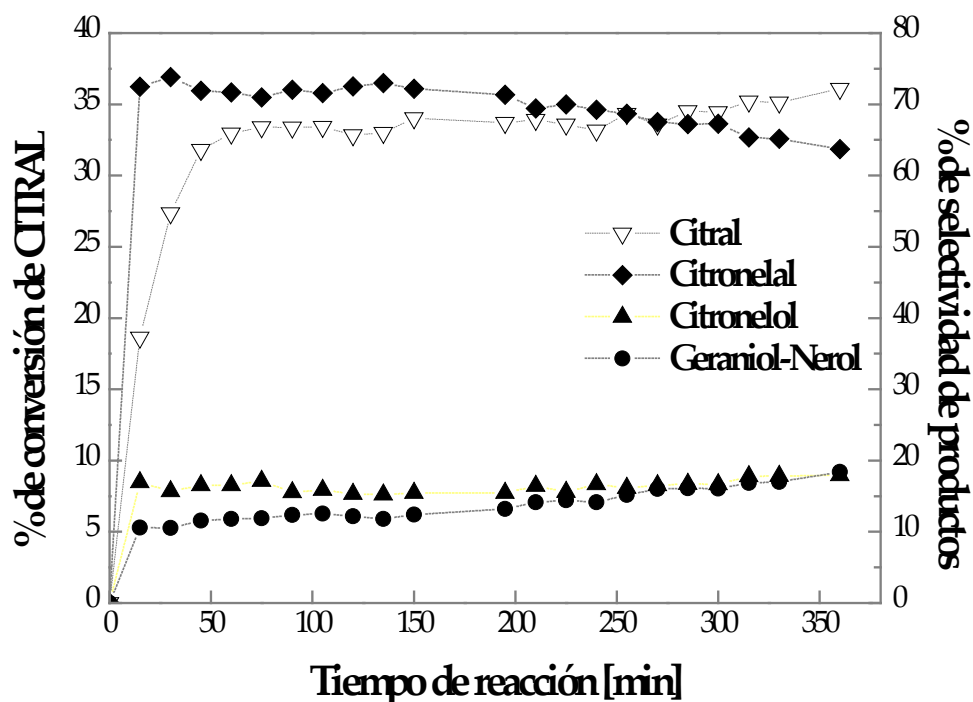


Figura 3.23. Conversión de citral y selectividades hacia geraniol y nerol para Pt/SiO<sub>2</sub>.01.

Lo mencionado anteriormente con respecto a la presencia de alcoholes insaturados en materiales del tipo Pt/SiO<sub>2</sub> sugiere la trascendencia de la metodología tanto de síntesis del soporte como de impregnación de fase activa, ya que si bien el Pt no ha sido específico para la hidrogenación del grupo C=O según lo analizado en la literatura, la selectividad hacia geraniol y nerol si tiene una respuesta a la forma de interacción del Pt con el soporte, a las características mismas del soporte y evidentemente a la presencia de promotores de selectividad como lo son Ge y Sn. La presencia de alcoholes insaturados puede deber su explicación a la generación de más defectos en la matriz de SiO<sub>2</sub> a consecuencia de una etapa de condensación instantánea promovida por una metodología de síntesis sol-gel ácido-base confiriéndole la presencia de sitios ácidos por descompensación de cargas, los cuales interaccionan con la molécula de citral favoreciendo su absorción por el extremo del grupo carbonilo. De esta forma entonces se destaca el incremento de la selectividad hacia geraniol y nerol por la formación de sitios ácidos de Lewis debido a la polarización de carga existente en la interacción de platino con germanio y estaño como resultado de la

---

diferencia de electronegatividades propias de los átomos ( $\text{Pt} = 2.2$  y  $\text{Ge} = \text{Sn} = 1.8$ ) y a la disminución de poder hidrogenante por el efecto de decoración presente en el platino.

**$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .** Como se ha mencionado anteriormente el óxido mixto con presencia de 5% de  $\text{TiO}_2$  favoreció la selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace del grupo  $\text{C}=\text{O}$  en catalizadores monometálicos, considerando estos materiales como catalizadores bifuncionales por aportar sitios hidrogenantes (Pt, hidrógeno quimisorbido) y sitios ácidos de Lewis que cumplen con la función de orientar la molécula reactiva (cital). Con la finalidad de analizar los efectos de agregar promotores de selectividad a la fase metálica para favorecer la formación de geraniol y nerol se reportan los resultados de catalizadores bimetalicos Pt-Ge y Pt-Sn soportados en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) en la Tabla 3.16. De igual manera que para los catalizadores soportados sobre óxido de silicio puro la adición de Ge y Sn tuvo como consecuencia directa la disminución de las velocidades de reacción siendo nuevamente la cantidad de estaño presente en el material  **$\text{PtSn/SiO}_2\text{-TiO}_2\mathbf{01}$**  (Pt/Sn = 1.0) la necesaria para reducir en un 97% la actividad catalítica con solo un 3% de conversión de citral inicial, del cual el producto principal de reacción fueron los alcoholes insaturados con un rendimiento calculado a tiempos iniciales del 70%; lo anterior solo representa un ligero incremento de la selectividad hacia los productos deseados con respecto al catalizador monometálico  **$\text{Pt/SiO}_2\text{-TiO}_2\mathbf{03}$** ; de tales resultados puede ser interpretado considerando que el efecto de orientación de la molécula de citral por parte del soporte con 5% de óxido de titanio se ve modificado por la metodología de impregnado empleando como solvente del precursor metálico acetona, reduciendo así la selectividad de estos materiales. Con respecto a la presencia de Sn para este sistema dada la disminución en la actividad catalítica se asume la condición de decoración de platino por las especies de Sn presentes, sin embargo la disponibilidad de sitios hidrogenantes es tal que hay formación de citronelal en contraste con su ausencia en los resultados para el catalizador  **$\text{PtSn/SiO}_2\mathbf{01}$** , sin embargo este ya no se vuelve a hidrogenar evitando la formación de citronelol. De acuerdo a lo reportando en la Tabla 3.7 la velocidad inicial de desaparición de citral es mayor para el catalizador  **$\text{PtSn/SiO}_2\text{-TiO}_2\mathbf{01}$**  que lo reportado para  **$\text{PtSn/SiO}_2\mathbf{01}$** , lo que puede sugerir parte de la explicación de la presencia de citronelal para el primero.

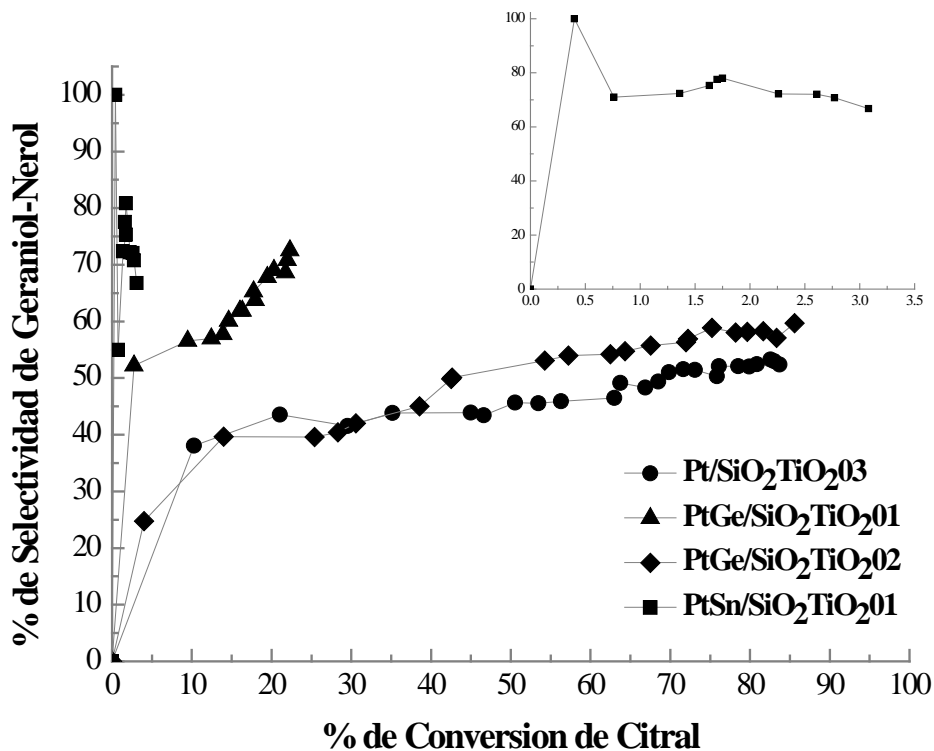
Tabla 3.16. Conversión de citral y selectividades totales de catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%)

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Got-Nol</sub> [%]	% Rendimiento $r_{0geraniol}/r_{0citral}$	% de Disminución de actividad <sup>1</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03</b>	84	14	34	52	51	--
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	22	17	10	73	68	74
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02</b>	86	13	30	57	57	9
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	3	33	0	67	70	97

<sup>1</sup>Con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> 03**

Con relación a la adición de Ge en catalizadores soportados sobre el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) se observó el mismo efecto de la cantidad de este elemento tanto sobre la velocidad de reacción de hidrogenación como la distribución de productos. En la Figura 3.24 se muestran los perfiles de selectividad hacia alcoholes insaturados en función de la conversión de citral, y se observa que la producción de dichos compuestos de interés se ve mejor favorecida para el catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** que lo alcanzado con **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03**, manifestado directamente en las magnitudes calculadas para el rendimiento hacia geraniol y nerol (68% y 51%, respectivamente). En el material **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** la existencia de una polarización electrónica generada por la cantidad de germanio presente aporta un incremento de la selectividad global hacia los alcoholes insaturados del 20%, en contraste con una pérdida de actividad catalítica del 74% con respecto al catalizador monometálico. Esta serie de catalizadores poseen propiedades texturales muy similares reportadas anteriormente lo que deja de lado una explicación por tamaño de diámetro de poro o área superficial, atribuyendo los resultados a la presencia de promotores de selectividad Ge y Sn. Así mismo, la disminución de la cantidad de germanio en el catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02** provoca una menor caída de la actividad catalítica siendo de solo el 9% con respecto al material monometálico, y resultando en un ligero aporte al incremento de selectividad hacia los productos de interés (de solo un 5% en selectividad global). En ambos materiales con presencia de germanio existió la presencia de citronelol

producto de la subsecuente hidrogenación del grupo carbonilo presente en la molécula de citronelal.



### 3.24. Conversión de citral v.s. selectividades hacia geraniol y nerol para catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%)

En el sentido de esclarecer el aporte de los promotores de selectividad Ge y Sn puede decirse por lo evaluado en rendimientos que para materiales soportados sobre el sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) se traduce en un incremento en la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo presente en la molécula de citral debido a la formación de sitios ácidos de Lewis por la interacción electrónica entre Pt y estos elementos aunado al decremento de la actividad catalítica con el aumento de la cantidad de germanio en congruencia con lo encontrado para la serie de catalizadores soportados sobre óxido de silicio puro; sin olvidar los resultados de selectividad antes reportados para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**. Considerando que el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** tiene una diferencia en cuanto a las metodologías de preparación con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03** en este momento puede sugerirse que las diferencias entre el empleo de agua desionizada o acetona implica

una posible diferencia en la distribución de Pt sobre la superficie del soporte, debido a la velocidad de eliminación del solvente, asumiendo que en el caso de acetona la evaporación es más rápida que para el agua desionizada. Finalmente comparando todos los materiales soportados en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%) a un tiempo de reacción de 240 minutos (Tabla 3.15), se percibió que material tanto más activo como con la mayor selectividad hacia los alcoholes insaturados fue **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**, sin la adición de ninguno de los promotores de selectividad propuestos de manera que al no requerir de la adición de ningún promotor de selectividad (Ge o Sn), así como implicar únicamente la carga de 1% de Pt este material ofrece considerables ventajas sobre aquellos que aun teniendo altas selectividades y aceptables conversiones contienen Ge.

**SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**. Al evaluar la actividad catalítica adicionando promotores de selectividad como Ge y Sn en materiales soportados sobre el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) en el caso de la adición de Sn con una relación molar Pt/Sn = 1.0 (**PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**, Tabla 3.17) se observó una caída drástica de la actividad catalítica del 97% con respecto al catalizador monometálico **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**, y una conversión de citral global del 15% con un 100% de selectividad hacia la producción de geraniol y nerol en 330 minutos de reacción. En este caso puede establecerse que la presencia de estaño tanto por la disminución del poder hidrogenante del platino soportado por efecto de envenenamiento por decorado de la superficie metálica como por la formación de cargas positivas en interacción entre Pt-Sn (sitios ácidos de Lewis) contribuyen a la hidrogenación selectiva del doble enlace C=O, considerando que la forma de interacción entre Pt y el soporte con 10% de óxido de circonio influyen también sobre la interacción con la molécula reactiva; en este punto es importante mencionar los resultados evidenciados por HRTEM con respecto al tamaño de partícula medida para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**, donde se reporta valores más grandes de partícula con respecto a los demás soportes investigados, lo que puede guardar relación con la forma en que cantidades iguales de Ge y Sn resultan en comportamientos diferentes de la actividad catalítica, sin olvidar que aun cuando la conversión de citral para **PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** es del 15% la disminución de la actividad catalítica es de la magnitud que la reportada para los catalizadores soportados sobre el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%).



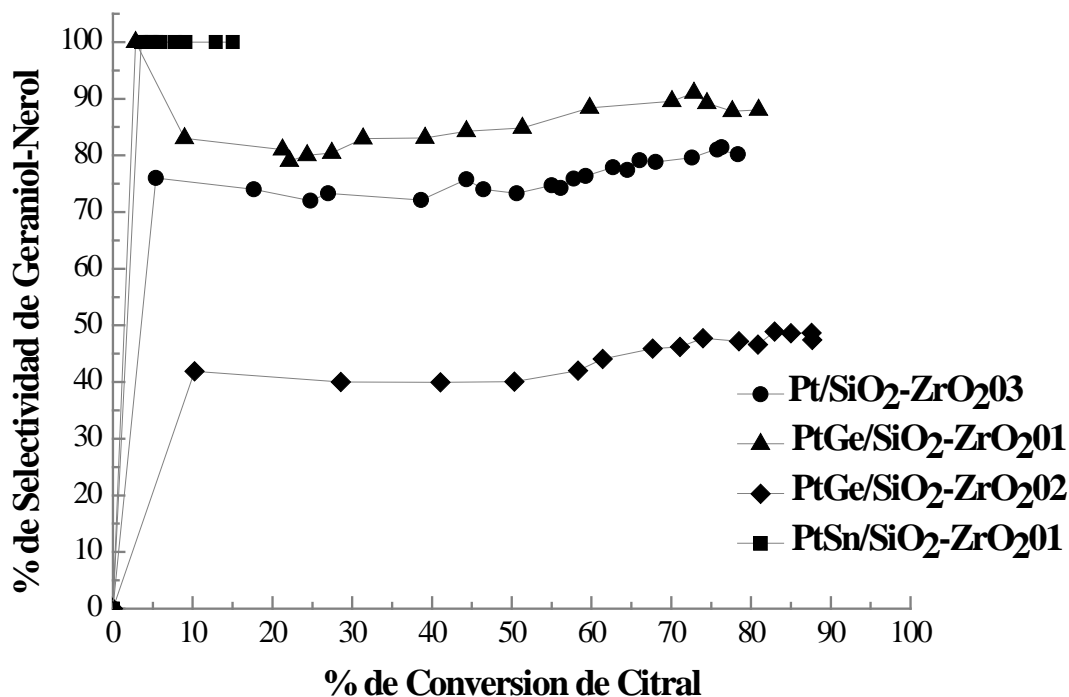
Tabla 3.17. Conversión de citral y selectividades totales de catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%)

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Isopulegol</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Gol-Nol</sub> [%]	% Rendimiento <i>r<sub>ogeraniol</sub>/r<sub>ocitral</sub></i>	% de Disminución de actividad <sup>1</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03</b>	77	4	0	16	80	76	--
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	81	2	0	10	88	87	20
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02</b>	88	9	4	39	48	49	--
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	15	0	0	0	100	100	97

<sup>1</sup>Con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**

La acción del germanio para una relación Pt/Ge = 1.0 (**PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**) mostró un incremento en el rendimiento hacia la producción de geraniol y nerol con respecto al catalizador monometálico (**Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**) de aproximadamente un 10% obteniéndose un 88% de selectividad global, con un 20% de decremento en la actividad catalítica, de la Tabla 3.7 donde se reportaron las velocidades iniciales para cada uno de los pasos de hidrogenación se observa que la velocidad hacia la formación de los alcoholes insaturados es considerablemente más alta que lo calculado para la hidrogenación del doble enlace conjugado, sin embargo con respecto al catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** los perfiles de distribución de productos no se ven considerablemente modificados. En contraste con los materiales soportados sobre el óxido mixto con 5% de TiO<sub>2</sub> se observa que la serie de catalizadores soportados en materiales con un 10% de ZrO<sub>2</sub> presentan selectividades hacia alcoholes insaturados mayores a excepción del material con una relación molar de Pt/Ge = 2.5 donde la gran cantidad de citronelol formado (39%) en suma con la cantidad de citronelal presente al final de la reacción (9%) representan el 50% de la selectividad hacia el doble enlace conjugado, dejando el resto para la formación estable de geraniol y nerol, lo que también está relacionado con el hecho de haber sido el catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** el segundo más activo para la serie de materiales soportados sobre SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%), lo que también provocó la formación de isopulegol debido a la gran cantidad de citronelal generado por interacción con los sitios ácidos en el soporte. En la Figura 3.25 se puede

evidenciar que aun cuando para la serie de catalizadores para el soporte  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) en presencia de Ge se ve menos afectada la actividad catalítica la tendencia en selectividad sigue la misma que los reportado para  $\text{SiO}_2$  puro y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%), es decir que a mayor cantidad de germanio se favorece la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo.



### 3.25. Conversión de citral v.s. selectividades hacia geraniol y nerol para catalizadores soportados en $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90-10%)

De igual manera que para las otras series de catalizadores bimetalicos las propiedades texturales no poseen una diferencia significativa. En este caso es importante mencionar que la metodología de impregnación con acetona en el caso del catalizador  $\text{PtGe/SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{02}$  tiene una trascendencia sobre la actividad catalítica con referencia a la forma de interacción entre platino y este soporte debido a que la presencia de germanio no represento la disminución de la actividad catalítica de igual forma que lo encontrado para  $\text{PtGe/SiO}_2\text{-TiO}_2\text{02}$  y sin dejar de lado el hecho de que el  $\text{Zr}^{4+}$  se encuentra en cantidades equiparables desde el punto de vista atómico que el  $\text{Ti}^{4+}$ . Recordando los resultados encontrados por Barrales (2006) acerca de los beneficios aportados por el Sn hacia la

producción de geraniol y nerol en catalizadores soportados sobre sílice comercial, es posible evidenciar que en el caso del empleo de los óxidos mixtos sintetizados en el presente trabajo de investigación aun cuando se obtienen incrementos en la selectividad es interesante el resultado aportado por los materiales sin adición de promotores que representa una ventaja para la producción de los alcoholes insaturados por la disminución de elementos presentes en los materiales a las condiciones de reacción establecidas para efectuar las pruebas de actividad catalítica.

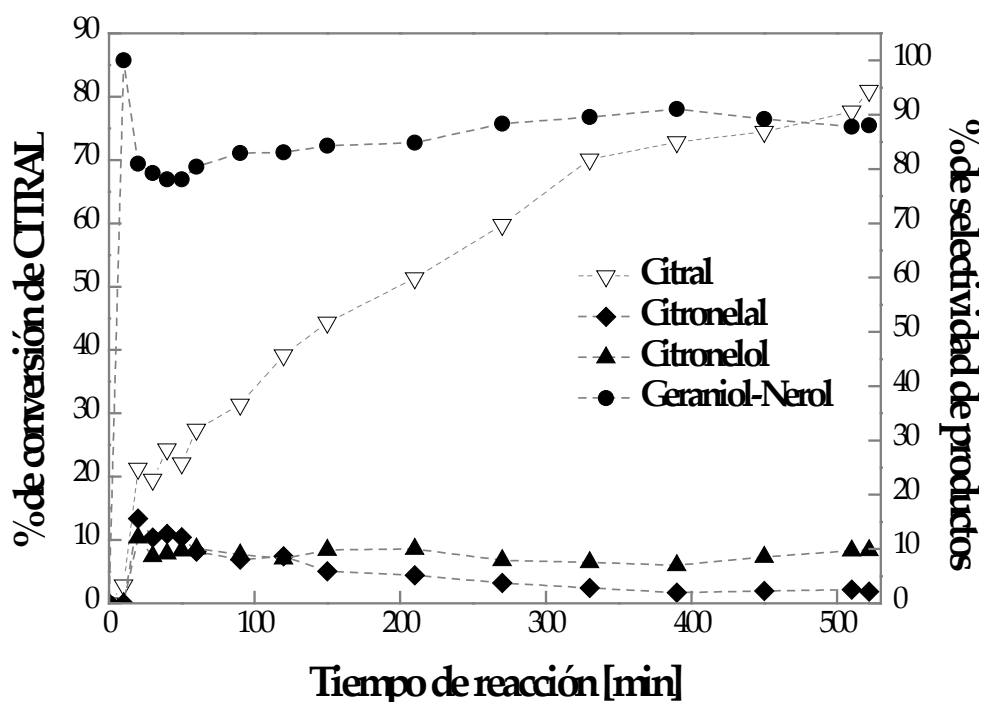


Figura 3.26. Conversión de citral y selectividades hacia geraniol y nerol para **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.01**.

En la Figura 3.26 se presenta los resultados de conversión de citral y selectividades para el catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.01**, el cuál para los materiales soportados en el óxido mixto de circonio representa un resultado interesante para cumplir con el objetivo general del presente proyecto de investigación que es la producción de alcoholes insaturados a través de un material altamente selectivo. Se observa que los únicos productos de reacción alternos de reacción son el citronelal y citronelol ambos por debajo del 10% de selectividad, teniendo un rendimiento hacia la producción de geraniol y nerol del 87% esto es importante desde el punto de vista de analizar el hecho de que el efecto combinado de la

ácidos característica del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) y el germanio ( $\text{Pt/Ge} = 1.0$ ) perfilan la adsorción de la molécula de citral por el grupo carbonilo debido a la presencia de sitios ácidos tipo Lewis y a una distribución de carga electrónica específica de la fase metálica por causa del carácter electropositivo del promotor adicionado (Ge).

De forma general el germanio como promotor de la fase activa en una relación molar  $\text{Pt/Ge} = 1.0$  (equimolar) resultó en un envenenamiento de la fase activa hidrogenante (1% Pt) de los materiales evaluados teniendo como consecuencia la disminución de la actividad catalítica (a excepción de **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02**). En la Tabla 3.18 se comparan los materiales con  $\text{Pt/Ge} = 1.0$  a 150 minutos de reacción para los tres soportes investigados.

Tabla 3.18. Conversión de citral y selectividades a los 150 minutos de reacción para los catalizadores bimetalicos (Pt-Ge) de la serie **01**

Catalizador	X <sub>Citral</sub> [%]	S <sub>Citronelal</sub> [%]	S <sub>Isopulegol</sub> [%]	S <sub>Citronelol</sub> [%]	S <sub>Gol-Nol</sub> [%]
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>01</b>	8	56	0	16	28
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	44	6	0	10	84
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	20	20	0	12	68

A 150 minutos de reacción de hidrogenación se observa que el material que muestra mayor selectividad hacia los alcoholes insaturados es el soportado sobre el óxido mixto con presencia de  $\text{ZrO}_2$ , lo que genera una observación sobre la combinación de la orientación de la molécula de citral para ser hidrogenada promoviendo tal fenómeno por la presencia tanto de promotores en la fase metálica activa (Ge y Sn) con el empleo de soportes con propiedades ácidas del tipo Lewis, considerando variar las proporciones de cantidad de óxidos metálicos en los óxidos mixtos para evitar la adición de promotores si se analiza desde el punto de vista económico.

**Ajuste de parámetros y Efectos de transporte. Criterio de Weisz y Prater.** De acuerdo a las expresiones (2.14) y (2.15) para la determinación de las limitaciones por transferencia de masa en el medio de reacción (Hidrogenación selectiva de citral en fase líquida), es necesario conocer la velocidad de reacción observada ( $r_a$ , en mol/ gcat min) para cada uno de los sistemas de reacción analizados, para lo cual se requiere a su vez evaluar los valores numéricos de las constantes cinéticas de reacción ( $k_{org}$  en lt/ gcat min). La obtención de los valores de  $r_a$  y  $k_{org}$  se efectuó a través del planteamiento de los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de acuerdo a la distribución de productos de reacción de los catalizadores evaluados (Figura 3.18).

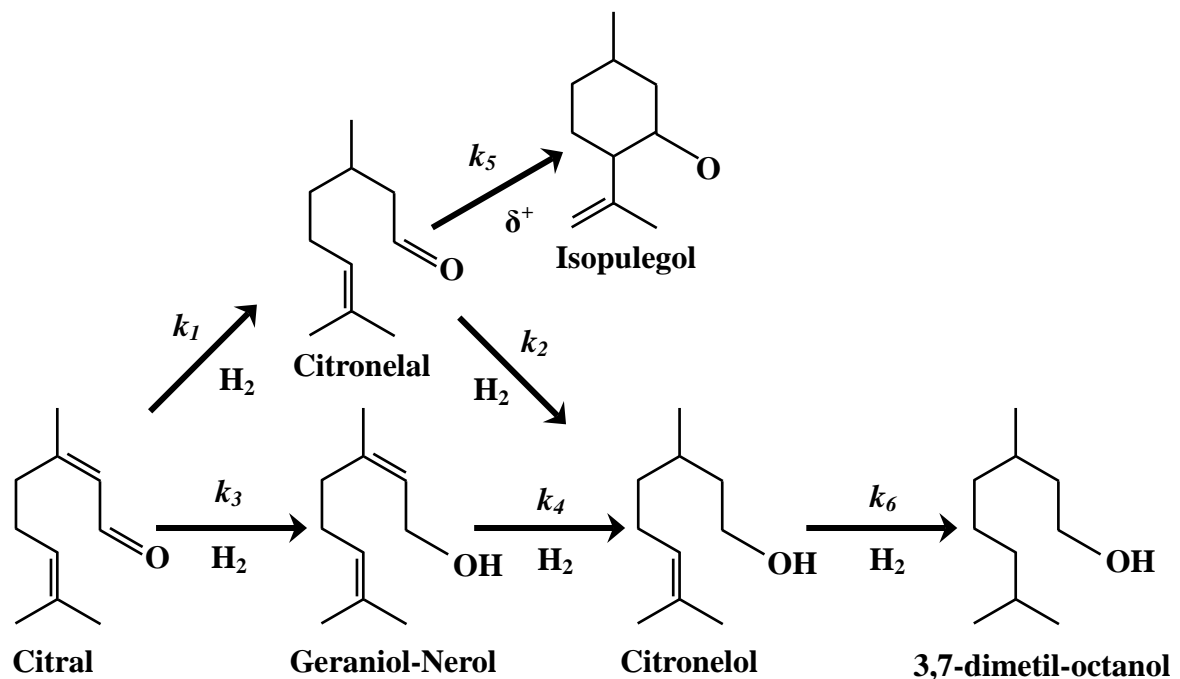


Figura 3.18 Red de reacciones de hidrogenación de citral

Tomando como ejemplo ilustrativo el caso del catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** se obtuvieron como productos de reacción en 450 minutos y 84% de conversión de citral: citronelal (7%), citronelol (22%) y geraniol y nerol (71%), de acuerdo a la red de reacciones de hidrogenación presentadas en la Figura 3.19.

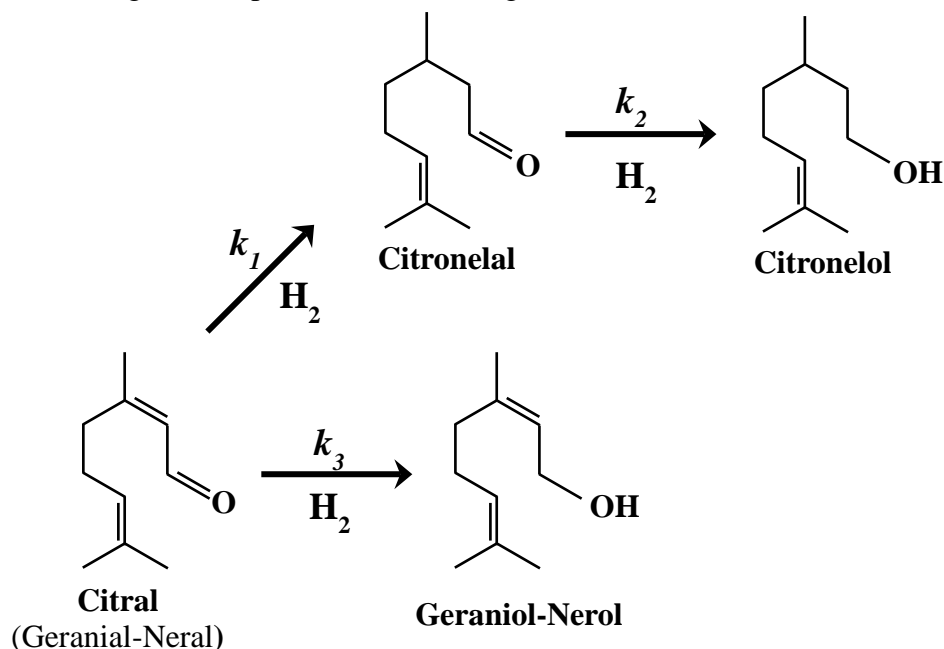


Figura 3.19 Red de reacciones de hidrogenación para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**

El modelo matemático de pseudo-primer orden homogéneo propuesto para el comportamiento del catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** fue el siguiente:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{Citronelal}]}{dt} &= k_1[\text{Citral}] - k_2[\text{Citronelal}] \\
 \frac{d[\text{Citronelol}]}{dt} &= k_2[\text{Citronelal}] \\
 \frac{d[\text{Geraniol}]}{dt} &= k_3[\text{Citral}] \\
 \frac{d[\text{Citral}]}{dt} &= -k_1[\text{Citral}] - k_3[\text{Citral}]
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales (3.1) a través de la estrategia desarrollada por Ramírez-Rodríguez y col. 2005, y bajo las condiciones iniciales de  $C_{Citral0} = 0.1 \text{ mol/l}$  y  $C_{Citronelal0} = C_{Citronelol0} = C_{Geraniol0} = 0.00 \text{ mol/l}$  se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas de reacción, en la Figura 3.20 y Tabla 3.5 se muestran los resultados del ajuste de parámetros para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**.

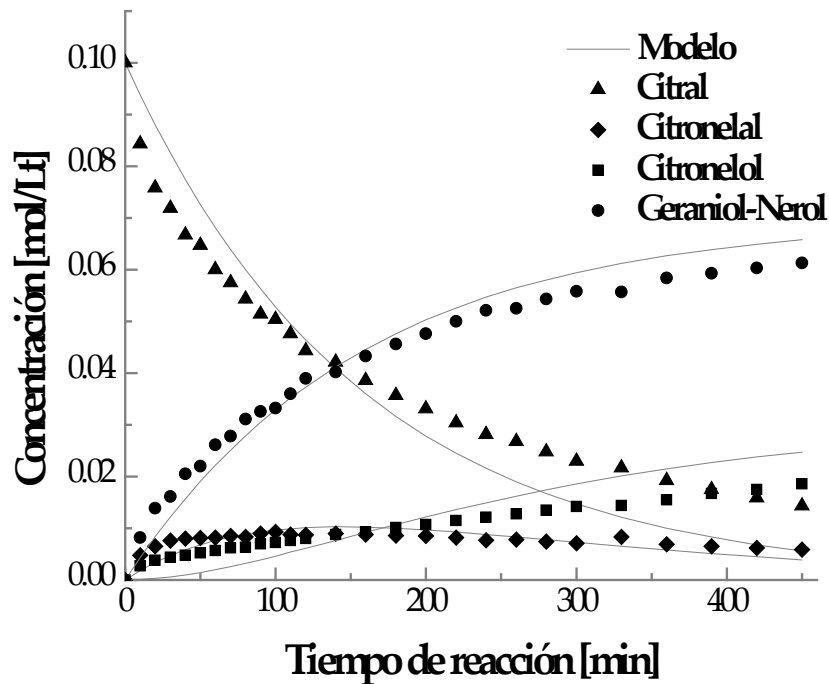


Figura 3.20 Concentración v.s. tiempo de reacción y modelo cinético de pseudoprimer orden para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**

Tabla 3.5. Constantes cinéticas y velocidades de reacción para **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**

<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$S^*$	$R^{**}$
	$k \times 10^3 \text{ [lt/ g}_{\text{cat}} \text{ min]}$				
	1.94	7.48	4.45	$1.47 \times 10^{-3}$	0.98
	$r_{\text{citral}}$	$r_{\text{citronelal}}$	$r_{\text{citronelol}}$	$r_{\text{geraniol}}$	
	$r \times 10^3 \text{ [mol/ g}_{\text{cat}} \text{ min]}$				
-0.539	-2.562	0.036	0.376		

\* Suma de cuadrados (función objetivo), \*\* Coeficiente de correlación

El procedimiento anteriormente descrito fue aplicado para cada uno de los catalizadores estudiados, en la Tabla 3.6 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos en relación a la red de reacciones mostradas en la Figura 3.19.

Tabla 3.6. Constantes cinéticas para los catalizadores evaluados

Catalizador	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_n$		$S^*$	$R^{**}$
	$k \times 10^3$ [lt/ g <sub>cat</sub> min]						
Pt/SiO <sub>2</sub> 01	1.70	1.85	0.29			$5.86 \times 10^{-3}$	0.95
Pt/SiO <sub>2</sub> 03	6.40	1.62	0.82			$2.66 \times 10^{-3}$	0.96
PtGe/SiO <sub>2</sub> 01	0.46	3.55	0.19			$2.02 \times 10^{-3}$	0.99
PtGe/SiO <sub>2</sub> 02	1.86	2.39	0.42			$2.92 \times 10^{-4}$	0.99
PtSn/SiO <sub>2</sub> 01	0.03		0.07			$9.57 \times 10^{-7}$	1.00
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	0.57	2.80	1.55	$k_5$	2.27	$6.96 \times 10^{-4}$	0.99
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	15.14	101.55	32.80	$k_4$	72.96	$9.34 \times 10^{-4}$	0.99
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 03	1.13	7.08	3.54			$4.69 \times 10^{-3}$	0.95
PtGe/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	0.49	6.83	3.17			$9.95 \times 10^{-4}$	0.99
PtGe/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	5.90	10.90	5.56	$k_5$	0.63	$2.70 \times 10^{-3}$	0.95
PtSn/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01			0.13			$1.03 \times 10^{-4}$	0.99
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	1.94	7.48	4.45			$1.47 \times 10^{-3}$	0.98
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	48.67	158.16	17.57	$k_4$	181.05	$6.57 \times 10^{-4}$	0.99
				$k_6$	51.99		
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 03	2.60	3.98	2.67			$4.69 \times 10^{-3}$	0.92
PtGe/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	0.41	4.37	0.84			$8.67 \times 10^{-4}$	0.99
PtGe/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	1.95	4.84	2.54			$1.53 \times 10^{-3}$	0.98
PtSn/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	0.04		0.09			$9.47 \times 10^{-6}$	0.99

\* Suma de cuadrados (función objetivo), \*\* Coeficiente de correlación



De manera general se determinaron valores para los coeficientes de correlación mayores a 0.92 a través de la estrategia híbrida de Ramírez y col. 2005, lo que permite evidenciar el hecho de que el modelo cinético pseudo-homogéneo de primer orden propuesto por Utpal y Vannice (2001) es adecuado para el comportamiento de la red de reacciones de hidrogenación selectiva de citral bajo las condiciones de operación empleadas y específicamente para los catalizadores sintetizados en el presente trabajo de investigación. En relación a los valores de constantes cinéticas reportados en la Tabla 3.6 se observa que los catalizadores más activos son los materiales: **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02**, los cuales incluyen el uso de acetona como solvente en la técnica de impregnación húmeda incipiente; lo anterior sugiere una diferencia importante en las características obtenidas de acuerdo a las metodologías de impregnación, en cuanto a la dispersión o tamaño de las partículas metálicas de Pt soportadas.

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos de reacción de hidrogenación de citral las velocidades de reacción fueron calculadas con los valores de concentración para cada una de las especies presentes en el medio de reacción monitoreadas por cromatografía de gases. Así mismo las velocidades iniciales de reacción fueron determinadas considerando las concentraciones de cada una de las moléculas presentes a 10 minutos de la introducción del H<sub>2</sub> (200 psi) al reactor (Tabla 3.7). La formación del producto de ciclización del citronelal solo se produjo en materiales soportados sobre el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (**Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** y **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02**) y puede ser atribuido a las propiedades ácidas del mismo, en contraste con el sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%). Las velocidades iniciales de reacción para la serie de catalizadores analizados tuvieron modificaciones importantes dependiendo de la presencia de promotores de selectividad como lo son el Ge y Sn (disminución de la actividad catalítica); otro efecto importante sobre la actividad catalítica de los materiales fueron las metodologías de impregnación de la fase activa metálica, comprendiéndose como variaciones el empleo tanto de acetona como agua desionizada para la preparación de las soluciones precursoras de Pt y el pretratamiento mecánico (molienda) de los soportes sólidos, obteniéndose probablemente diferencias en las propiedades granulométricas de los sólidos. El primer efecto sobre la actividad catalítica se evidenció con la caída de las velocidades de hidrogenación con una adición de germanio del orden de

Pt/Ge = 1.0, siendo más abrupta la disminución de la actividad en presencia de la misma cantidad de Sn. Es importante evidenciar a partir de la Tabla 3.7 que ha mayor cantidad de Ge adicionado a los sistemas (Pt/Ge = 1.0) los catalizadores exhiben una disminución de actividad más pronunciada.

Tabla 3.7. Velocidades iniciales de reacción para los catalizadores evaluados

Catalizador	$r_{\text{citrál}}$	$r_{\text{citronelal}}$	$r_{\text{citronelol}}$	$r_{\text{geraniol}}$	$r_n$	
	$r \times 10^3$ [mol/ g <sub>cat</sub> min]					
Pt/SiO <sub>2</sub> 01	-0.161	0.111	0.026	0.024		
Pt/SiO <sub>2</sub> 03	-0.692	0.606	0.007	0.079		
PtGe/SiO <sub>2</sub> 01	-0.063	0.036	0.009	0.018		
PtGe/SiO <sub>2</sub> 02	-0.221	0.172	0.008	0.041		
PtSn/SiO <sub>2</sub> 01	-0.011	0.003		0.007		
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	-0.185	0.027	0.013	0.135	$r_{\text{isopulegol}}$	0.010
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	-3.895	0.766	1.091	2.039		
Pt/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 03	-0.442	0.098	0.009	0.335		
PtGe/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	-0.355	0.047		0.308		
PtGe/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 02	-1.029	0.483	0.047	0.499	$r_{\text{isopulegol}}$	0.003
PtSn/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 01	-0.013			0.0130		
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	-0.539	-2.562	0.036	0.376		
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	-4.504	1.269	2.272	0.308	$r_{\text{dihidrocitronelol}}$	0.655
Pt/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 03	-0.472	0.214	0.019	0.239		
PtGe/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	-0.122	0.034	0.006	0.082		
PtGe/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 02	-0.431	0.176	0.011	0.244		
PtSn/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 01	-0.013	0.004		0.009		

Con los valores reportados en la Tabla 3.7 y a través de las ecuaciones (2.14) y (2.15) y el cálculo de la difusividad efectiva del citral en isopropanol y el coeficiente de transferencia de masa a partir de las correlaciones adecuadas (Mukherjee y Vannice 2006) al sistema de reacción se determinó que para todos los catalizadores sintetizados en el

presente proyecto bajo de las condiciones de reacción propuestas se operó a régimen cinético, por lo que los resultados de velocidad de reacción y parámetros cinéticos del modelo pseudo-homogéneo pueden analizarse sin problemas de transferencia de masa (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. Criterio de Weisz-Prater y Criterio de Mears

<b>Catalizador</b>	<b><i>Criterio de Weisz y Prater</i></b>	<b><i>Criterio de Mears</i></b>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>01</b>	7.62 x 10 <sup>-4</sup>	3.53 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>03</b>	3.27 x 10 <sup>-3</sup>	1.52 x 10 <sup>-3</sup>
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>01</b>	2.99 x 10 <sup>-4</sup>	1.39 x 10 <sup>-4</sup>
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>02</b>	1.04 x 10 <sup>-3</sup>	4.83 x 10 <sup>-4</sup>
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>01</b>	5.00 x 10 <sup>-5</sup>	2.32 x 10 <sup>-5</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	8.75 x 10 <sup>-4</sup>	4.06 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02</b>	1.84 x 10 <sup>-2</sup>	8.54 x 10 <sup>-3</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03</b>	2.09 x 10 <sup>-3</sup>	9.68 x 10 <sup>-4</sup>
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	1.68 x 10 <sup>-3</sup>	7.79 x 10 <sup>-4</sup>
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02</b>	4.86 x 10 <sup>-3</sup>	2.25 x 10 <sup>-3</sup>
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01</b>	6.14 x 10 <sup>-5</sup>	2.85 x 10 <sup>-5</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	2.55 x 10 <sup>-3</sup>	1.81 x 10 <sup>-3</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02</b>	2.13 x 10 <sup>-2</sup>	9.87 x 10 <sup>-3</sup>
<b>Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>03</b>	2.23 x 10 <sup>-3</sup>	1.04 x 10 <sup>-3</sup>
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	5.77 x 10 <sup>-4</sup>	2.67 x 10 <sup>-4</sup>
<b>PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02</b>	2.04 x 10 <sup>-3</sup>	9.45 x 10 <sup>-4</sup>
<b>PtSn/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01</b>	6.14 x 10 <sup>-5</sup>	2.85 x 10 <sup>-5</sup>



Casa abierta al tiempo

## CAPÍTULO 4

En la siguiente sección se efectúa la discusión de los resultados reportados en el Capítulo 3 con la finalidad de definir la contribución experimental para cumplir con tanto con el objetivo general como objetivos particulares del presente proyecto de investigación.

#### 4.1 Discusión de resultados

El diseño de un material con propiedades catalíticas para alcanzar la producción selectiva de los productos de interés en una red de reacciones múltiples como es el caso de la hidrogenación de citral para producir geraniol y nerol, implica la resolución de los factores que contribuyen de manera eficaz a la direccionalidad de un camino específico de reacción (hidrogenación del grupo carbonilo), de acuerdo a lo planteado en el Capítulo 2, se persiguió la síntesis de catalizadores selectivos a la producción de alcoholes insaturados considerando aportar selectividad implicando los siguientes factores: sólidos con tamaño de poro en el rango de mesoporosos (etapa de síntesis de soportes); sólidos con propiedades electrónicas características (presencia acidez tipo Lewis, obtenidos considerando dos posibilidades: 1) proponer óxidos mixtos del tipo  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (etapa de síntesis de soportes) y 2) adición de promotores de selectividad como Ge y Sn (etapa de preparación de catalizadores) que en interacción con el Pt den lugar a la polarización de la carga electrónica para adsorber preferentemente a la molécula de citral por el extremo del grupo  $\text{C=O}$ , propiciando la interacción del mismo con el hidrógeno adsorbido en la fase metálica y generando la producción de los alcoholes insaturados.

**Efecto del método de síntesis sobre propiedades texturales de óxidos metálicos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .** El establecimiento de las condiciones de reacción para la síntesis sol-gel para cada uno de los sistemas propuestos para actuar como soportes en la hidrogenación de citral requirió analizar por separado cada uno de ellos por las diferencias en la naturaleza química que los caracteriza. Considerando la bondad de la técnica sol-gel de manipular los parámetros de reacción con la finalidad de favorecer propiedades como lo son el diámetro de poro de los xerogeles a obtener se establecieron las propuestas a evaluar en una primera instancia por la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77 K.

Las velocidades tanto de hidrólisis como de condensación para el precursor del óxido de silicio TEOS según lo estudiado en un conjunto importante de trabajos (Brinker, 1990) es lenta en comparación con las correspondientes para  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$ , lo anterior fue considerado en el diseño de las técnicas de síntesis de los óxidos mixtos, dado que si bien las cinéticas de los fenómenos de la reacción sol-gel para estos tres sistemas es distinta fue necesario ajustar los parámetros de síntesis de tal suerte que se partiera de un sol homogéneo previo a la condensación garantizando la mayor interacción entre los cationes metálicos involucrados.

Dada las velocidades de hidrólisis y condensación del TEOS se aplicó la vertiente de implementar la adición de un catalizador ácido para acelerar la hidrólisis y en algunos casos de uno básico para la etapa de condensación (considerando la premisa de obtención de sólidos mesoporosos a través de catálisis básica homogénea), de forma que se obtuvieran los materiales con las propiedades deseadas en un tiempo corto y a través de técnicas sencillas con alta reproducibilidad. Para el caso de la síntesis de  $\text{SiO}_2$  puro se consideró como técnica de inicio la reportada por Rodríguez y col. (2009), en la cual el solvente empleado fue agua destilada (en la técnica original se reporta el uso de agua desionizada) con una relación molar  $\alpha = 40$ , en donde la etapa de hidrólisis es acelerada con la adición de una solución de  $\text{HNO}_3$  para cumplir un valor para  $\gamma = 0.2$  (es decir los parámetros reportados en la Tabla 3.2 para el material 2.  $\text{SiO}_2$ ). El tiempo de gelación del sol formado después del término del goteo del TEOS al sistema de reacción fue de aproximadamente 3 horas y media, constituyendo un gel con una apariencia ligeramente opaca producto de la formación de redes entre las especies condensadas previamente hidrolizadas y obteniendo diámetros de poro cercanas al límite entre microporos y mesoporos ( $23\text{\AA}$ ). Lo anterior resultado de la generación de un material condensado a través de largas cadenas que implican la formación de poros pequeños (Brinker, 1990) debido al tiempo de gelado característico para técnicas catalizadas por un ácido. La implementación de una etapa de secado solvotérmica (presión autógena a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 hrs) no proporcionó una opción adecuada para promover la formación de diámetros de poros en el rango de mesoporos, sin embargo el adicionar un catalizador básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como catalizador de la etapa de

condensación implicó de manera importante la generación de xerogeles con diámetros de poro correspondientes a sólidos mesoporosos, además los tiempos de gelación se vieron reducidos a aproximadamente 30 minutos posterior al término de la adición de la solución básica, las características de los geles obtenidos por esta vía presentaron una mayor opacidad originada por la condensación instantánea de las especies hidrólisis trayendo como consecuencias la polimerización de cadenas ramificadas propias de la condensación aun pH básico. El valor de diámetro de poro alcanzado por esta técnica de síntesis fue de 24 Å para sólidos obtenidos empleando agua destilada como solvente (3. SiO<sub>2</sub>) y de 38 Å para el material 5. SiO<sub>2</sub> de la Tabla 3.2, en el cual además el solvente de síntesis implementado fue etanol, evidenciando la relevancia del solvente involucrado. Es importante destacar que un paso relevante para aprovechar las dimensiones de los poros generados por una síntesis de dos etapas ácido-base es el secado de los materiales condensados; la técnica más eficiente para potenciar la formación de mesoporos son las seguidas para la producción de aerogeles, las que implican la expulsión instantánea del solvente ocluido en los intersticios de los geles obtenidos. Sin embargo con la finalidad de perseguir las condiciones más nobles en cuando a las metodologías de síntesis de los materiales catalíticos se propuso un secado a temperatura ambiente, en el que es de trascendente importancia la manipulación mecánica de los geles a lo largo del proceso de eliminación de solvente para evitar la formación de grandes conglomerados que provoquen altas tensiones en el interior de los poros al eliminar el solvente y producir el inevitable colapso de los poros reduciéndolos a microporos. Como se mencionó en el Capítulo 3 se evaluó el aporte de esta condición al dejar secar los materiales sin la precaución de la formación de conglomerados, obteniéndose al final del secado materiales granulosos de difícil molido, en contraste con los generados con la manipulación mecánica de la cual se obtuvieron polvos finos sin resistencia mecánica. Un resultado claro de lo anterior se obtuvo para el material 14. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> el valor determinado de diámetro de poro fue de 31 Å (Tabla 3.3), resultado de la ausencia de reducción de granos formados en contraste con el valor de 56 Å para 11. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenido con la presencia de la manipulación mecánica. Lo anterior representó la evidencia de la importancia de la etapa de secado, y confirmado al presentarse el mismo comportamiento para uno de los sistemas sintetizados (SiO<sub>2</sub>%, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-90-10% y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>).

El comportamiento observado para la síntesis del óxido de silicio puro promoviendo la condensación instantánea estableció la condición de la formación de un sol homogéneo para la síntesis de los óxidos mixtos previo a la adición de la solución básica en los que se encuentren hidrolizados ambos precursores para generar los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%). En ambos casos la presencia de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  propicia efectos sobre la cinética de condensación del TEOS hidrolizado, es decir, aumentan de velocidad de polimerización debido a la naturaleza química de las especies y la promoción de condensación cruzada entre especies (Brinker, 1990). En el caso del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10), el solvente de síntesis empleado fue siempre agua destilada, y se observó que la aceleración de la condensación del TEOS hidrolizado fue considerable, lo que condujo a establecer una alta dilución del sistema de TEOS hidrolizado ( $\alpha = 40$ , y un 90% del solvente total en el sistema de reacción para efectuar la prehidrólisis de TEOS), y gotear rápidamente el precursor de  $\text{ZrO}_2$  (nitrato de circonilo) a través de una solución concentrada del mismo, para asegurar la formación de un gel totalmente homogéneo previo a la condensación, una vez adicionada la solución de nitrato de circonilo la condensación tardó aproximadamente 5 minutos en ocurrir de manera instantánea, generando xerogeles con un valor de diámetro de poro de 38 Å (Tabla 3.2), dada la naturaleza química de este sistema no se recurrió al empleo de una etapa de condensación básica, ya que la presencia del ión  $\text{Zr}^{4+}$  actuó como catalizador de dicha etapa.

La aceleración de la condensación del TEOS hidrolizado por parte del  $\text{Ti}^{4+}$  ocurre en menor grado que para el caso del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , esto dada las diferencias entre ambos cationes considerando que la cantidad de átomos presentes de Zr y Ti son del orden de magnitud (5.2% y 3.8%, respectivamente). Lo anterior permitió la implementación de una etapa de condensación básica posterior a la prehidrólisis del precursor del  $\text{SiO}_2$  para obtener el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%); para el cual se llevaron a cabo modificaciones en la cantidad de solvente empleado para promover la generación de tamaños de poros más grandes, ya que al momento de la condensación el gel formado se expande a través de todo el volumen de solvente presente, con un límite en aproximadamente  $\alpha = 30$ , dado que para un valor de este parámetro de 40 se observó una cantidad de solvente sobrenadante.



Posterior a la adición de la solución básica para cumplir un valor de  $\delta = 0.2$  la condensación ocurrió de forma instantánea y el gel formado exhibió opacidad propia de condensaciones promovidas a un pH básico. Lo anterior en contraste con lo encontrado para el tiempo de gelado empleando una sola etapa ácida de síntesis, que se registró en aproximadamente 1 hora posterior a la adición de la solución alcohólica contenedora del precursor de  $\text{TiO}_2$  (tetrabutóxido de titanio).

El objetivo principal de la modificación de las metodologías de síntesis sol-gel de los soportes  $\text{SiO}_2$  (100%),  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) fue generar sólidos mesoporosos, de acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 3.2 se observa que todos los sistemas obtenidos a través de una condensación rápida conducen a sólidos en los que el área microporosa (determinada por el método-t) se encuentra por debajo de un 10 % de con respecto al área total, en contraste con aquellos óxidos preparados añadiendo un catalizador ácido en el medio reactivo (*1.*  $\text{SiO}_2$  y *2.*  $\text{SiO}_2$ ) para lo que la porción de área microporosa es de alrededor un 43%. Lo anterior representa un resultado importante desde el punto de vista de analizar las metodologías de síntesis de materiales.

Las evidencias anteriores acerca de la trascendencia de las características de las condiciones de reacción sol-gel, nos permiten destacar la ventaja de conocer las necesidades específicas de la reacción para la cual se efectuó el diseño de un material catalítico y lograr manipular los parámetros de síntesis para proponer protocolos sencillos de preparación de óxidos mixtos, con las vertientes del ahorro en el empleo de materiales y suministro de energía, recordando que todas las síntesis se efectuaron a temperaturas de reflujo para cada uno de los sistemas estudiados. Los soportes elegidos para la etapa de preparación de catalizadores sólidos aplicados a la hidrogenación selectiva de citral son en todos los casos aquellos con una condensación rápida de soles homogéneos (*5.*  $\text{SiO}_2$ , *6.*  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y *11.*  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) con propiedades de sólidos mesoporosos los cuales se evalúan catalíticamente considerando el movimiento mecánico en la etapa de secado y aquellos obtenidos omitiendo tal condición (*12.*  $\text{SiO}_2$ , *13.*  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y *14.*  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), de tal forma que sea posible determinar el efecto de las propiedades texturales de los sólidos sobre la distribución final de productos. Después del análisis de los resultados de actividad catalítica

---

se observó que no existe una variación representativa en los valores de velocidades de reacción debido a una disminución en el tamaño de poro de los catalizadores.

**Efecto del tipo de soporte en catalizadores monometálicos.** Como se ha descrito anteriormente el Pt no posee selectividad intrínseca hacia la formación de los alcoholes insaturados a partir de citral, sin embargo de acuerdo a lo reportado por Arai y col. (1996) logrando la preparación de pequeñas partículas metálicas a través de una síntesis de materiales catalíticos por impregnación de un gel de alúmina con  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  se alcanzó alta selectividad hacia alcoholes insaturados en la hidrogenación de crotonaldehído, metilcrotonaldehído y cinamalaldehído que involucrando moléculas más grandes. Aunado a lo anterior Singh y col. (2001b) no encontraron efectos del tamaño de cristal para la hidrogenación de citral en catalizadores de  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  a una temperatura de reacción de 300 K. Mercadante y col. (1996) mostraron que la hidrogenación de citral sobre catalizadores de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a 333 K es insensible a la estructura. De lo que se observa que las condiciones de reacción y la fase activa del catalizador le confieren diferentes comportamientos al mecanismo de hidrogenación. Lo observado al evaluar la actividad de los catalizadores monometálicos preparados en la hidrogenación de citral a 373 K revela en todos los casos formación de geraniol y nerol, siendo el de mejores resultados de conversión y porcentaje de selectividad el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**; lo anterior aporta información importante de la interacción lograda al soportar 1% de Pt en el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(95\%\text{-}5\%)$  preparado a través de una técnica sol-gel ácido-base; de manera que las propiedades de acidez (sitios ácidos tipo Lewis) favorecen el modo de adsorción de la molécula de citral (a través del grupo  $\text{C}=\text{O}$ ) permitiendo su hidrogenación hacia geraniol y nerol, aún sin la presencia de un promotor que genere una distribución de carga idónea para los mismos fines. Situación que no se evidencia en el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, el cuál no es portador de propiedades acidas similares a las evidenciadas en los materiales soportados sobre los óxidos mixtos preparados. Es importante mencionar que en trabajos desarrollados por materiales sintetizados por técnicas sol-gel, como lo son los obtenidos por Rodríguez y col. (2009), no mostraron selectividad hacia la formación de alcoholes insaturados, considerando que son los mismos sistemas catalíticos:  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  (100%),  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

(90%-10%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%), lo que sugiere la importancia de las metodologías de síntesis de catalizadores como herramienta hacia la producción de materiales específicos.

La información determinada por la técnica de caracterización HRTEM para los catalizadores **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** estableció una diferencia considerable en cuanto al tamaño de partícula metálica de platino dispersada en el soporte del catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**; este resultado implica que las partículas metálicas de Pt en dicho catalizador son cuatro veces mayores en promedio (10.5 nm) con respecto a los valores encontrados para los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2$  (100%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%). Es importante analizar esta situación evaluando los perfiles de productos de hidrogenación de citral.

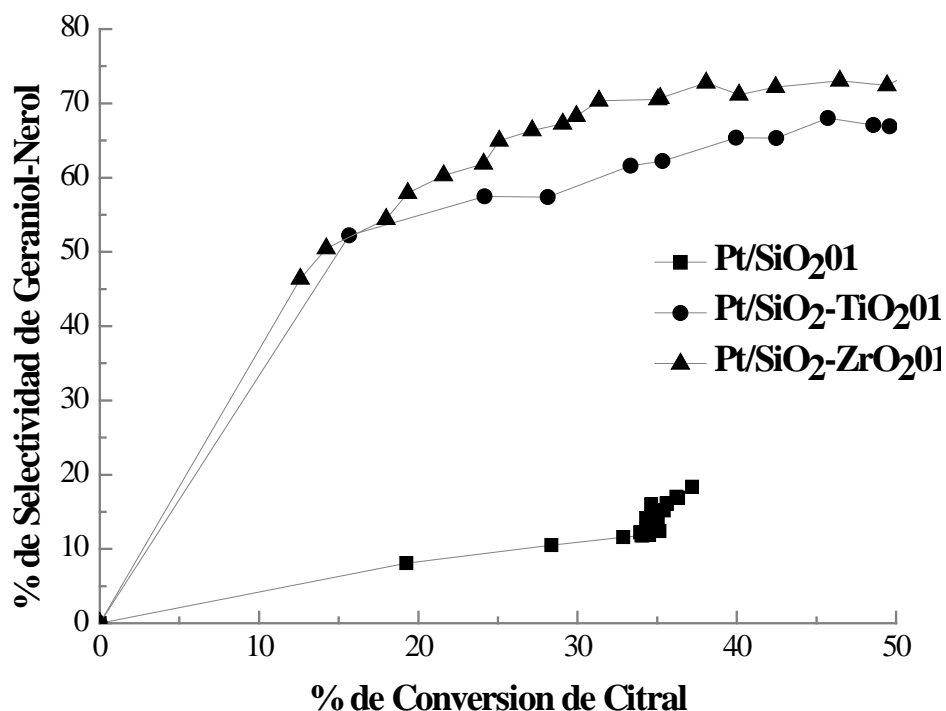


Figura 4.1. Perfiles de selectividad hacia alcoholes insaturados con respecto a la conversión de citral para los catalizadores **Pt/SiO<sub>2</sub>01**, **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**

En la Figura 4.1 se muestran los perfiles de selectividad hacia alcoholes insaturados a conversiones bajas de citral para la serie **01** de catalizadores monometálicos, es importante mencionar que la selectividad más alta hacia geraniol y nerol para cualquier

conversión de citral se encontró para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**; de lo anterior es posible inferir que la aportación a la selectividad a la hidrogenación del grupo carbonilo está relacionada directamente con las propiedades ácidas del soporte implicado con un 10% de ZrO<sub>2</sub>. Comparando este comportamiento con el catalizador soportado sobre el sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) se observa que este último exhibe a su vez selectividades ligeramente por debajo que las reportadas para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**. Lo anterior sugiere el hecho de que la presencia de los cationes Zr<sup>4+</sup> y Ti<sup>4+</sup> en proporciones molares aproximadas conduce a un comportamiento equiparable para la distribución de productos a conversiones bajas de citral sin la presencia de isopulegol producto de la ciclización de citronelal a consecuencia de los sitios ácidos de Lewis presentes en el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**, sin embargo la conversión final de citral para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** es superior para un menor tiempo de reacción perfilándolo como el catalizador monometálico más selectivo a la producción de geraniol y nerol.

Además la menor conversión de citral para el material **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** puede estar relacionado con una disminución de la cantidad de sitios hidrogenantes presentes de acuerdo al tamaño de cúmulos metálicos evaluados por HRTEM y permitiendo a su vez tanto la hidrogenación como la isomerización de citronelal generando citronelol e isopulegol respectivamente. Sin embargo, es importante evidenciar que las diferencias en tamaño de partícula registradas por HRTEM no son responsables de la selectividad hacia la producción de alcoholes insaturados recordando que la hidrogenación de citral es una reacción insensible a la estructura, por lo que este comportamiento de la distribución de productos de hidrogenación es el resultado de la naturaleza química del material que responde a la presencia del 10% en peso de óxido de circonio en la matriz principal de SiO<sub>2</sub> en el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%). Efectos del tipo de soporte sobre la estabilidad y dispersión de la fase metálica activa han sido reportados por Maeki-Arvela y col. (2005) para catalizadores bimetálicos soportados en óxidos reducibles como lo son el TiO<sub>2</sub> y el ZrO<sub>2</sub>.

De acuerdo a lo resultados anteriores se vuelve imperativo evaluar las propiedades acidez de los materiales para ponderar el aporte de cada uno de los fenómenos y

propiedades presentes en los catalizadores y así evaluar con la suficiente fortaleza la atribución de la selectividad de los catalizadores de la serie **01** que representan la promoción de la hidrogenación del grupo carbonilo por la presencia de sitios ácidos de Lewis en el soporte catalítico.

Las características ácidas tanto del óxido de silicio modificado con circonio como las de aquel modificado por titanio, muestran diferencias importantes como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, en el caso del catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** se observó un valor de selectividad del 11% hacia la producción de isopulegol, producto de la isomerización del citronelal, este hecho no es extraño al citar trabajos en los que se emplean catalizadores de Ni soportado en circonias fosfatadas para la producción de (-)-mentol (Trasarti y col. 2004), en la que un paso de importancia es la ciclización del citronelal hacia isopulegol, mientras que para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** no se produce en ningún caso dicho producto. La ciclización de la molécula de citronelal necesita un balance entre cantidad de sitios de tipo Bronsted y Lewis, así como un rango en cuanto a la fuerza de los mismos, por lo que aun cuando los óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95%-5%) exhiben acidez, dados los resultados de actividad catalítica puede sugerirse que no poseen ni la misma distribución ni fuerza.

De los resultados obtenidos para la serie **01** es posible establecer la siguiente tendencia con respecto a las magnitudes de los porcentajes de selectividad para los catalizadores monometálicos con 1% en peso de Pt: **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**  $\geq$  **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**  $>$  **Pt/SiO<sub>2</sub>01**. Y con respecto al consumo de citral (actividad catalítica) se observó la siguiente secuencia: **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01**  $>$  **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**  $>$  **Pt/SiO<sub>2</sub>01**.

**Efecto del método de impregnación sobre catalizadores monometálicos.** En el caso de catalizadores monometálicos es importante mencionar las diferencias encontradas con la modificación del solvente empleado en las soluciones de sal precursora de la fase activa metálica (Pt). Los catalizadores de las series **01** y **02** fueron sintetizados a partir de los mismos soportes (**5.** SiO<sub>2</sub>, **6.** SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y **11.** SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) considerando un molido fino previo a la impregnación. Los resultados con respecto al efecto del tipo de soporte en la

distribución de productos de hidrogenación fue discutida en la sección anterior, sin embargo los resultados empleando acetona mostraron una alta actividad que produjo la hidrogenación sucesiva de las moléculas generadas (citronelal, geraniol, nerol y citronelol) hasta obtener el alcohol saturado en el caso de **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02** y citronelol para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02**. En primera instancia fue reportado un incremento en el diámetro de poro para los catalizadores de la serie **02** con respecto a lo registrado para **01**. En este sentido el aporte al incremento del poder hidrogenante de los catalizadores impregnados con acetona sugieren una diferencia en la interacción lograda entre el platino y los soportes catalíticos siendo este fenómeno el gobernante en el comportamiento de la distribución de productos dejando de lado las propiedades ácidas de los soportes, destacando que toda la cantidad de geraniol y nerol fue hidrogenado a citronelol para ambos materiales; analizando la distribución de productos de hidrogenación en los primeros 10 minutos de reacción se observó que para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** se tiene una  $S_{\text{Geraniol} + \text{Nerol}} = 46\%$ ,  $S_{\text{Citronelal}} = 24\%$  y  $S_{\text{Citronelol}} = 30\%$ , este último es únicamente el producido por hidrogenación de citronelal, a tiempos mayores de reacción el geraniol y nerol producidos son hidrogenados a citronelol; los resultados anteriores revelan la aportación del soporte presente en este sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%), sin embargo el poder hidrogenante del platino por efecto de la acetona fue predominante. En congruencia con este comportamiento se detectó que para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02** para el mismo tiempo de reacción (10 minutos) los productos obtenidos fueron:  $S_{\text{Geraniol} + \text{Nerol}} = 15\%$ ,  $S_{\text{Citronelal}} = 39\%$ ,  $S_{\text{Citronelol}} = 41\%$  y  $S_{3,7 \text{ dimetil, 1-octanol}} = 5\%$  lo que evidencia que la cantidad de TiO<sub>2</sub> presente con respecto a ZrO<sub>2</sub> tiene por consecuencia una menor selectividad hacia geraniol y nerol y la actividad catalítica hacia hidrogenación es mayor que lo obtenido para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** produciéndose el alcohol totalmente saturado (3,7-dimetil,1-octanol). En este sentido se debe considerar someter a los catalizadores de la serie **02** a caracterización por HRTEM con la finalidad de evidenciar alguna diferencia en el tamaño de partícula metálica que sea la responsable de la disponibilidad de sitios hidrogenantes para el sistema **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02**.

Evaluándose a la par los efectos de variación de solvente de impregnación (acetona) y la anulación del movimiento mecánico de los geles obtenidos para los soportes y por lo tanto propiedades texturales diferentes y un tamaño polvo de mayor magnitud

(catalizadores de la serie **03**) se detectó que la interacción lograda entre platino-soporte generada por el empleo de acetona se contrarresta con el tamaño de polvo, siendo el tamaño de diámetro de poro menos trascendente sobre la distribución de productos y actividad catalítica. La tendencia en distribución de productos para los catalizadores **Pt/SiO<sub>2</sub>01** con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub>03**, **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** con relación a **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03** y **Pt/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** con **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**, son las mismas. Sin embargo la dispersión de la fase activa obtenida como resultado de la diferencia en el solvente empleado para la impregnación de Pt provoca un incremento de la conversión de citral para el material **Pt/SiO<sub>2</sub>03** (de 36% a 75%) y en menor medida **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**; en este último la función catalítica dominante al interaccionar con la molécula de citronelal es la hidrogenante debido a no registrarse producción de isopulegol, lo que conduce a definir la importancia del protocolo de secado de los geles posteriores a la etapa de condensación, y el emplear agua desionizada o acetona para soportar el Pt.

**Efecto de la adición de Ge como promotor de selectividad.** El efecto alcanzado por la adición de promotores a la fase metálica hacia la selectividad de la hidrogenación del grupo carbonilo en aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados ha recibido una variedad de explicaciones posibles, por ejemplo, Pónec (1997) menciona un efecto en cuanto a la morfología alcanzada con la adhesión de las partículas del promotor al Pt y sugiere que las especies que confieren este efecto sobre la distribución final de productos son especies del promotor en algún estado de oxidación. Sin embargo el resultado de la adición de promotores también se encuentra íntimamente relacionado con el soporte empleado, ya que como lo menciona Maeki-Arvela y col. (2005) el soporte es capaz de dispersar y estabilizar el metal activo.

El efecto causado por la adición de germanio a los catalizadores debe considerarse analizarse recordando que la impregnación de Ge y Pt se hace en un solo paso preparando soluciones de acetona (coimpregnación) y empleando el método de impregnación húmeda incipiente, por lo que existe una íntima interacción entre ambos metales. Para los materiales en los que se adicionó una cantidad de germanio para obtener una relación equimolar con respecto al Pt ( $Pt/Ge = 1.0$ ), se observó que la presencia de especies de germanio (lo que debe definirse con una caracterización de los catalizadores más profunda) para los

materiales **PtGe/SiO<sub>2</sub>01** y **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** condujo a un fenómeno de desactivación que se vio reflejado en el consumo de citral y velocidades de reacción determinadas, obteniéndose una conversión de 8% en 210 minutos y 22% en 280 minutos (Tabla 3.5), respectivamente. Para el caso del catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** se observó una menor caída de la actividad catalítica (del 20% con respecto a **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**) a razón de la presencia de germanio. Lo anterior esta posiblemente relacionado con el tamaño de partícula metálica resultante de la interacción de platino con el soporte SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) evidenciado por HRTEM para el catalizador **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01**, aclarando que es necesario caracterizar los catalizadores con presencia de germanio para definir la razón por la cual la actividad catalítica no cae tan drásticamente para este sistema de materiales. Lafaye y col. (2004) reportaron el mismo comportamiento de la adición de Ge en catalizadores de Rh-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>; concluyendo que un aumento en la cantidad de Ge adicionado disminuye la actividad catalítica en la hidrogenación de citral, mientras que la selectividad hacia geraniol y nerol se ve favorecida.

Al analizar los resultados para el sistema **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** se observa que la adición de germanio en una proporción Pt/Ge = 1.0 favoreció considerablemente el porcentaje de selectividad hacia geraniol y nerol alcanzando un valor de 88% y una conversión de 81% después de 522 minutos de reacción, sin la formación de isopulegol reportada en los materiales monometálicos. Como se mencionó anteriormente la acción de un promotor de selectividad está relacionada íntimamente con el entorno (soporte catalítico) en el que es soportado. Con respecto a la adición de germanio en una proporción equimolar al 1% en peso de Pt la tendencia establecida para la producción de las moléculas deseadas es: **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** > **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** > **PtGe/SiO<sub>2</sub>01**. Guardándose la misma secuencia para las magnitudes de conversión de citral. La promoción de selectividad existente para **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** y **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** hacia la hidrogenación del grupo carbonilo es la respuesta de la interacción de la molécula de citral con los sitios ácidos de Lewis presentes tanto en los óxidos mixtos en suma con los generados por polarización electrónica entre Pt y Ge, acompañada de la disminución del poder hidrogenante por el efecto de decoración de platino.



Además de ser importante la adición de un promotor de selectividad a la fase metálica, es de alta relevancia la cantidad de germanio incorporada. En esta dirección según los resultados encontrados por Barrales, (2006) se determinó una tendencia específica dependiente de la cantidad de estaño adicionada hacia el aumento en la producción de geraniol y nerol en catalizadores soportados sobre sílice comercial, reportando como relación óptima la de  $Pt/Sn = 1.0$ . Al disminuir la cantidad de germanio adicionada a los catalizadores para cumplir la relación molar de  $Pt/Ge = 2.5$ , se encontró un menor decremento de la actividad tanto en el caso del catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>02** como para **PtGe/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>02** y la distribución de productos se mantuvo casi idéntica a lo evaluado para una relación molar de  $Pt/Ge = 1.0$ . Se encontraron mayores porcentajes de conversión para todos los casos con una relación molar de  $Pt/Ge = 2.5$ . La aportación de la presencia de germanio a la selectividad de la hidrogenación del grupo carbonilo es observada de forma clara para los catalizadores soportados sobre óxido de silicio puro (**PtGe/SiO<sub>2</sub>01** y **PtGe/SiO<sub>2</sub>02**). El rendimiento hacia la producción de geraniol y nerol calculado con la velocidades iniciales de reacción evidencia para la mayor cantidad de Ge ( $Pt/Ge = 1.0$ ) exhibe un incremento de este parámetro de 17% y en el caso del catalizador **PtGe/SiO<sub>2</sub>02** solo de un 7%. Lo que evidencia que el efecto sobre la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo sólo es ligeramente trascendente para el material soportado sobre SiO<sub>2</sub> considerando el decremento en la actividad catalítica.

En cuanto a los resultados para el sistema **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02** se observó la formación de isopulegol, lo anterior puede tener relación con la actividad catalítica exhibida por este material que resultó ser de mayor magnitud que la reportada para **Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>03**, sin embargo en este último no se detectó la formación del producto de ciclización del citronelal posiblemente por la existencia de sitios ácidos de Lewis provocados por la presencia de Ge en **PtGe/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>02**. Además la formación de geraniol y nerol se ve disminuida en el sistema con una relación molar  $Pt/Ge = 2.5$ , lo anterior sugiere una mayor disponibilidad de sitios hidrogenantes presentes de tal manera que la existe aproximadamente un 50% de hidrogenación del doble enlace conjugado generando en primera instancia citronelal para posteriormente obtener ya se citronelol o

isopulegol. Es importante mencionar que una de las características importantes son las velocidades con las que son generadas cada uno de los productos de hidrogenación, lo que también está relacionado con el poder hidrogenante de los catalizadores empleados, en donde puede plantearse la posibilidad de reducir la cantidad de Pt soportado en los óxidos mixtos con la posibilidad de un aumento en la producción de los alcoholes insaturados, lo que es necesario constatar a través de la caracterización de los catalizadores por HRTEM. La secuencia con respecto a la actividad catalítica de los materiales con una relación molar Pt/Ge = 2.5 puede establecerse de la siguiente manera en base a los resultados encontrados para la hidrogenación de citral:  $\text{PtGe/SiO}_2\text{-ZrO}_2 \geq \text{PtGe/SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{PtGe/SiO}_2$ , mientras que con la producción de geraniol y nerol guardó la siguiente tendencia:  $\text{PtGe/SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{PtGe/SiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{PtGe/SiO}_2$ . Estableciendo que la adición de germanio solo puede considerarse beneficiosa en el caso de emplear como soporte catalítico el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%); lo anterior permite evidenciar que si bien la presencia de germanio provoca un incremento en la formación de alcoholes insaturados vía la polarización de la densidad electrónica de la fase metálica como ha sido reportado por Ponéc (1997) y Yu y col. (1999, Figura 4.2), la presencia de sitios ácidos de Lewis en el soporte de los catalizadores sigue mostrando resultados definitivos de promoción de selectividad en la hidrogenación del C=O.

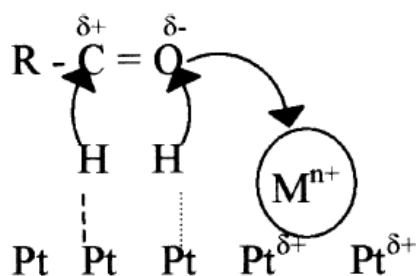


Figura 4.2. Mecanismo de modificación de Pt metálico por la presencia de cationes, Yu y col. (1999).

En el caso de los catalizadores soportados sobre los sistemas  $\text{SiO}_2$  (100%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95-5%) puede argumentarse que el incremento de la cantidad de germanio adicionada incrementa la selectividad hacia el doble enlace C=O en detrimento de la actividad catalítica. Lo anterior ha sido reportado en varias investigaciones para la adición

de promotores del tipo Ge, vinculado directamente con el fenómeno de decoración de platino.

**Efecto de la adición de Sn como promotor de selectividad.** Como se ha mencionado en investigaciones anteriores la adición de Sn favorece la producción de alcoholes insaturados en la hidrogenación selectiva de citral, sin embargo dependiendo del sistema involucrado (soporte catalítico) el valor óptimo de la cantidad de Sn que genera ventajas sobre catalizadores monometálicos puede variar de un sistema a otro. Vilella y col. (2007) investigaron catalizadores bimetálicos de PtSn/SiO<sub>2</sub> con una amplia relación atómica de Sn/Pt preparados por métodos organometálicos usando reacciones de superficie controlada, y observaron que la carga más alta de Pt y la relación atómica más baja de Sn/Pt son las que conducen a obtener las más altas selectividades hacia alcoholes insaturados. Empleando una relación molar de Pt/Sn = 1.0 impregnado sobre cada uno de los sistemas estudiados en el presente trabajo de investigación se observó un alto efecto contaminante de los sitios activos para la hidrogenación de la molécula de citral, debido a que las conversiones de citral fueron menores al 10 % en todos los casos. Sin embargo para el catalizador **PtSn/SiO<sub>2</sub>01** se encontró el más alto porcentaje hacia la producción de geraniol y nerol (71%) sin dejar de lado que se obtuvo un porcentaje de conversión de citral de apenas 2% para un tiempo de reacción de 220 minutos, traducido en un rendimiento del 64% hacia la producción de los alcoholes.

A diferencia de lo encontrado al adicionar germanio al sistema soportado sobre SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%), la presencia de Sn en relación equimolar al 1% en peso de Pt redujo considerablemente la conversión de citral, sin embargo fue el sistema menos afectado, esta cantidad de Sn eliminó la posibilidad de formación de isopulegol debido a que los únicos productos de hidrogenación fueron los alcoholes insaturados: geraniol y nerol. La tendencia encontrada con respecto a la selectividad de alcoholes insaturados fue la siguiente: **PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** ≥ **PtSn/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** > **PtSn/SiO<sub>2</sub>01**, y el consumo de citral (actividad catalítica) estableció la secuencia: **PtSn/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>01** > **PtSn/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>01** > **PtSn/SiO<sub>2</sub>01**. En contraste con los resultados encontrados por varios autores acerca del incremento de las propiedades selectivas hacia alcoholes insaturados

---

proporcionada por la adición de Sn, queda claro que en la relación molar Pt/Sn = 1.0, considerando materiales con 1% en peso de Pt, soportados en los sistemas estudiados, provoca la desactivación de los sitios activos para efectuar la hidrogenación de citral, lo que sugiere que no es conveniente la interacción del Sn con Pt en el caso específico de esta carga y los soportes sintetizados, aunado a las condiciones de reacción a las que se efectúa la hidrogenación selectiva. Lo anterior revela la necesidad de optimizar la cantidad de promotores adicionados a la fase activa con la finalidad de obtener catalizadores más activos.

De manera sistemática la adición de promotores del tipo Sn y Ge ha sido también investigada por Vilella y col. (2008), en catalizadores de Pt soportados sobre carbón granular; estos autores en armonía con los resultados arrojados por el presente trabajo desarrollado observaron que los materiales con presencia de Ge fueron menos selectivos hacia la formación de alcoholes insaturados y que la adición de este tipo de promotores se ve acompañada de una disminución en la actividad catalítica, atribuyendo este fenómeno a la formación de una aleación metálica entre Pt y Ge.



Casa abierta al tiempo

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

La implementación de un proceso solvotérmico (a presión autógena y 120°C) de los geles obtenidos por el método sol-gel a través de una etapa ácida de los sistemas: SiO<sub>2</sub> (100%), SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95%-5%) no representa una ventaja en la promoción de sólidos mesoporosos.

La metodología sol-gel ácido-base propuesta para la síntesis de óxidos metálicos permite la obtención de geles precursores de sólidos con tamaños de poro en el rango de mesoporos y bajas proporciones de área microporosa. El aprovechamiento de tales propiedades texturales depende a su vez de los procedimientos de secado de los geles, encontrándose que para condiciones de secado a temperatura ambiente el movimiento mecánico provee xerogeles calcinados de mayor diámetro de poro que aquellos en los que se omite, sin la necesidad de implicar un gasto energético como lo es a través del secado solvotérmico (a presión autógena a 120°C).

Las interacción lograda entre los cationes metálicos en respuesta a las metodologías de síntesis de los sistemas SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) permitió la formación de sitios activos que promueven la selectividad hacia la producción de alcoholes insaturados en la hidrogenación de citral en catalizadores monometálicos con 1% en peso de Pt.

Las distribución de sitios activos en el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) dio lugar a la reacción de ciclicización de la molécula de citronelal para dar isopulegol, lo que confirma la presencia de sitios ácidos de Lewis por interacción entre los cationes metálicos que conforman este óxido mixto.

La disminución del diámetro de poro de los catalizadores monometálicos (1% en peso de Pt) por la variación de las condiciones de secado de geles para los soportes, no dio lugar a un cambio en la distribución de productos de hidrogenación de citral, por lo que materiales en el límite entre sólidos microporosos y mesoporosos pueden ser aplicados a este sistema de reacción sin problemas de transferencia de masa.

El tamaño de partícula metálica (Pt) en catalizadores monometálicos se ve afectado por las propiedades del catión metálico (Zr o Ti) que es adicionado a la matriz principal de SiO<sub>2</sub> para la formación de óxidos mixtos, encontrándose un valor de 10.5 nm para catalizadores 1% en peso de Pt soportado en el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y de 2.5 nm para los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub> (100%) y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%).

El solvente empleado en la impregnación de la fase activa en catalizadores monometálicos tiene un efecto importante sobre la actividad catalítica en la hidrogenación de citral, siendo más activos aquellos materiales impregnados con soluciones de acetona que aquellos que involucran agua desionizada.

La adición de promotores de selectividad del tipo Ge y Sn a catalizadores con una carga de 1% en peso de Pt promueven la producción de alcoholes insaturados en la hidrogenación de citral de los sistemas SiO<sub>2</sub> (100%), SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%).

La actividad catalítica de los catalizadores monometálicos con 1% en peso de Pt se ve disminuida para materiales soportados en los sistemas SiO<sub>2</sub> (100%) y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (95-5%) por la presencia de Ge y Sn a través de un proceso de decoración del platino metálico reduciendo la disponibilidad de sitios hidrogenantes.

En catalizadores de Pt (1% en peso) soportados en SiO<sub>2</sub> (100%) existe un incremento de selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo por adición de promotores del tipo Ge ó Sn por efecto de la polarización de la densidad electrónica entre

ambos metales; el efecto promotor se incrementa con el aumento en la carga de Ge, mientras que la actividad catalítica disminuye. La presencia de Sn en relación molar Pt/Sn = 1.0 tiene un mayor impacto sobre la distribución de productos, formándose un 71% de alcoholes insaturados.

La adición de Sn a catalizadores 1% en peso de Pt soportados en el sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) en una relación molar Pt/Sn = 1.0 generó como únicos productos de hidrogenación de citral la mezcla de alcoholes insaturados (geraniol y nerol) disminuyendo la actividad catalítica en un 97% con respecto al catalizador monometálico.

Las propiedades del sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10%) y la adición de Ge resultó en el mejor desempeño catalítico (conversión de citral del 81%) y producción de alcoholes insaturados (88%) para la relación molar Pt/Ge = 1.0.





Casa abierta al tiempo

# TRABAJO A FUTURO

## TRABAJO A FUTURO

Caracterizar los catalizadores obtenidos en el presente trabajo de investigación con técnicas enfocadas a obtener información de los sitios ácidos que orientan la adsorción de la molécula de citral (IR de piridina, termodesorción de amoníaco a temperatura programa).

Caracterizar los catalizadores monometálicos y bimetálicos por quimisorción de hidrógeno y reducción a temperatura programada (TPR) para evaluar la contribución de la presencia de Ge y Sn en la disminución de la actividad catalítica.

Optimizar las condiciones de reacción de hidrogenación de citral empleando catalizadores monometálicos de Pt soportados en los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%), lo anterior con la finalidad de reducir la magnitud de la presión suministrada de hidrógeno y evitar el costo de la adición de más componentes presentes en los materiales catalíticos.

Disminuir la carga de platino metálico en catalizadores monometálicos soportados sobre los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (95%-5%) y efectuar su evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de citral.

Evaluar el efecto de la variación de cantidad adicionada de Ge para catalizadores de platino soportados en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%).



Casa abierta al tiempo

# NOMENCLATURA

## NOMENCLATURA

<b>ACP</b>	=	Ácido cloroplatínico
<b>A<sub>s</sub></b>	=	Área superficial [m <sup>2</sup> /g]
<b>atm</b>	=	Atmósferas
<b>BET</b>	=	Brunauer, Emmett y Teller
<b>CAL</b>	=	Citronelal
<b>C<sub>i</sub></b>	=	Concentración de la especie <i>i</i>
<b>C<sub>M</sub></b>	=	Criterio de Mears
<b>COL</b>	=	Citronelol
<b>C<sub>WP</sub></b>	=	Criterio de Weisz-Prater
<b>DHCAL</b>	=	Dihidrocitronelal
<b>DMOCTOL</b>	=	3,7-dimetil-octanol
<b>D<sub>p</sub></b>	=	Diámetro de poro [Å]
<b>DTA</b>	=	Análisis térmico diferencial
<b>E<sub>a</sub></b>	=	Energía de activación
<b>EDS</b>	=	Espectroscopia de energía dispersiva
<b>GOL</b>	=	Geraniol
<b>H<sub>2</sub></b>	=	Hidrógeno
<b>HRTEM</b>	=	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
<b>HTR</b>	=	Reducción a alta temperatura
<b>ISO</b>	=	Isopulegol
<b>LTR</b>	=	Reducción a baja temperatura
<b>M</b>	=	Concentración molar o Molaridad
<b>M</b>	=	Catión metálico presente en la molécula de alcóxido precursor
<b>MOH</b>	=	Número de coordinación del catión M
<b>MTOL</b>	=	Mentol
<b>nm</b>	=	Nanometros
<b>N<sub>2</sub></b>	=	Nitrógeno

---

<b><i>NOL</i></b>	= Nerol
<b><i>Org</i></b>	= Compuesto orgánico
<b><i>P</i></b>	= Presión total
<b><i>P<sub>0</sub></i></b>	= Presión parcial
<b><i>P/P<sub>0</sub></i></b>	= Presión relativa
<b><i>Re<sub>dp</sub></i></b>	= Número de Reynolds referido al diámetro de partícula
<b><i>rpm</i></b>	= Revoluciones por minuto
<b><i>s</i></b>	= Segundos
<b><i>S</i></b>	= Superficie
<b><i>Sc</i></b>	= Número de Schmid
<b><i>Sh</i></b>	= Número de Sherwood
<b><i>S<sub>i</sub></i></b>	= Selectividad de la especie <i>i</i>
<b><i>S<sub>N</sub></i></b>	= Substitución nucleofílica
<b><i>S<sub>M</sub></i></b>	= Área metálica del catalizador (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
<b><i>SMSI</i></b>	= Interacción metal-soporte fuerte
<b><i>TEOS</i></b>	= Tetraetóxido de silicio, [Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]
<b><i>TGA</i></b>	= Análisis termogravimétrico
<b><i>UA</i></b>	= Alcoholes insaturados
<b><i>x<sub>C</sub></i></b>	= Conversión de citral
<b><i>α</i></b>	= Relación molar <sup>solvente</sup> /alcóxido
<b><i>β</i></b>	= Relación molar <sup>agua</sup> /alcóxido
<b><i>γ</i></b>	= Relación molar <sup>ácido</sup> /alcóxido
<b><i>δ</i></b>	= Relación molar <sup>base</sup> /alcóxido
<b><i>Å</i></b>	= Angstrom



Casa abierta al tiempo

# BIBLIOGRAFÍA

## Bibliografía

Arai, M., Obata, A., Usui, K., Shirai, M. y Nishiyama, Y. (1996). Activity for liquid-phase hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes of supported platinum catalysts prepared through low-temperature reduction. *Appl. Catal. A*. 146(2), 381-389.

Anderson, J.R. (1975). Structure of metallic catalysts. Academic Press, Londres.164-176.

Aramendia, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, A. y Urbano, F. J. (1997). Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported palladium. *J. of Catal.* 172(1), 46-54.

Barrales Cortés, C. A. (2007). Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Estudio de la hidrogenación de citral con catalizadores de Pt y PtSn soportados. *UAM-Iztapalapa*, México.

Brinker, C. J. Y Scherer, G. W. (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, San Diego, California. 22-30; 42-52; 108-112; 130-136; 145-150; 226-227 y 515-526.

Campelo, J. M., Garcia, A., Luna, D. y Marinas, J. M. (1988). so/Rh/AlPO<sub>4</sub> Catalysts: IX. Liquid-phase hydrogenation and isomerization of  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohols. *J. Catal.* 113(1), 172-184.

Chen, W. y Viljoen, A. M.(2010). Geraniol - A review of a commercially important fragrance material. *South African Journal of Botany*. 76(4), 643-651.

Chen, Y. Z., Wei, S. W. y Wu, K. J. (1993). Effect of promoter on selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over cobalt borides. *Appl. Catal. A: General*. 99(2), 85-96.

Chuvylkin, N. D., Pak, A. M., Plekhanov, Yu. V. y Kazanskii, V. B. (1986). Effect of electronic structure of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds on their hydrogenation on metallic catalysts. *Kinet. Katal*, 27(1), 81-6. Citado por Gallezot y col. (1998).

Coq, B., Kumbhar, P. S., Moreau, C., Moreau, P. y Figueras, F. (1994). Zirconia-supported monometallic Ru and bimetallic Ru-Sn, Ru-Fe catalysts: role of metal support interaction in the hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Phys. Chem.* 98(40), 10180-10188.

Cordier, G., Colleuille, Y., y Fouilloux, P. (1984) in: B. Imelik et al. (Eds.), *Catalyse par les Métaux*, Editions du CNRS, Paris, 349. Citado por Gallezot y col. (1998).

Coupe, J. N.; Jordao, E.; Fraga, M. A. and Mendes, M. J. (2000) A comparative study of SiO<sub>2</sub> supported Rh-Sn catalysts prepared by different methods in the hydrogenation of citral. *Appl. Catal. A: General*. 199(1), 45-51.

De Jesus, J. C. y Zaera, F. (1999). Adsorption and thermal chemistry of acrolein and crotonaldehyde on Pt(111) surfaces. *Surface Science*. 430(1-3), 99-115.

Delannay, F. (1984). Characterization of heterogeneous catalysts. Marcel Dekker, INC, New York. 310-325; 330-335; 352-354; 367-370 y 391-394.

Delbecq, F. y Sautet, P. (1995). Competitive C=C and C=O adsorption of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: A theoretical approach. *J. Catal.* 152(2), 217-236.

Didillon, B., Candy, J.P., Le Peletier, F., Ferretti, O.A. y Basset, J.M. (1993). Surface organometallic chemistry on metals; selective hydrogenation of citral on silica supported rhodium modified by tetrabutylgermanium, -tin and -lead. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 78 (Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III), 147-54. Citado por Gallezot y col. (1998).



Didillon, B., Candy, J. P., El Mansour, A., Houtmann, C. y Basset, J. M. (1992). The impact of surface organometallic chemistry in heterogeneous catalysis: a new class of highly chemoselective hydrogenation catalysts,  $\text{RhSn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2/\text{SiO}_2$ . *Journal of Molecular Catalysis*. 74(1-3), 43-9. Citado por Gallezot y col. (1998).

Dzisko, V.A. (1964). Catalytic and acid properties of binary oxide catalysts based on silica. *Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam*. 1, 422-431.

Ekou, T., Vicente, A., Lafaye, G., Especel, C. and Marecot, P. (2006). Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on  $\text{TiO}_2$  for citral hydrogenation: II. Catalytic properties. *Appl. Catal. A: General*. 314(1) 73-80.

Fogler, H. S. (2001) Elementos de Ingeniería de las reacciones Químicas. Tercera Edición. Prentice Hall. 755-761.

Fouilloux, P. (1988). Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, and G. Perot, eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam. 41, 123. Citado por Gallezot y col. (1998).

Gallezot, P. y Richard, D. (1998) Selective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes. *Catal. Rev. – Sci. and Eng.* 40(1-2), 81-126.

Gallezot, P. y Richard, D. (1994). Chemoselective hydrogenation on unsaturated carbonyl compounds. *Erdöl und Kohle, Erdgas*. 47(7-8), 283-286.

Galvagno, S., Capannelli, G., Neri, G., Donato, A. y Pietropaolo, R. (1991). Hydrogenation of cinnamaldehyde over ruthenium/carbon catalysts: effect of ruthenium particle size. *Journal of Molecular Catalysis*. 64(2), 237-46. Citado por Gallezot y col. (1998).

Galvagno, S., Poltarzewski, Z., Donato, A., Neri, G. y Pietropaolo, R. (1986). Selective hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes to give unsaturated alcohols over platinum-germanium catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 23, 1729-1731.

Kluson, P. y Cerveny, L. (1995) Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A*. 128(1), 13-31.

Kaspar, J., Graziani, M., Escobar, G., y Trovaralli, A. (1992). Chemoselective catalysts. *J. Mol. Catal.* 72, 243-251.

Lafaye, G., Ekou, T., Micheaud-Especel, C., Montassier, C. y Marecot, P. (2004) Citral hydrogenation over alumina supported Rh-Ge catalysts: Effects of the reduction temperature. *Appl. Catal. A: General*. 257(1), 107-117.

Maeki-Arvela, P., Hajek, J., Salmi, T. y Murzin, D. Yu. (2005). Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis, A: General*. 292(1), 1-49.

Malathi, R. y Viswanath, R. P. (2001) Citral hydrogenation on supported platinum catalysts. *Appl. Catal. A: General*. 208(1-2), 323-327.

Marinelli, T. B. L. W., Nabuurs, S. y Ponc, V. (1995) Activity and Selectivity in the Reactions of Substituted  $\alpha, \beta$ -Unsaturated Aldehydes. *J. Catal.* 151(2), 431-438.

Mercadante, L., Neri, G., Milone, C., Donato, A. y Galvagno, S. (1996) Hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Mol. Catal.* 105(3), 93-101.

Milone, C., Tropeano, M. L., Gulino, G., Neri, G., Ingoglia, R. y Galvagno, S. (2002) *Chemical Communications* (Cambridge, United Kingdom).(8), 868-869.

Milone, C. Gangemi, R. Ingoglia, G. Neri y S. Galvagno. (1999). Role of the support in the hydrogenation of citronellal on ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 184(1), 89-94.

Montoya de la Fuente, J. A. (1996). Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias, Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. UAM-Iztapalapa, México.

Mukherjee, S. y Vannice, M. A. (2006). Solvent effects in liquid-phase reactions. I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO<sub>2</sub> and evaluation of mass transfer effects. *Journal of Catalysis.* 243, 108-130.

Neri, G., Donato, A., Milone, C., Mercadante, L. y Visco, A. M. (1994). Selective hydrogenation of citral over Pt-Sn supported on activated carbon. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 60(1), 83-88.

Neurock, M. (2003). Perspectives on the first principles elucidation and the design of active sites. *J. Catal.* 216, 73-88.

Ponéc, V. (1997). On the role of promoters in hydrogenations on metals;  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones. *Appl. Catal. A: General.* 149(1), 27-48.

Ramírez-Rodríguez, J. F., Navarrete-Bolaños, J. L., Botello-Álvarez, J. E., Rico-Martínez, R. y Jiménez-Islas, H. (2005). Estrategia híbrida de estimación de parámetros en sistemas dinámicos vía mínimos cuadrados. *XXVI Encuentro Nacional AMIDIQ.* Acapulco, Guerrero México.

Richard, D., Ockelford, J., Giroir-Fendler, A. y Gallezot, P. (1989). Composition and catalytic properties in cinnamaldehyde hydrogenation of charcoal-supported platinum catalysts modified by iron(II) chloride. *Catalysis Letters.* 3(1), 53-8.

Rodríguez Avendano, R. G., De Los Reyes, J. A., Viveros, T. y Montoya De La Fuente, J. A. (2009). Synthesis and characterization of mesoporous materials: Silica-zirconia and silica-titania. *Catalysis Today*. 148(1-2), 12-18.

Rodríguez-Avendaño, R.G., de los Reyes-Heredia, J.A., Montoya, J.A. y Viveros-García, T. (2005). Effect of síntesis parameters on Sol-Gel silica modified by zirconia. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 33, 133-138.

Rodríguez, R.G. (2003). Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-circonia sintetizados por el método sol-gel. *UAM-Iztapalapa, México*.

Satterfield, C. N. (1991). Heterogeneous catalysis in industrial practice. McGraw-Hill, Estados Unidos de América. 131-146; 491-497.

Szollosi, G., Torok, B., Baranyi, L. y Bartok, M. (1998). Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over Pt/K-10 catalyst. *Journal of Catalysis*. 179(2), 619-623.

Silva, A. M, Santos, O. A. A., Mendes, M. J., Jordão, E. y Fraga, M. A. (2003) Hydride formation and stability on a Pd-SiO<sub>2</sub> thin-film model catalyst studied by TEM and SAED. *Appl. Catal. A: General*. 241(1), 155-165.

Singh, U. K. y Vannice, M. Albert. (2001a) Liquid-Phase Citral Hydrogenation over SiO<sub>2</sub>-Supported Group VIII Metals. *J. Catal.* 199(1), 73-84.

Singh, U. K. y M. Albert Vannice. (2001b) Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review. *Appl. Catal. A: General*. 213(1), 1-24.

Tanabé, K., Misono, M., Ono, Y. y Hattori, H. (1989). New solids acids and bases their catalytic properties. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 51. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. 1-3; 5-14 y 108-113.

Trasarti, A.F., Marchi, A. J. y Apesteguía, C. R. (2004). Highly selective síntesis of menthols from citral in a one-step process. *J. Catal.* 224(2), 484-488.

Utpal, K. S. y Vannice, M. A. (2001). Liquid-phase citral hydrogenation over SiO<sub>2</sub>-supported group VIII metals. *Journal of Catalysis*. 199(1), 73-84.

Vannice, M. A. (1998). The influence of MSI (metal-support interactions) on activity and selectivity in the hydrogenation of aldehydes and ketones. *Topics in Catalysis*. 4(3,4), 241-248.

Vannice, M. A. (1990). The use of metal-support interactions to selectively activate carbonyl bonds. *J. Mol. Catal.* 59(2), 165-177.

Vannice, M. A. y Sen, B. (1989). Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum. *J. Catal.* 115(1), 65-78.

Vilella, I.M., Borbáth, I., Margitfalvi, J.L., Lázár, K., de Miguel S.R. and Scelza, O.A. (2007). PtSn/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by controlled surface reactions for citral hydrogenation in liquid phase. *Appl. Catal. A: General*. 326(1), 37-47.

Voorhees, V. y Adams, R. (1922). The use of the oxides of platinum for the catalytic reduction of organic compounds. I. *J. Am. Chem. Soc.* 44, 6, 1397-1405.

Wachs, I. E. (1992). Characterization of catalytic materials, Editorial Butterworth-Heinemann, Estados Unidos de América. 17-23.

Yu, W., Liu, H., Liu, M. y Tao, Q. (1999). Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde to  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohol over polymer-stabilized platinum colloid and the promotion effect of metal cations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 138(2,3), 273-286.





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

*Acuse*

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00063

Matricula: 206380824

COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES EN LA HIDROGENACION DE CITRAL: EFECTO DE LA ADICION DE Sn y Ge A CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , Y  $SiO_2$ - $ZrO_2$

En México, D.F., se presentaron a las 18:00 horas del día 21 del mes de octubre del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JUAN MENDEZ VIVAR
- DR. IGNACIO RENE GALINDO ESQUIVEL
- DR. TOMAS VIVEROS GARCIA



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: VICTORIA EUGENIA TAMAYO GALVAN



*[Signature]*  
VICTORIA EUGENIA TAMAYO GALVAN  
ALUMNA

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

APROBAR

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

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES  
HEREDIA

PRESIDENTE

*[Signature]*  
DR. JUAN MENDEZ VIVAR

VOCAL

*[Signature]*  
DR. IGNACIO RENE GALINDO ESQUIVEL

SECRETARIO

*[Signature]*  
DR. TOMAS VIVEROS GARCIA