



INCAPE



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional de Litoral, para la obtención del grado académico de Doctora en Ingeniería Química en el campo de la Catálisis Heterogénea

Título de Tesis

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Por

Ing. Qca. Julieta P. Stassi

Director:

Ing. Osvaldo A. Scelza

Codirector:

Dr. Sergio R. de Miguel

Jurados de la Tesis:

Dra. Mónica L. Casella

Dr. Guillermo J. Siri

Dra. Mónica E. Quiroga

Dr. Juan C. Yori

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

*Para obrar,
el que da debe olvidar pronto
y el que recibe,
nunca...*

Séneca

*A Jazmín y Fausto, mi luz de todos los días;
a Nino, mi compañero siempre;
a Coca y Julio, mi apoyo incondicional;
a mis hermanos, mi gran tesoro;
a Ariel, por las buenas ideas...*

Agradecimientos

De forma especial, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores, Ing. Osvaldo Scelza y Dr. Sergio de Miguel, por haber guiado y acompañado mi trabajo durante todo este tiempo.

Quiero agradecer, además, a la Dra. Patricia Zgolicz, por sus consejos, por su constante aliento y apoyo en el desarrollo de mi trabajo; mi crecimiento no hubiese sido el mismo sin su acompañamiento.

A la Dra. Virginia Rodriguez y al Técnico Miguel Angel Torres por su apoyo durante el desarrollo del trabajo experimental. A mis compañeras de laboratorio por brindar un ambiente ameno donde trabajar todos los días.

A Natalia, mi amiga, por el cariño y el apoyo brindado día a día. A mis amigas del "lab": Anita, Amparo, Débora, Vanina, Viviana, Adriana, gracias por los buenos momentos compartidos.

A nivel institucional, quiero agradecer a todo el personal del INCAPE, al CONICET por las becas otorgadas para la realización de este trabajo de Tesis, a la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por haber brindado el marco académico para mi perfeccionamiento.

Julieta P. Stassi, marzo de 2014.

Resumen

En el presente trabajo de Tesis se realizó un estudio de dos materiales carbonosos no activados con diferentes formatos estructurales, granular y nanotubos, para ser utilizados como soportes de catalizadores mono y bimetálicos en la reacción de hidrogenación quimioselectiva de citral.

Como primera medida se caracterizaron los soportes a utilizar determinando el grado de impurezas presentes. Esto condujo a una purificación posterior la cual se llevo a cabo sólo en los nanotubos de carbón debido a un contenido importante de impurezas, sobre todo de Fe. Además se determinaron sus propiedades texturales y su química superficial. Se estudió el efecto que los tratamientos oxidativos, ya sea con ácidos débiles o ácidos fuertes, tenían sobre los distintos soportes en cuanto a las modificaciones en la química superficial de los mismos. Además se realizaron diferentes tratamientos térmicos sobre los soportes en pos de eliminar grupos funcionales. Se obtuvo así una gran variedad de soportes, teniendo en cuenta que se seleccionaron tres tratamientos oxidativos diferentes, y también por el tratamiento reductivo aplicado. Del análisis de las caracterizaciones de los soportes obtenidos se seleccionaron los de mejores características para preparar catalizadores monometálicos basados en Pt.

Los catalizadores monometálicos de Pt se obtuvieron a partir de los carbones (Vulcan y nanotubos) purificados, tratados térmicamente (en flujo de hidrógeno) y con varios ácidos, por el método de impregnación convencional del ácido hexacloroplatínico. Todos los catalizadores monometálicos preparados fueron aplicados en la reacción de hidrogenación quimioselectiva de citral. Se utilizó esta reacción para evaluar la performance catalítica de los catalizadores monometálicos soportados sobre los carbones tratados y sin tratar. Se buscó obtener mayoritariamente la vía de los alcoholes insaturados (geraniol y nerol), priorizando selectividad y actividad para seleccionar los catalizadores más adecuados. Todos los catalizadores fueron reducidos antes de llevar a cabo la reacción de hidrogenación de citral. Se obtuvieron resultados importantes, concernientes a las interacciones metal/soporte y al contenido de impurezas presente, más que nada en los nanotubos de

carbón. A raíz de estos ensayos se seleccionaron los tratamientos y etapas necesarias para la obtención de los mejores catalizadores monometálicos sobre ambos soportes. Se verificó que el carbón Vulcan no requería de ningún tratamiento previo para ser utilizado en el desarrollo de catalizadores bimetalicos. Para este soporte se verificó un pobre rendimiento catalítico de los catalizadores monometálicos preparados sobre el mismo. Por el contrario, se evidenció que los nanotubos de carbón requerían de una purificación previa para la obtención de catalizadores bimetalicos, debido a un alto contenido de Fe presente en el soporte original. A partir de los resultados de caracterización, se confirmó que la presencia de impurezas de Fe en el soporte daba como resultado un buen rendimiento catalítico de los catalizadores monometálicos preparados sobre este soporte.

Se prepararon catalizadores bimetalicos de PtFe, PtSn, PtGa y PtIn por impregnación sucesiva y coimpregnación, de los precursores metálicos correspondientes, sobre los soportes seleccionados: nanotubos de carbón purificados y carbón Vulcan granular original. Todos estos catalizadores fueron puestos a prueba en la reacción de citral. Se estudió además la influencia que tiene el tratamiento térmico con inerte realizado sobre la fase metálica formada, en cuanto a la performance catalítica. En general, los resultados obtenidos resultaron excelentes en cuanto a selectividad para todas las cuplas estudiadas, presentando diferencias en las interacciones metal-soporte y metal-promotor, lo cual hace interesante la comparación de las series catalíticas. En lo que se refiere a actividad, el rango de tiempos de reacción encontrado es muy amplio (desde 0,1 h hasta 20 h o más) para alcanzar una conversión total de citral. En todas las cuplas estudiadas se seleccionó la carga óptima, sobre la cual se realizó el tratamiento térmico con inerte. Se pudo observar que no en todos los casos estudiados este tratamiento resultaba necesario, y hasta resultó desfavorable en ciertos casos. Asimismo, en determinadas cuplas las mejoras en el rendimiento catalítico fueron importantes.

Los resultados permitieron comprobar que el Fe, presente originalmente en los nanotubos, promueve la fase metálica activa mayormente en su forma iónica, dando muy buenos resultados en cuanto a selectividad, pero al tratarse de actividad los resultados no fueron tan alentadores. Respecto del agregado de Sn, se evidenció la presencia de fases aleadas con el Pt, las que podrían llegar a formar parte de la fase activa que cataliza la reacción de citral, dando muy buenos resultados en el caso del catalizador tratado térmicamente con nitrógeno, tanto en selectividad como en actividad.

Al trabajar con Ga como promotor, los resultados fueron muy alentadores, ya que la actividad resultó notablemente más elevada que en los casos anteriores, logrando una muy buena selectividad hacia alcoholes insaturados. Para el caso del In, se obtuvieron excelentes resultados respecto a selectividad y actividad sin ser necesario implementar el tratamiento térmico sobre catalizador, logrando una conversión de citral total en un tiempo muy bajo y con una altísima selectividad a alcoholes insaturados (cercaos al 100 %). En estos catalizadores los efectos del promotor fueron diferentes. Por un lado, en la cupla de PtGa se postuló que la presencia de especies iónicas serían las responsables de la promoción de la fase activa, sin descartar un efecto de dilución o bloqueo favorable por parte de las especies reducidas de Ga presentes en un alto porcentaje. Por otro lado, en la cupla de PtIn el efecto promotor resultó ser similar al del Sn, encontrando grandes cantidades de In reducido sobre el catalizador, lo que condujo a pensar en la posibilidad de que fases aleadas promuevan la fase activa.

En una etapa posterior, se prepararon catalizadores bimetalicos utilizando las cargas óptimas encontradas para cada cupla metálica, por el método de deposición-reducción en fase líquida, a modo de realizar un estudio comparativo de los métodos de obtención de catalizadores. La ventaja que este método brindó fue la de suprimir la etapa posterior de reducción a alta temperatura, presente en todos los catalizadores impregnados. Además, se aplicó el tratamiento térmico en gas inerte que antes se había aplicado a los catalizadores preparados por impregnación convencional. En este sentido, cabe resaltar la performance catalítica del catalizador de PtSn preparado por este método y luego tratado térmicamente en inerte, ya que se vio una marcada diferencia en el rendimiento al compararlo con el catalizador de PtSn obtenido por reducción en fase líquida sin tratamiento posterior. La mejora en la selectividad resultó muy importante, mientras que la actividad bajó notablemente.

Índice

Agradecimientos.....	v
Resumen	vii
Índice	xi

Capítulo 1:

Características de los materiales carbonosos y su uso en hidrogenaciones selectivas	3
1.1. Introducción.....	3
1.2. Breve reseña de los materiales carbonosos a utilizar	3
1.3. Materiales carbonosos en catálisis heterogénea	10
1.3.1. Ventajas de utilizar materiales carbonos.....	11
1.3.2. Nuevos materiales carbonosos nanoestructurados y poco utilizados en catálisis.....	12
1.3.2.1. Propiedades electrónicas y estructurales.....	13
1.3.2.2. Propiedades texturales	14
1.3.2.3. Propiedades mecánicas	15
1.3.2.4. Propiedades térmicas de reactividad y conductividad.....	16
1.4. Catalizadores soportados sobre materiales carbonosos.....	16
1.4.1. Sobre la química superficial de los soportes carbonosos.....	17
1.4.2. Métodos de preparación de los catalizadores.....	20
1.4.2.1. Elección de los componentes del catalizador.....	22
1.5. Performance catalítica de catalizadores metálicos soportados en materiales carbonosos.....	23
1.5.1. Reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados	23
1.5.1.1. Hidrogenación selectiva de citral.....	24

1.5.1.2. Estado del arte	26
1.6. Objetivos del presente trabajo de Tesis.....	32
1.6.1. Objetivos generales.....	32
1.6.2. Objetivos específicos.....	33
1.7. Bibliografía.....	34

Capítulo 2:

Técnicas experimentales de caracterización y de evaluación catalítica.....	43
2.1. Sobre las técnicas a utilizar	43
2.2. Técnicas de caracterización utilizadas para los soportes.....	44
2.2.1. Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaños de poros	44
2.2.2. Análisis del contenido de impurezas.....	48
2.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido-Microanálisis de rayos X (SEM-EDX).....	48
2.2.2.2. Plasma de acoplamiento conductivo-Espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES).....	51
2.2.3. Determinación del punto isoeléctrico.....	52
2.2.4. Caracterización de la química superficial: desorción a temperatura programada	55
2.3. Técnicas de caracterización utilizadas para los catalizadores	57
2.3.1. Reducción a temperatura programada (TPR)	57
2.3.2. Determinación de la dispersión de la fase metálica: medidas de quimisorción de hidrógeno	59
2.3.3. Reacciones sondas de la fase metálica	63
2.3.3.1. Deshidrogenación de ciclohexano (CHD).....	64
2.3.3.2. Hidrogenación de benceno (BH)	66
2.3.3.3. Hidrogenólisis de ciclopentano (CPH).....	66
2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X (XPS)	68
2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	71

2.4. Técnica de evaluación catalítica: Reacción de hidrogenación de citral	73
2.5. Bibliografía	75

Capítulo 3:

Tratamiento de los soportes y preparación de catalizadores	83
3.1. Sobre los materiales carbonosos elegidos.....	83
3.2. Tratamientos oxidativos de los soportes.....	87
3.2.1. Purificación-Funcionalización con tratamientos sucesivos con soluciones acuosas de HCl, HNO ₃ y HF	88
3.2.2. Funcionalización con ácido nítrico.....	88
3.2.3. Funcionalización con ácido cítrico	89
3.3. Tratamiento reductivo de los soportes	90
3.4. Caracterización de los soportes originales y modificados.....	90
3.4.1. Análisis del contenido de impurezas	90
3.4.2. Determinación de las propiedades texturales y puntos isoelectrónicos.....	92
3.4.3. Caracterización de la química superficial de los soportes.....	99
3.4.3.1. Perfiles de TPD.....	99
3.4.3.2. Perfiles de XPS	101
3.5. Conclusiones acerca del estudio de los soportes	105
3.6. Sobre los métodos de preparación de los catalizadores.....	106
3.6.1. Método de impregnación convencional.....	111
3.6.1.1. Catalizadores monometálicos	111
3.6.1.2. Catalizadores bimetálicos	112
3.6.2. Método de impregnación con reducción en fase líquida: NaBH ₄	113
3.7. Conclusiones acerca de los métodos de preparación de los catalizadores.....	115
3.8. Bibliografía	116

Capítulo 4:

Reacción de hidrogenación de citral – Evaluación de catalizadores de Pt soportados sobre diferentes materiales carbonosos	123
4.1. Introducción	123
4.2. Preparación de los catalizadores monometálicos.....	124
4.2.1. Soportes utilizados	124
4.2.2. Obtención de los catalizadores monometálicos	126
4.3. Caracterización de los catalizadores monometálicos	126
4.3.1. Reacciones sondas de la fase metálica (CHD y CPH).....	126
4.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	129
4.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	137
4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	144
4.4. Evaluación catalítica: Hidrogenación de citral	149
4.5. Conclusiones acerca de los catalizadores monometálicos	164
4.6. Bibliografía	167

Capítulo 5:

Reacción de hidrogenación de citral – Evaluación de catalizadores bimetalicos soportados sobre diferentes materiales carbonosos	173
5.1. Introducción	173
5.2. Preparación de los catalizadores bimetalicos	176
5.2.1. Soportes utilizados	176
5.2.2. Obtención de los catalizadores bimetalicos.....	177
5.3. Catalizadores bimetalicos de PtFe y PtSn	178
5.3.1. Caracterización de los catalizadores bimetalicos de PtFe y PtSn.....	180
5.3.1.1. Reacciones sonda de la fase metálica (CHD y CPH) y quimisorción de hidrógeno	180
5.3.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	186

5.3.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	191
5.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	199
5.3.1.5. Discusión acerca de los resultados de caracterización para los catalizadores bimetálicos de PtFe y PtSn	200
5.3.2. Evaluación catalítica de catalizadores de PtFe y PtSn: Hidrogenación de citral	203
5.3.3. Conclusiones acerca de los catalizadores bimetálicos de PtFe y PtSn	220
5.4. Catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn	222
5.4.1. Caracterización de los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn	224
5.4.1.1. Reacciones sonda de la fase metálica (CHD y CPH) y quimisorción de hidrógeno	224
5.4.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	228
5.4.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	234
5.4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	240
5.4.1.5. Discusión acerca de los resultados de caracterización para los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn	241
5.4.2. Evaluación catalítica de catalizadores de PtGa y PtIn: Hidrogenación de citral	242
5.4.3. Conclusiones acerca de los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn	258
5.5. Conclusiones de los catalizadores bimetálicos	261
5.6. Bibliografía	265

Capítulo 6:

Reacción de hidrogenación de citral – Evaluación del método de preparación de catalizadores bimetálicos soportados sobre diferentes materiales carbonosos	273
6.1. Introducción	273
6.2. Preparación de los catalizadores bimetálicos	276
6.2.1. Soportes utilizados	276
6.2.2. Obtención de los catalizadores bimetálicos	276

6.3. Caracterización de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida.....	278
6.3.1. Reacciones sondas de la fase metálica (CHD y BH).....	278
6.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	282
6.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	285
6.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	291
6.3.5. Discusión acerca de los resultados de caracterización para los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida	293
6.4. Evaluación catalítica de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida: Hidrogenación de citral.....	293
6.5. Conclusiones de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida.....	302
6.6. Bibliografía.....	303

Capítulo 7:

Conclusiones y Trabajos Futuros	307
7.1. Conclusiones.....	307
7.1.1. Desarrollo de catalizadores monometálicos basados en Pt sobre diferentes materiales carbonosos funcionalizados y sin funcionalizar	307
7.1.2. Estudio del efecto de promoción de diferentes cuplas bimetálicas basadas en Pt soportadas sobre dos materiales carbonosos	308
7.1.3. Estudio comparativo de métodos de preparación para catalizadores seleccionados del estudio realizado en esta Tesis	310
7.2. Trabajos futuros	311

Capítulo 1:
Características de los materiales carbonosos
y su uso en hidrogenaciones selectivas

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 1:

Características de los materiales carbonosos y su uso en hidrogenaciones selectivas

1.1. Introducción

En este Capítulo se describen las características de los materiales carbonosos en general, enfatizando en aquellos que se han seleccionado como soportes para los catalizadores que se utilizan en la reacción de interés en esta Tesis. A continuación, se presenta una recopilación de la principal bibliografía que se refiere a hidrogenaciones selectivas que utilicen este tipo de materiales como soportes de manera de ofrecer una descripción del sistema estudiado. También, se destaca la importancia como producto de alto valor agregado de los productos de reacción deseados. Finalmente, se exponen los objetivos de esta Tesis en la búsqueda de aportar resultados novedosos en el área de la Química Fina.

1.2. Breve reseña de los materiales carbonosos a utilizar

El carbón es uno de los materiales que más abunda en la naturaleza. Es esencial para organismos vivos estando presente en moléculas orgánicas biológicas y aparece como elemento inorgánico en muchas morfologías. Hoy en día, el carbón se encuentra en nuestra vida cotidiana en varios compuestos inorgánicos, tales como grafito, diamante, hidrocarburos, fibras, hollín, aceites, moléculas complejas, etc. En las últimas décadas, el estudio de la ciencia y tecnología del carbón ha abierto su alcance debido al descubrimiento de estructuras de carbón determinadas, tales como los fullerenos (“nano-jaula” de carbón) y a la identificación de los nanotubos (láminas de grafeno enrolladas). Estas nanoestructuras poseen propiedades fisicoquímicas muy diferentes a otras estructuras de carbón, como las del tipo grafiticas o aquellas correspondientes a los carbones activados, las cuales podrían resultar útiles para una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas [1].

Existen varias formas alotrópicas del carbón, dependiendo de la hibridación de los enlaces que posea con los átomos que lo rodean. El carbón posee cuatro electrones en su capa de valencia, resultando en una configuración electrónica externa $2s^2, 2p^2$, por lo que los orbitales de valencia se hibridizan para dar orbitales, sp , sp^2 o sp^3 . El diamante y el grafito son considerados como las dos formas cristalinas naturales del carbón puro. En el primer caso, cuando el carbón con hibridación sp^3 forma una red tetraédrica, la misma da lugar a la formación del diamante. La red resultante es extremadamente rígida y es lo que le proporciona al diamante su dureza.

Por otro lado, el carbón con hibridación sp^2 está presente en el grafito (en un arreglo hexagonal) o los nanotubos de carbón (largos tubos huecos de carbón), dependiendo de las condiciones de formación de esos materiales. En el grafito cada átomo de carbono está conectado a otros tres, con un ángulo de enlace de 120° entre sí siempre en el mismo plano, mientras que en el plano restante se presenta un enlace débil entre capas. Se forma así una red hexagonal típica del grafito. El orbital p_z no hibridizado es el responsable de los enlaces débiles, tipo fuerzas de Van der Waals entre capas, siendo los electrones libres en este orbital los que le dan al grafito la propiedad de conductividad eléctrica [1].

Además, en la hibridación sp los carbonos tienen un arreglo lineal, dando lugar a los carbinos. Estos son cristales moleculares constituidos por columnas de átomos de carbono unidos alternativamente por enlaces simples y triples [2].

Algunos alótropos del carbón, como lo son el grafito y el diamante, se forman naturalmente, mientras que otros carbonos, como los nanotubos, fueron descubiertos hace más 20 años atrás, los que pueden formarse mediante ciertos procesos de síntesis [3,4].

El grafito pirolítico puro resulta ser un material extremadamente fuerte y resistente a la temperatura. Es por ello que este grafito se puede utilizar como moderador en reactores nucleares. El proceso de grafitización se lleva a cabo sobre estructuras de carbón irregulares, como es el caso del carbón amorfo, para producir un ordenamiento molecular. Esto puede llevarse a cabo a través de una serie de tratamientos artificiales o a través de un período muy largo de tiempo involucrando presión y temperatura como un proceso natural [5].

Como puede verse en la Figura 1.1, la estructura del grafito está compuesta por átomos de carbono acomodados en capas de grafeno, donde cada capa posee enlaces fuertes que mantienen los átomos juntos, pero los enlaces interplanares son tan débiles que pequeños

cambios en la estructura electrónica de los planos adyacentes hacen que la estructura se agrande e incorpore hétéroelementos y compuestos moleculares formando estructuras modificadas con áreas superficiales diferentes [6]. Además, es posible encontrar otros tipos de carbones con capas de grafeno curvas donde las capas no se encuentran en el mismo plano. Este sería el caso del carbón Vulcan, un negro de carbón de bajo costo de producción. Cabe destacar que este último no resulta ser un material carbonoso bien definido ya que sus partículas no se encuentran monodispersas [7].

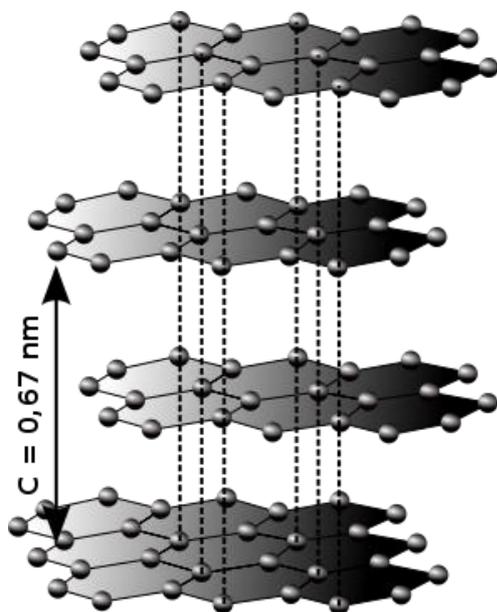


Figura 1.1. Estructura del grafito, c: distancia entre capas de grafeno.

Para aplicaciones catalíticas es posible encontrar grafitos de alta área superficial, que permiten una alta dispersión de la fase metálica activa. Este es el caso del carbón activado, el cual es una forma “cruda” de grafito, ya que posee una estructura desordenada, la cual es altamente porosa, con un amplio rango de tamaño de poros. Esta estructura es la que le otorga al carbón un área superficial muy elevada, generalmente mayor a los $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Es por esto que el carbón activado posee las fuerzas de adsorción más fuertes conocidas [8].

Dentro de los materiales gráfiticos, los negros de carbón son producidos por pirólisis de hidrocarburos tales como el gas natural o fracciones de aceites provenientes del procesamiento del petróleo [9]. Dependiendo de la naturaleza del material base, el contenido de cenizas puede ser muy bajo, frecuentemente mucho menor a 1 %p/p. Los

negros de carbón son producidos por dos procesos fundamentales: proceso “oil-furnace” y proceso de “acetylene”. El proceso más importante es el de “furnace black (FB)” en el cual el material base se alimenta a un horno y se carboniza en presencia de aire en cantidades limitadas a unos 1400 °C. Debido a su bajo costo y a su elevada disponibilidad, el negro de carbón “FB”, como el Vulcan XC-72, ha sido ampliamente utilizado en varias áreas químicas, por ejemplo como soporte para catalizadores de platino en celdas de combustible de baja temperatura [10-13]. Las características de algunos negros de carbón se muestran en la Tabla 1.1 [14].

Tabla 1.1. Varios negros de carbón como soportes catalíticos. AB: “acetylene black”; FB: “oil-furnace black”.

Negro de carbón	Fábrica	Área superficial (m² g⁻¹)	Tamaño de partícula (nm)
Denka black AB	Denkikagaku Kogyo	58	40
Exp. sample AB	Denkikagaku Kogyo	835	30
Shavinigan AB	Gulf Oil	70–90	40–50
Conductex 975 FB	Columbian	250	24
Vulcan XC-72R FB	Cabot	254	30
Black pearls 2000 FB	Cabot	1475	15
3950 FB	Mitsubishi Kasei	1500	16

El último grupo de carbones, descubierto en 1985, es el de los fullerenos [15]. Este descubrimiento revolucionó la investigación del carbón, abriendo la gama de posibilidades de aplicación en diferentes tecnologías y ramas de investigación, las que hoy en día siguen en desarrollo. Este grupo incluye una gran familia de estructuras moleculares tipo “jaula cerrada”, las que poseen los átomos de carbono en hibridación sp². La forma más famosa y más estable de los fullerenos es la C₆₀, la cual consiste en 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales, con un átomo de carbono en cada esquina de los polígonos individuales. En la Figura 1.2 se puede observar esta estructura particular. En la molécula C₆₀ los enlaces entre átomos de carbono adyacentes son teóricamente sp², pero la curvatura de los enlaces trigonales conduce a una estructura con enlaces “pseudo” sp³ [16].

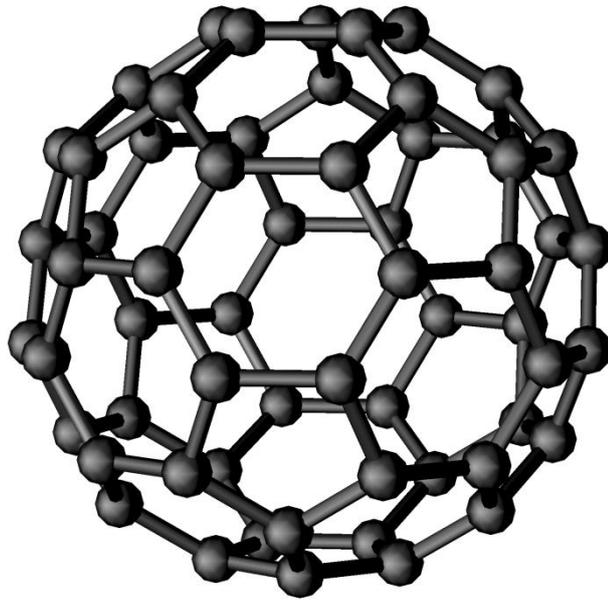


Figura 1.2. Estructura de fullereno C_{60}

Los nanotubos de carbón pueden ser considerados como fullerenos elongados. Existen dos tipos: nanotubos de pared simple y nanotubos de pared múltiple, basándose en una lámina ideal de grafeno, la cual posee un arreglo hexagonal de los carbonos tipo panal de abejas. Es posible crear nanotubos de pared simple curvando una lámina de grafeno de tal manera de formar un cilindro con tapas de semifullerenos en sus extremos. La forma en la que la lámina de grafeno se enrolla otorga diferentes quiralidades. Como puede observarse en la Figura 1.3, estas quiralidades son llamadas del tipo zigzag, del tipo sillón y quirales [17].

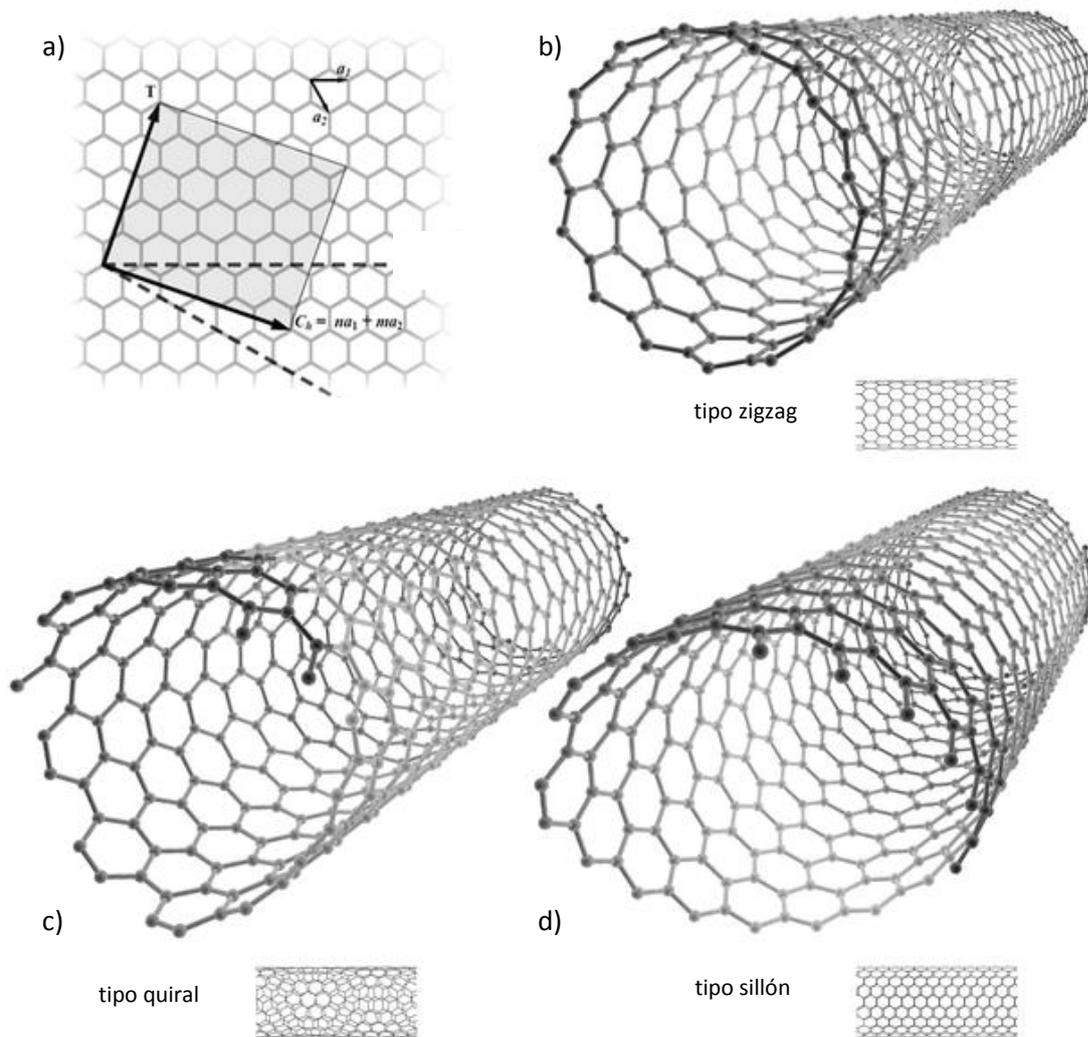


Figura 1.3. Estructura de los nanotubos de carbón, a) representación esquemática de una lámina de grafeno, los nanotubos de pared simple se pueden formar a partir del enrollamiento de estas láminas en sentidos diferentes dando como resultado las siguientes configuraciones: b) tipo zigzag, c) tipo quiral, d) tipo sillón.

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbón de pared simple dependen de su diámetro y de su quiralidad, en particular la configuración tipo sillón resulta de propiedades electrónicas metálicas, y la configuración tipo zigzag resultan semiconductores. Estas propiedades electrónicas particulares se deben al confinamiento cuántico de electrones, perpendicular al eje del nanotubo, ya que en la dirección radial los electrones están restringidos por el espesor de la monocapa de la lámina de grafeno. Consecuentemente, los electrones sólo pueden propagarse a lo largo del eje del nanotubo, resultando en la conducción cuántica en una sola dimensión, que no está presente en un cristal infinito de grafeno [18,19]. El diámetro de los nanotubos de pared simple puede

variar entre 0,4 y 2,5 nm y su largo varía desde algunos pocos micrones hasta varios milímetros. Debido a su elevada energía superficial, estas macromoléculas se encuentran normalmente amontonadas o apiladas.

Los nanotubos de pared múltiple pueden ser considerados como nanotubos de pared simple concéntricos con diámetro exterior creciente a medida que aumentan las capas dispuestas coaxialmente, tal como puede verse en la Figura 1.4. El número de paredes puede variar desde dos (nanotubos de pared doble) hasta varias decenas, por lo que su diámetro externo puede llegar a ser de 100 nm. Sus paredes concéntricas se encuentran espaciadas normalmente 0,34 nm. Esta distancia resulta similar a la distancia entre grafenos que se observa en materiales gráfiticos. Cabe destacar que en las cavidades de los nanotubos de carbón de pared múltiple se pueden encontrar partículas metálicas residuales, las que provienen del proceso de síntesis de estos materiales [20].

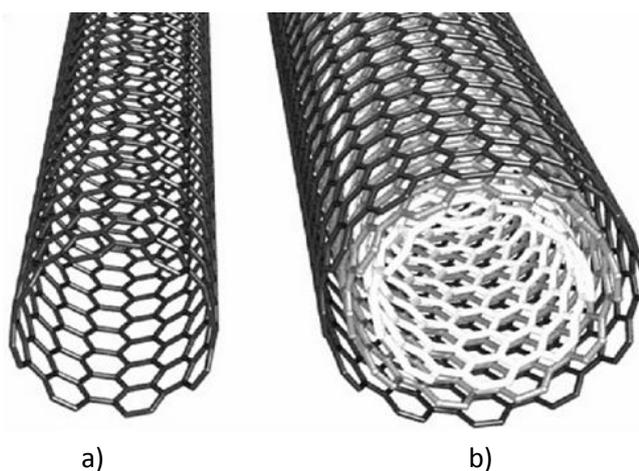


Figura 1.4. Tipos de nanotubos: a) nanotubos de pared simple, b) nanotubos de pared múltiple

Existen cuatro métodos principales de fabricación de nanotubos de carbono: descarga de arco, ablación láser, deposición catalítica en fase de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) y deposición catalítica en fase vapor mejorada por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) [14]. En la descarga de arco, se producen nanotubos de carbono altamente cristalinos, con diámetros de entre 2 y 30 nm, y longitudes de hasta 30 μm . En este proceso los nanotubos crecen en cátodos de Fe-grafito o Co-Ni-grafito en una

atmósfera de metano-argón o helio [21]. En la ablación láser, se vaporiza un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura (1200 °C) y en presencia de un gas inerte, por ejemplo argón. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70 %p/p y produce nanotubos de pared simple con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor [22]. En el método CVD, los nanotubos de carbón crecen utilizando la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores de metales de transición, tales como Fe, Co o Ni, a temperaturas de entre 550 y 1000 °C [23]. En el método PECVD se utilizan temperaturas mucho más bajas, abriendo la posibilidad de utilizar soportes sensibles a la temperatura como es el caso de los plásticos [24].

Los nanotubos de carbón conforman uno de los campos de la nanotecnología más activos en este momento, debido a que sus características estructurales y propiedades relacionadas (electrónicas, térmicas, mecánicas, de adsorción y/o absorción) los hacen apropiados para muchas aplicaciones potenciales, como refuerzo para materiales poliméricos, como material innovador para el almacenamiento de energía, en la electrónica y en la catálisis. Este último punto será objeto de un estudio más detallado, el cual se desarrollará más adelante.

1.3. Materiales carbonosos en catálisis heterogénea

Luego de presentar las estructuras alotrópicas del carbón, este Capítulo se enfocará a los carbones en sus aplicaciones en el campo de la catálisis. Los procesos catalíticos abarcan más del 90 % de los procesos químicos en todo el mundo. El rol del catalizador consiste en incrementar la velocidad y controlar la selectividad de las reacciones catalíticas involucradas.

El uso de materiales carbonosos como soportes de catalizadores se encuentra en continuo crecimiento, debido a la gran versatilidad de los mismos en comparación a los soportes oxídicos. Debido a su disponibilidad, los carbones resultan ser uno de los materiales más estudiados en el área de la nanotecnología.

1.3.1. Ventajas de utilizar materiales carbonos

Los materiales carbonosos han sido utilizados desde hace mucho tiempo en el campo de la catálisis heterogénea, ya que pueden actuar como catalizadores por sí mismos, porque permiten la activación del oxígeno y cloro para oxidaciones selectivas, síntesis de estireno, reacciones de clorinación y de dechlorinación [25]. Además, los carbonos poseen sitios de anclaje para las partículas metálicas de los catalizadores metálicos soportados, que se utilizan en un sinnúmero de procesos [26]. Esta característica y muchas otras los convierten en materiales adecuados para ser utilizados como soportes, ya que satisfacen muchos de los requerimientos para dicho propósito [27,28].

Las características más importantes de un catalizador comercial soportado utilizado a nivel industrial son la composición química, la actividad y selectividad, el área superficial, la estabilidad y sus propiedades mecánicas. La ventaja de dispersar la fase activa sobre un soporte reside en aprovechar el sistema de poros para obtener grandes áreas de superficies activas por kilogramo de soporte utilizado. Por otro lado, un catalizador soportado facilita el flujo de gases a través del reactor y la difusión de los reactantes a través de los poros para alcanzar la fase activa, retardando la sinterización de la misma e incrementando la resistencia al envenenamiento [29]. La elección del soporte se basa en ciertas características necesarias para un buen rendimiento: que sea inerte, que sea estable en las condiciones de reacción en la que va a ser utilizado y durante una posterior regeneración, que posea propiedades mecánicas adecuadas, que su estructura sea adecuada para un dado reactor, que posea elevada área superficial (la cual no es siempre una condición sine qua non), que posea una distribución de tamaños de poros y naturaleza química adecuados [30].

Las características específicas de los materiales carbonosos que destacan a los mismos de entre otros tipos de soportes, son las siguientes:

i) Resistencia de la estructura del carbón en un medio ácido o básico: esto resulta de suma importancia, ya que los soportes oxídicos no presentan este tipo de comportamiento. La alúmina y la sílica se disuelven a elevados valores de pH [31].

ii) Posibilidad de controlar, la porosidad y el área superficial, dentro de ciertos límites: esto depende del método de fabricación, como así también de los parámetros de activación, como son la temperatura, la presión, el uso de diferentes agentes que modifiquen sus

características, etc. Con todo esto es posible modificar el área superficial de tal manera de ajustarla a las características necesarias para generar un soporte adecuado para una determinada reacción [32].

iii) Facilidad para recuperar metales nobles: éste conforma uno de los puntos más importantes para el uso económico de catalizadores de metales nobles, especialmente en aquellos de alta carga, donde se busca recuperar, purificar y reciclar el metal. Este proceso se simplifica con el uso de materiales carbonosos como soportes, ya que los mismos pueden ser quemados, obteniéndose así cenizas con altas concentraciones del metal o de los metales utilizados como catalizador, lo que permitiría una recuperación económica. Esto también constituye una forma muy efectiva desde un punto de vista ecológico, ya que así no se generan grandes cantidades de desechos sólidos [8,33].

Cabe destacar además que existen evidencias de que el rol del soporte no es sólo mantener la fase activa homogénea y adecuadamente dispersa, sino que además podría contribuir en la actividad y selectividad catalítica, formando diferentes fases metálicas como resultados de posibles interacciones metal-soporte y metal-metal. En este sentido, los carbones podrían dar lugar a diferentes interacciones con respecto a otros soportes, tales como los oxídicos (alúmina, sílice, etc.), y por ende una performance catalítica diferente para una dada reacción [29,34].

El material carbonoso más importante que se utiliza como soporte son los carbones activados, seguidos de los negros de carbón y los grafitos o materiales grafitizados. Sin embargo, cuando se compara la aplicación de estos materiales a procesos de adsorción tales como purificación de agua o tratamiento de gases, su utilización como soportes catalíticos continúa siendo una parte menor del mercado global [28,35].

1.3.2. Nuevos materiales carbonosos nanoestructurados y poco utilizados en catálisis

Los nuevos materiales carbonosos nanoestructurados, principalmente los nanotubos de carbón podrían llegar a revolucionar el uso del carbón como soporte catalítico en la catálisis heterogénea. Es de destacar que estos materiales han resuelto cuestiones problemáticas encontradas al utilizar los clásicos óxidos metálicos y los carbones activados, los cuales

presentan una estructura con una alta cantidad de microporos donde se depositan mayormente las nanopartículas metálicas activas. Por otro lado, los nuevos materiales carbonosos nanoestructurados poseen principalmente una estructura macro-mesoporosa, con elevada superficie expuesta y estructuras dinámicas. Así, en estos nuevos materiales, las nanopartículas activas pueden ser altamente dispersadas en su superficie expuesta, por lo que es de esperar que se mejoren significativamente los problemas de transferencia de masa y taponamiento de poros con respecto a los otros materiales. Además, los análisis de adsorción y las propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas de estos materiales, resultan alentadoras respecto de los requerimientos catalíticos.

Por otro lado, existen materiales gráfiticos que sin ser nanoestructurados presentan excelentes propiedades estructurales como las ya mencionadas para los nanotubos de carbón. En el caso del carbón Vulcan, se destaca el hecho de que es un material tipo gráfitico que presenta gran cantidad de mesoporos y muy baja cantidad de microporos, abriendo la posibilidad de su uso como soporte para catalizadores de metales nobles.

1.3.2.1. Propiedades electrónicas y estructurales

En catálisis, la conductividad eléctrica de los materiales gráfiticos como el carbón granular o los nanotubos de carbón, así como también la curvatura de la superficie de éstos últimos y la presencia de cavidades, son hechos que afectan la interacción metal-soporte de diferente manera. En un estudio sobre el tema se ha demostrado que los sitios de anclaje de las nanopartículas metálicas activas están relacionados con la estructura del soporte, como puede observarse en la Figura 1.5.

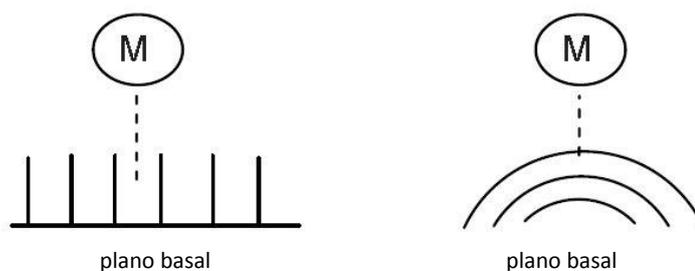


Figura 1.5. Diferentes interacciones metal-soporte, dependiendo de la estructura del soporte

Estos estudios se llevaron a cabo con Ni, mostrando que la naturaleza de los sitios de anclaje más estables varía significativamente cuando se trata de grafito o de nanotubos de carbón, debido a la curvatura característica de su superficie donde las especies activas se van depositando [36].

En otros estudios también se ha demostrado que los nanotubos de carbón anudados mecánicamente presentan sitios con defectos que resultan químicamente mucho más activos que otros [37]. Esta reactividad química local también puede lograrse trabajando con nanotubos de carbón de puntas abiertas y metales de transición obteniéndose estructuras estables [38]. Por otro lado, se han estudiado efectos similares para iones de oro(III) y platino(IV) en la superficie de los nanotubos [39].

Cabe destacar que el tamaño de las partículas metálicas depende en gran medida de esta interacción metal-soporte (ver Figura 1.5). Así, las interacciones más fuertes son aquellas que dan lugar a partículas más pequeñas. Además, resulta evidente pensar que dependiendo del metal a depositar pueden presentarse variaciones en las energías de interacción para el mismo soporte. De esta manera, por ejemplo, se han medido estas interacciones para el paladio y el platino y las mismas resultaron mucho más débiles que para el caso del oro [40].

Finalmente, la presencia de cavidades bien definidas en los nanotubos de carbón podría conducir a reactividades diferentes entre las superficies externas y las superficies internas de más difícil acceso. En este sentido, se ha probado experimentalmente que nanopartículas de precursores metálicos situadas en el interior de los poros de los nanotubos se reducen con mayor facilidad que aquellas situadas en la pared externa tubular probablemente debido a un efecto diferente de interacción metal-soporte [41].

1.3.2.2. Propiedades texturales

Los nanotubos de carbón poseen propiedades texturales únicas que los hacen soportes catalíticos adecuados. Estos materiales presentan una elevada relación de aspecto largo/diámetro, lo cual los provee de un área superficial adecuada para la deposición de metales. Además, tanto el diámetro de los nanotubos (de varios nm) como el espacio

generado por la propia aglomeración de los mismos (de 20-40 nm) hacen que estos materiales presenten mayormente mesoporos y una muy baja cantidad de microporos.

En el caso del carbón granular tipo grafitico Vulcan las capas gráficas que presentan defectos, se curvan y se apilan formando estructuras secundarias esféricas. Los extremos de las capas contienen heteroátomos los que se adhieren en los defectos que presenta el soporte. Dichos sitios podrían llegar a comportarse como sitios de anclaje de partículas metálicas. Además, aunque este material posea cierta cantidad de microporos, la estructura secundaria formada por las capas curvas de grafito otorga a este material un área adecuada para la deposición de metales.

Cabe destacar que, a pesar de que los nanotubos de carbón de pared múltiple son estructuras mayormente mesoporosas, las mismas presentan algo de macroporosidad (>50 nm). Es por esto que se utiliza a menudo la activación química, como por ejemplo, a través de tratamientos con agentes oxidantes tales como HNO_3 , H_2O_2 , etc., lo cual da lugar a cierta microporosidad y a la formación de grupos superficiales. Además, por medio de este tipo de tratamientos, se eliminan metales presentes como impurezas y se logran abrir las puntas de los nanotubos [42,43].

Sumado a todo esto, se debe señalar que existen imperfecciones inevitables en los carbones, tales como vacancias, defectos “Stone-Wales”, pentágonos, heptágonos y dopantes, las que tendrían un rol muy importante en las propiedades de adsorción de metales. Finalmente, los nanotubos de carbón presentan propiedades de adsorción peculiares, muy diferentes a las de los carbones grafiticos, debido a su morfología [44].

1.3.2.3. Propiedades mecánicas

Los nanotubos de carbón son materiales únicos debido a los enlaces particularmente fuertes que los forman, en su pared curva de hoja de grafeno. Estos enlaces resultan ser más fuertes que los presentes en el diamante, como se refleja en la diferencia en las longitudes de enlace (0,142 y 0,154 nm, para grafeno y diamante, respectivamente). Esta característica hace que los nanotubos sean muy estables frente a deformaciones, aunque su flexibilidad disminuye al ir aumentando el número de paredes concéntricas [45].

1.3.2.4. Propiedades térmicas de reactividad y conductividad

La estabilidad térmica y conductividad de estos materiales representan puntos fundamentales a tener en cuenta bajo condiciones reales de reacción. Debido a esto, estudios de termogravimetría demuestran que los nanotubos de carbón resultan mucho más estables frente a la oxidación que los carbones activados, pero mucho más reactivos que los grafiticos. Sin embargo, la presencia de defectos superficiales y residuos de metales en el interior de los nanotubos pueden llegar a catalizar la gasificación del carbón. Se debe tener en cuenta que la alta resistencia a la oxidación está relacionada con el grado de pureza del material a utilizar [46].

Para concluir, de lo mencionado anteriormente se desprende que los carbones grafiticos, ya sea estructurados (nanotubos de carbón) y no estructurados (carbón Vulcan), resultan ser soportes catalíticos competentes. En particular, debido a sus propiedades, como son la resistencia a la abrasión, buena estabilidad térmica, y propiedades de adsorción específicas, éstos resultan prometedores al momento de buscar buena actividad y reproducibilidad en un sistema catalítico. Resulta interesante estudiar su aplicación en reacciones de hidrogenación en fase líquida, en las que podría reemplazarse el soporte de carbón activado, tantas veces estudiado, por estos nuevos soportes, tales como los nanotubos de carbón, ya que en ellos se pueden controlar más fácilmente las propiedades fisicoquímicas. Cabe destacar que el uso de carbones grafiticos sin una estructura regular aparente, como es el caso del carbón Vulcan, tampoco ha sido ampliamente desarrollado, dando lugar a la incógnita sobre su performance catalítica en este tipo de reacciones.

1.4. Catalizadores soportados sobre materiales carbonosos

Muchos de los catalizadores comerciales que se utilizan hoy en día, consisten en un metal noble soportado en un material carbonoso, siendo el paladio y el platino los metales más comunes. Al estudiar el comportamiento de catalizadores soportados sobre materiales

carbonosos deben tenerse en cuenta aspectos fundamentales de los mismos: área superficial y porosidad, propiedad inerte y su química superficial [8].

A pesar de haberse considerado a los carbones como materiales inertes frente a otros como la sílica y la alúmina, su superficie posee una proporción de sitios activos, constituidos por valencias insaturadas en los bordes y defectos en las capas de grafeno. Esto influye en la forma en que la fase activa interactúa con el soporte al momento de sintetizar el catalizador, y durante su utilización en una reacción, si bien el soporte no tendría reactividad por sí mismo.

1.4.1. Sobre la química superficial de los soportes carbonosos

Resulta fundamental el hecho de reconocer la naturaleza química de la superficie de los diferentes carbones para llevar a cabo la preparación de catalizadores en condiciones óptimas. Desde que se estudian los métodos de preparación es evidente que el conocimiento de su área superficial específica y de su estructura porosa no son propiedades suficientes para explicar muchas de las propiedades de los catalizadores soportados sobre carbones. A partir de este punto es que debe dársele importancia también a la química superficial de estos materiales.

Como ya se mencionó, los carbones poseen una proporción elevada de sitios activos, ya sea debido a defectos presentes en las capas de grafeno que los conforman, o debido a la presencia de heteroátomos, mayoritariamente oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Es por esto que la superficie carbonosa no resulta tan inerte como se pensaba años atrás [29].

La superficie carbonosa puede tener diferentes cantidades y variedades de grupos oxigenados y consecuentemente existirían sitios cargados tanto negativa como positivamente al colocar dichos materiales en solución dependiendo del pH de la misma [47]. Más aun, se debe considerar que la superficie del soporte cambia su polarización dependiendo del valor de pH de la solución y del punto isoeléctrico (pI) del soporte. Así, a $pH < pI$ la superficie se encuentra cargada positivamente y está rodeada por aniones por un efecto electrostático, por lo que la superficie adsorberá aniones. Para el caso de que $pH > pI$ la superficie está cargada negativamente y rodeada por cationes, los que adsorberá de la solución [48].

Esto significa que al estudiar los métodos de preparación de catalizadores soportados sobre carbones se deben tener en cuenta la presencia de sitios físicamente accesibles y químicamente activos y el uso de una solución adecuada para que las fuerzas de repulsión entre las diferentes cargas no se traduzcan en pérdidas de dispersión en el catalizador final.

El carácter anfótero de los carbones ha sido estudiado ampliamente, concluyendo que la dispersión máxima se ve favorecida cuando toda la superficie del carbón se encuentra químicamente accesible [49].

Desde el punto de vista del soporte catalítico, la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón se ha estudiado ampliamente [47]. Por un lado, los grupos funcionales podrían actuar como anclaje de metales. Desde un punto de vista más general, se podría creer que con el fin de lograr una buena dispersión de la fase metálica, se deberían crear sobre la superficie del soporte grupos funcionales, para producir una activación del mismo.

Los grupos funcionales que se encuentran en los negros de carbón son principalmente los mismos que se encuentran en el carbón activado [50]. Además, en algunos casos, el contenido de oxígeno presente como grupos oxídicos superficiales en los negros de carbón puede llegar a ser hasta un 15 % mayor que en los carbones activados. En los materiales grafiticos con mayor grado de pureza, debido a los tratamientos a altas temperaturas, los grupos superficiales óxidos son de menor importancia y el material resulta ser hidrofóbico. Debido a esto, cuando los materiales grafiticos son utilizados como soporte, muchas veces se los pretrata bajo condiciones oxidantes para generar grupos funcionales superficiales que podrían afectar el anclaje de especies iónicas [51].

Por otro lado, el tipo de grupos oxigenados superficiales juegan otro rol muy importante al momento de preparar catalizadores soportados, ya que los métodos comunes de preparación consisten en poner en contacto al material carbonoso con una solución del metal activo. En un principio se podría pensar que la distribución de un metal en la superficie del soporte depende del solvente usado durante la impregnación [52]. En trabajos previos se demostró que la dispersión del metal activo aumentaba al aumentar la cantidad de grupos superficiales oxigenados, poniendo en evidencia que éstos influyen en la dispersión del metal final que posee el catalizador [53]. Sin embargo, cabe destacar que dependiendo de los grupos funcionales presentes, las capas existentes en la superficie podrían generar

repulsión con determinados precursores metálicos durante la impregnación. Además, se debe considerar que la cantidad de grupos funcionales presentes en el soporte carbonoso puede ser modificada.

Cabe destacar que los nanotubos de carbón no poseen una gran cantidad de grupos funcionales en su superficie, y muestran sólo defectos y vacancias, enlaces disponibles en las puntas abiertas, y defectos de rehibridización, los que pueden considerarse buenos sitios de anclaje para los metales [54]. Este hecho podría conducir a una dispersión media y la imposibilidad de lograr altas cargas del metal. Es por esto que se han desarrollado muchas técnicas que modifican la química superficial del soporte original mediante tratamientos con diferentes agentes oxidantes [55].

Sin entrar en muchos detalles, los métodos más comunes para introducir posibles sitios de anclaje mediante la generación de grupos funcionales sobre la superficie carbonosa son: oxidación ácida, oxidación gaseosa (con aire o con CO_2), oxidación con agentes oxidantes comunes (peróxido de hidrogeno, permanganato, ozono), el uso de aditivos poliméricos y métodos físicos o ultrasonido [14].

Además de generar sitios nuevos de anclaje, estos tratamientos pueden también modificar el comportamiento frente a la impregnación, tanto en hidrofiliidad como en reducibilidad del precursor sobre el soporte. Cabe destacar que la presencia de grupos oxigenados puede inhibir la fácil reducción del metal debido a la formación de especies estables sobre el soporte. Sin embargo, la química superficial y las características estructurales de estos materiales dependen fuertemente del tratamiento elegido.

Los tratamientos con ácido nítrico y la mezcla de ácidos sulfúrico-nítrico son muy utilizados para modificar la superficie del soporte, y se ha demostrado que los grupos funcionales oxigenados, en su mayoría carboxílicos, se introducen en los defectos de las capas de grafeno [56]. En aquellos tratamientos en los que se utilizan ácidos a reflujo, la oxidación transcurre vía carbonilos y otros grupos oxídicos. El tratamiento con mezcla de ácidos sulfúrico-nítrico crea una elevada densidad de grupos carboxílicos en la superficie del soporte [57].

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la introducción de un gran número de grupos funcionales podría ser contraproducente en el sentido de que el material sufre reducciones en sus propiedades mecánicas y electrónicas. Debido a esto, se propuso un método

alternativo el cual emplea heteroátomos, como nitrógeno, azufre, flúor o boro. Los materiales carbonosos dopados con estos elementos se ven prometedores ya que se introducen cambios significativos en su morfología, dureza, conductividad eléctrica y reactividad química [58-60].

Además de los tratamientos clásicos, otros agentes oxidantes han sido utilizado, como ser: agua regia, ácido fluorhídrico, permanganato de potasio, etc., buscando para el caso de los nanotubos abrir sus puntas sin modificar sus características estructurales esenciales [61].

Por último, cabe mencionar que los grupos funcionales no son los únicos que gobiernan el comportamiento catalítico, si no que existen otras formas de modificar la química del soporte para obtener ciertas características buscadas. Es por esto que cuando un material carbonoso de alta área es sujeto a un tratamiento térmico en atmósfera inerte a temperaturas que varían entre los 1600-2200 °C, no sólo se provoca una disminución en el área superficial sino que también se obtiene un aumento en el ordenamiento cristalino y un aumento del tamaño de los cristales. Además, se observa un aumento en la basicidad del carbón, lo que puede explicarse en términos de los sitios π del plano basal del carbón. Se han utilizado negros de carbón tratados térmicamente para preparar catalizadores de platino, estudiándose la evolución de la dispersión y de la acidez del soporte con la temperatura de tratamiento del soporte [62].

1.4.2. Métodos de preparación de los catalizadores

Existen muchas técnicas que se aplican en el laboratorio y a nivel industrial para la preparación de catalizadores, como ser: deposición y reducción en fase líquida y en fase gaseosa, intercambio iónico, humedad incipiente, método de deposición precipitación, método sol-gel, método de reacción superficial controlada, introducción de metales en materiales mesoporosos vía síntesis in situ, electrodeposición, etc. [63,64].

El método de preparación del catalizador afecta la dispersión del metal, y esto puede ser crucial para alcanzar la selectividad y actividad deseadas en un cierto proceso químico.

Los métodos de humedad incipiente involucran la impregnación de los carbones con una solución de una sal del metal a utilizar, o de un complejo organometálico, seguido por una

etapa de secado y reducción para que las partículas metálicas logren anclarse a la superficie del carbón. La reducción del metal se realiza en fase gas con H_2 . Por otro lado, el método de deposición-reducción en fase líquida involucra la deposición de los precursores metálicos a una determinada temperatura, a lo que le sigue la reducción de los mismos con el uso de algún agente reductor, como por ejemplo borohidruro de sodio, formaldehído, etilenglicol, etc. Este método resulta ser muy utilizado, ya sea por su simplicidad, por su costo, y por el hecho de que es bastante sencillo llevarlo a una mayor escala. Por lo general, con este método se logran catalizadores con fases metálicas bien dispersas y con cargas metálicas relativamente elevadas. Un estudio sistemático y comparativo de preparación de catalizadores por deposición en fase gaseosa y humedad incipiente, se llevó a cabo para preparar catalizadores para hidrogenación de cinamaldehído [65].

Por otro lado, el uso de precursores organometálicos en el método de reacción superficial controlada se prefiere cuando se necesita obtener partículas metálicas muy pequeñas y con buena interacción en sistemas bimetálicos [66]. Cuando se busca obtener elevadas cargas metálicas, la deposición por precipitación también resulta efectiva [67].

La deposición en fase vapor es un método reconocido por dar como resultado catalizadores bien dispersos. Sin embargo, este método tiene limitaciones importantes: se lleva a cabo en dos etapas, sólo se logran bajas cargas metálicas y además, se hace difícil llevarlo a una escala mayor [68].

La electrodeposición presenta limitaciones debidas a la dificultad que existe en controlar la carga metálica y alcanzar tamaños de partículas pequeños [69].

La técnica sol-gel es adecuada para obtener catalizadores activos y selectivos. Esta técnica se ha aplicado a estudios sobre la hidrogenación de cinamaldehído [70], hidrogenación de acroleína [71], e hidrogenación de crotonaldehído [72], obteniéndose muy buenos resultados.

Para concluir, se puede afirmar que existen muchas vías para la obtención de catalizadores que resultan ser efectivas, a través de las cuales se logran catalizadores con dispersiones metálicas variadas, de buena selectividad y actividad respecto de la reacción en la que se lo ponga a prueba.

1.4.2.1. Elección de los componentes del catalizador

Los catalizadores heterogéneos usualmente están formados por metales soportados. En las reacciones de hidrogenación selectiva, el metal debe ser apto para adsorber disociativamente hidrógeno y enlaces no saturados. El soporte debe poder dispersar el metal en partículas pequeñas, para mejorar el área metálica superficial. Por otro lado, tal como se mencionó, cuanto menos funcionalizado se encuentre el carbón resulta más inerte, con lo cual el metal tiene mayor reducibilidad. Además, al tratarse de carbones más puros, poseen mayor cristalinidad y mayor conductividad eléctrica, por lo que aumenta su densidad electrónica. Este sería el caso de materiales tipo gráfiticos, como los nanotubos de carbón y el carbón Vulcan, en los que una cierta cantidad de densidad electrónica puede cederse al metal soportado sobre los mismos. Este hecho se logra al modificar sus propiedades fisicoquímicas por medio de determinados tratamientos [73].

Sin embargo, los efectos electrónicos resultan diferentes para los distintos metales y las propiedades geométricas de las partículas metálicas pueden afectar las velocidades de hidrogenación y las selectividades hacia determinados productos [74]. Por ejemplo, el arreglo geométrico que se obtiene con partículas pequeñas difiere en el número de átomos ubicados en los vértices, caras, aristas y planos, respecto de partículas de mayor tamaño. Asimismo, es conocido el hecho de que la exposición de planos 111 en partículas más grandes favorece la hidrogenación del enlace C=O, mientras que los planos con abundantes partículas pequeñas favorecen la adsorción del enlace C=C y su consiguiente hidrogenación.

En este sentido, los metales más utilizados como fase activa en catalizadores para hidrogenación son los metales Pt, Ru, Ir y Rh, además se deben mencionar el Os, Ni, Co y Pd. De los metales mencionados, se conoce que el Pd no es un catalizador para la hidrogenación de enlaces carbonilo, mientras que el Ni y el Co inducen reacciones laterales. Sin embargo, la reactividad encontrada en la bibliografía pueden ordenarse de la manera siguiente, teniendo en cuenta la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O: Ir>Pt>Ru>Rh. Asimismo, los catalizadores sin promotores generalmente dan como resultado selectividades bajas [75]. En este sentido, la actividad catalítica y selectividad de un catalizador se pueden ver afectadas por el agregado de promotores al catalizador o directamente a la mezcla de reacción. En general, el efecto promotor puede ser obtenido a partir de un soporte no inerte, un segundo metal, óxidos u otros aditivos agregados al catalizador, que puedan modificar la estructura

geométrica y electrónica de la superficie metálica [74]. Así, el efecto de varios promotores estudiados en la literatura se puede dar en el orden que sigue: Na, K, La, Ca, Cd<Ti, V, Cr, Mn, Fe<Ge, Ga, Sn [75]. Sin embargo, este orden puede variar, dependiendo de la relación metal activo/promotor que se utilice, del soporte sobre el cual se depositen los metales, las condiciones de reacción, etc.

1.5. Performance catalítica de catalizadores metálicos soportados en materiales carbonosos

Los catalizadores de metales nobles soportados sobre materiales carbonosos, principalmente carbones activados, han sido utilizados por muchos años en varios procesos catalíticos. Estos catalizadores son mayoritariamente utilizados en procesos de hidrogenación en fase líquida, deshidrogenación o reacciones de oxidación dentro de la Química Fina [8]. En las últimas décadas, se ha centrado mucho la atención en reacciones en fase líquida llevadas a cabo con catalizadores soportados sobre nuevos materiales carbonosos estructurados (como es el caso de los nanotubos de carbón y las fibras de carbón activado) debido a que las propiedades de elevada superficie expuesta y mesoporosidad resultan en una disminución de las limitaciones de transferencia de masa con respecto a los catalizadores sobre carbón activado.

Un gran número de reacciones en las que se utilizan materiales carbonosos nanoestructurados como soportes de catalizadores de metales nobles se encuentran en estudio, tales como reacciones de hidrogenación [76], reacciones Fisher-Tropsch [77], reacciones de polimerización [78], catálisis ambiental y reacciones de oxidación [79].

En esta sección se centra la atención en el uso de materiales carbonosos como soportes catalíticos para reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados.

1.5.1. Reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados

La hidrogenación catalítica es una de las reacciones más utilizadas en la producción de productos de la Química Fina. También es una de las más estudiadas, tanto en fase líquida como en fase gas.

La hidrogenación selectiva del enlace carbonilo en aldehídos α,β -insaturados no resulta una tarea sencilla, debido que termodinámicamente el doble enlace C=C se ve favorecido para ser hidrogenado frente el enlace C=O. A pesar de esto, el alcohol insaturado es generalmente el producto deseado, que resulta de la hidrogenación selectiva del enlace carbonilo C=O. Estos alcoholes insaturados son productos de alto valor agregado, ya que son utilizados para fragancias y en la industria farmacéutica, por lo que se busca llegar a mejorar su producción a escala industrial [80-83].

A pesar de que la catálisis homogénea podría ser el medio para hidrogenar estos compuestos, la catálisis heterogénea resulta ser un medio más limpio ecológicamente hablando, en el que se facilita la recuperación y reutilización de los metales. Sin embargo, el diseño racional de un catalizador heterogéneo soportado activo y selectivo no resulta una tarea sencilla. Existen muchos factores que influyen en la actividad y selectividad del catalizador resultante: elección del soporte, elección del metal y del precursor metálico, preparación del catalizador, métodos de activación, condiciones de reacción, etc. [74].

1.5.1.1. Hidrogenación selectiva de citral

El citral es el principal componente del aceite esencial del lemongrass. El citral es un aldehído insaturado, y puede considerarse como una molécula modelo muy interesante tanto desde el punto de vista científico como industrial para estudiar las reacciones de hidrogenación selectiva. Por ser un aldehído α,β -insaturado, el citral contiene enlaces conjugados dobles (un grupo carbonilo y un doble enlace conjugado con el grupo carbonilo) y un enlace doble aislado. Además, posee la característica de dar lugar a la isomerización cis-trans (geranial y neral) y varias reacciones laterales (ciclización, acetalización, decarbonilación, deshidrogenación), como puede observarse en la Figura 1.6 del esquema de reacción [84].

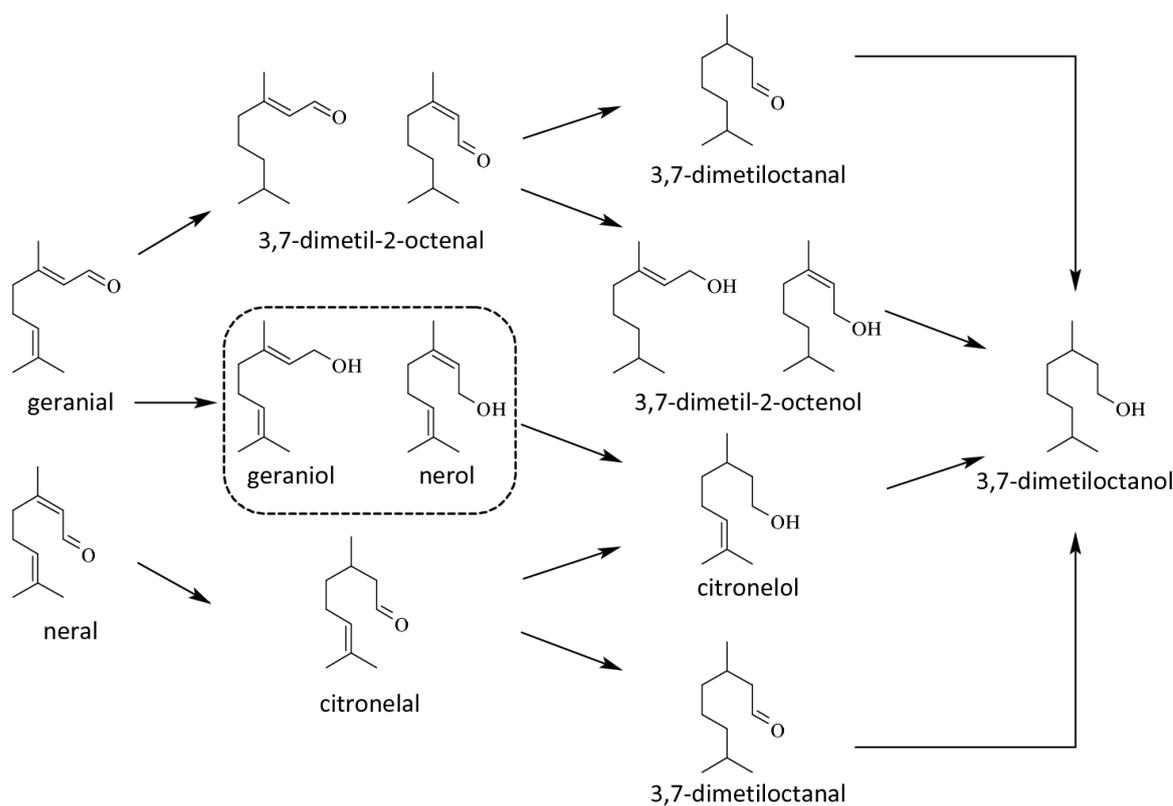


Figura 1.6. Esquema de reacción de la hidrogenación de citral (geranial y neral)

La hidrogenación selectiva de citral puede utilizarse para obtener compuestos de alto valor agregado. Uno de dichos productos es el mentol, el cual tiene varios usos tanto en la industria farmacéutica como cosmética. Éste puede ser obtenido como producto si se busca direccionar la síntesis por la vía de la ciclización del citronelal para formar isopulegol, el cual resulta de suma importancia como intermediario en la producción de mentol [85]. Por otro lado, la producción de otros productos de alto valor agregado, como los alcoholes insaturados a partir de la hidrogenación de citral, tiene importantes aplicaciones en la síntesis de perfumes, saborizantes y medicamentos [82]. Además, otro producto importante es el alcohol insaturado comúnmente llamado citronelol, el cual resulta ser un producto de alto valor agregado utilizado como fragancia en la industria cosmética [86].

Debido a que el uso de catalizadores heterogéneos quimioselectivos podría evitar el alto costo de separación de mezclas de productos, se busca entonces a través de la catálisis heterogénea graduar la selectividad, utilizando un catalizador de características específicas [87]. Es por esto que en el presente estudio se quieren optimizar los procesos intentando minimizar los subproductos indeseables y así maximizar el rendimiento a productos de alto

valor agregado. En el caso particular de esta Tesis, se prioriza la vía de obtención de alcoholes insaturados, los cuales poseen importantes aplicaciones en la síntesis de perfumes, saborizantes y productos farmacéuticos.

1.5.1.2. Estado del arte

Existen muchos estudios exhaustivos acerca de hidrogenaciones selectivas de compuestos con enlaces carbonilos. Gallezot et al. [88] estudiaron en profundidad los mecanismos de hidrogenación, teniendo en cuenta el tipo de metal a utilizar, tamaños de partículas metálicas, soportes, modificadores de los catalizadores, solventes y reacciones laterales que influyen en la obtención del producto final. Además, Gallezot et al. [88] realizaron estudios sobre catalizadores de Pt soportados en Al_2O_3 , con el agregado de varios compuestos clorados como modificadores de la fase metálica activa (Co, Fe, Sn, Ge) en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído. En este trabajo se atribuyó el aumento en la actividad y selectividad hacia el alcohol a una polarización del enlace carbonilo $\text{C}=\text{O}$ provocada por los cationes agregados que actúan como sitios ácidos de Lewis.

Por su parte, Ponec [75] estudió el efecto que el agregado de promotores tenía sobre la fase metálica activa, el efecto de aleaciones, venenos, la estructura catalítica y el uso de distintos soportes como zeolitas, álcali, y titania, concluyendo que generalmente los catalizadores monometálicos producen aldehídos saturados, y que es necesario introducir en ellos alguna modificación, por ejemplo a través de efectos del soporte, cambiando el tamaño de partícula metálica, o por la adición de un segundo metal como promotor para mejorar la selectividad hacia la hidrogenación del enlace carbonilo.

Por otro lado, Singh y Vannice [89] estudiaron varios metales de transición tales como: Ir, Ru, Os, Pd, Ni, Co, Rh y Pt, soportados sobre SiO_2 , concluyendo que con catalizadores de Os, Ru y Co se obtenían elevadas selectividades hacia los alcoholes insaturados, mientras que con Ni, Pd, Pt y Rh las mayores selectividades obtenidas resultaron ser hacia citronelal e isopulegol.

Coq et al. [90] realizaron un estudio exhaustivo acerca de la bibliografía disponible con respecto a reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados y compuestos nitroaromáticos, basándose en catalizadores mono y bimetálicos (de Pt, Ru, Ni, etc.

modificados por Sn, Fe, Ge, etc.) soportados sobre varios materiales (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2). En este estudio se tuvieron en cuenta factores tales como el tamaño de las partículas, las formulaciones bimetálicas, las interacciones metal-soporte y las influencias de los mismos sobre la orientación de la reacción. Cabe destacar que el agregado de un segundo metal resulta fundamental al momento de buscar un camino determinado de reacción. Marinelli et al., Englisch et al. y Claus realizaron importantes estudios sobre el tema, destacando el rol y la influencia de los promotores en las selectividades y actividades obtenidas [91-93].

Por otra parte, Kluston y Cervený [94] estudiaron el rol de catalizadores de Ru, Rh, Os, Ir en la hidrogenación selectiva de distintos sustratos entre los que se menciona al citral y al cinamaldehído, utilizando TiO_2 como soporte para catalizadores bimetálicos con diferentes promotores. En este trabajo se concluye que los promotores, tales como el Sn, mejoran la selectividad hacia los productos deseados con respecto al catalizador de Ru. Mohr y Claus [95] estudiaron la performance catalítica de nanopartículas de oro en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, utilizando como soportes Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 . Estos autores encontraron una elevada actividad y selectividad de las nanopartículas de oro hacia los alcoholes insaturados, dependiendo del tamaño de las partículas. Mientras que Homs et al. [96] realizaron sus estudios sobre el uso de catalizadores de PtSn en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído, sólo que el soporte que utilizó fue magnesia. Entre sus resultados se debe mencionar el hecho de que la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O se ve favorecido por partículas metálicas grandes.

Cabe destacar que Mäki-Arvela et al. [74] recopilaron estudios sobre hidrogenaciones de aldehídos insaturados y cetonas, utilizando catalizadores heterogéneos mono y bimetálicos soportados sobre diferentes soportes, en el que se incluyen los carbones tanto activados como nanoestructurados y grafiticos. En este sentido, se concluye que tanto la estructura del reactivo como la naturaleza de la superficie metálica influyen en la selectividad hacia alcoholes insaturados.

Recientemente, varias publicaciones han aparecido en las cuales se examinan materiales carbonosos nanoestructurados para su utilización como soportes catalíticos en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. Serp et al. [19] describieron las estructuras de nanofibras y nanotubos de carbón relacionando sus propiedades con las propiedades catalíticas de catalizadores soportados sobre los mismos evaluados en reacciones de hidrogenación fundamentalmente. Los estudios catalíticos realizados en este trabajo

presentan buenos resultados en términos de actividad y selectividad. En particular, se obtuvo buena selectividad en los sistemas catalíticos con mayores tamaños de partículas con respecto a los sistemas soportados sobre carbón activado o alúmina.

Liu et al. [97] y Ma et al. [98] realizaron su estudio sobre hidrogenación de cinamaldehído usando catalizadores de Pt soportados sobre nanotubos de carbón, estudiando el efecto del diámetro interno y externo de los nanotubos sobre la selectividad. Estos autores encontraron que la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=C o hacia el enlace C=O depende fuertemente del diámetro de los nanotubos de carbón utilizados como soportes en los catalizadores monometálicos de Pt.

Vu et al. [99] investigaron sobre catalizadores bimetálicos de PtRu sobre nanotubos de carbón para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído, evidenciando que los efectos electrónicos involucrados entre los nanotubos y las partículas metálicas tienen especial importancia en la selectividad de la hidrogenación.

Solhy et al. [100] basaron su investigación en el efecto de las modificaciones que se podrían realizar a la superficie química de los nanotubos de carbón y su influencia en el comportamiento de catalizadores basados en Pt en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído. En este trabajo se encontró que los mejores resultados en cuanto a actividad y selectividad requieren de bajas cantidades de grupos oxigenados en la superficie del soporte para el catalizador final.

Lordi et al. [101] encontraron que catalizadores de Pt soportados sobre nanotubos de carbón de pared simple funcionalizados son activos y selectivos en la reacción de hidrogenación de prenal (3-metil-2-butenal) hacia prenil (3-metil-2-butenol), postulando que estos catalizadores poseen Pt enlazado químicamente a la superficie en la forma -COO-Pt .

Con el respecto al método de preparación utilizado para la obtención de los catalizadores, Guo et al. [102] presentaron uno de los pocos trabajos en los que se utiliza el método de deposición-reducción en fase líquida para los catalizadores de hidrogenación selectiva. Así, Guo et al. prepararon catalizadores de Pt por el método del poliol y probó la performance de los catalizadores soportados sobre nanotubos de carbón en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído. En este trabajo se evidenció que el método de preparación modifica el contacto entre metal y promotor, lo que condujo a mejoras en las propiedades catalíticas.

Coloma et al. [103,104] prepararon catalizadores bimetálicos de PtSn sobre carbón grafitico, probando su performance catalítica en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído. En sus trabajos, Coloma et al. consideran que la hidrogenación del grupo carbonilo C=O se ve promovida por las especies oxidadas de Sn, mientras que la formación de aleaciones de PtSn o la dilución del Pt superficial debido a la presencia de Sn metálico, disminuyó la hidrogenación del enlace oleofínico C=C. En estudios posteriores Coloma et al. [105] estudiaron la misma cupla bimetálica sobre diferentes soportes, como sílica y alúmina, en la misma reacción de hidrogenación. En este trabajo se evidencia que la presencia de Sn disminuye la actividad catalítica de los catalizadores y aumenta la selectividad hacia el enlace C=O.

Bachiller-Baeza et al. [106] estudiaron catalizadores de Ru modificados con Fe sobre dos tipos de carbón, un carbón activado y un carbón grafitico de alta área superficial, en la reacción de hidrogenación de citral. Se encontró que la adición de Fe a los catalizadores de Ru mejoró la selectividad hacia alcoholes insaturados (geraniol y nerol), verificándose un comportamiento similar sobre ambos soportes.

Mahata et al. [107] estudiaron catalizadores de Pt modificados por Zn o Fe soportados sobre carbón mesoporoso, en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído hacia cinamil alcohol. La adición de Zn o de Fe a los catalizadores de Pt mejora notablemente la actividad y la selectividad al alcohol correspondiente y además, los efectos promotores del Fe y del Zn parecen sumarse al preparar un catalizador trimetálico.

Neri et al. [108] realizaron una amplia caracterización de catalizadores de PtSn sobre carbón activado, obteniendo evidencias de formación de aleaciones de PtSn en aquellos catalizadores más ricos en Sn. La caracterización de dichos catalizadores fue comparada con los datos disponibles en la bibliografía sobre reacciones de hidrogenación de aldehídos insaturados.

Galvano et al. [109] llevaron a cabo la reacción de hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores de RuSn sobre carbón activado, verificando un incremento en la actividad y selectividad al alcohol insaturado. En este trabajo se postula que la hidrogenación del enlace C=O se produce en los sitios asociados a especies de Sn iónicas.

Vilella et al. [110-112] realizaron estudios sobre reacciones de hidrogenación de citral y de carvona, en particular estudiaron catalizadores de PtSn sobre SiO₂ y catalizadores de Pt,

PtGe y PtSn soportados sobre carbón granular y fieltros de carbón, utilizando varias técnicas de preparación de los catalizadores entre las que se puede destacar la de reacción superficial controlada. En sus estudios, Vilella et al. encontraron que la selectividad no sólo depende del promotor adicionado sino que varía según el soporte utilizado para la preparación del catalizador.

Toebes et al. [113] estudiaron catalizadores de Pt basados en fibras de carbón, para establecer la influencia de la composición química de la superficie del soporte en la performance catalítica en la hidrogenación en fase líquida de cinamaldehído, encontrando que la actividad disminuía con el aumento del número de grupos ácidos sobre el soporte.

Jung et al. [114] sintetizaron nanotubos y fibras de carbón, y prepararon catalizadores basados en Pt y en Pd con esos soportes. Luego, los mismos fueron puestos a prueba en dos reacciones de hidrogenación: de cinamaldehído y de 1-octino. Hallaron que la nanoestructura y la funcionalización de la superficie tenían mucha influencia en los resultados de selectividades y actividades en ambas reacciones.

Li et al. [115,116] estudiaron la reacción de hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores de PtCo soportados sobre nanotubos de carbón, encontrando que la interacción existente entre el Pt y el Co, depositados mayoritariamente en las paredes exteriores de los nanotubos, mejoraban la performance catalítica del catalizador.

Tessonier et al. [117] estudiaron la reacción de hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores de Pd, preparados por simple impregnación de los nanotubos de carbón con una sal de paladio, hallando una interacción particular de la fase metálica con el soporte.

Recientemente, Teddy et al. [118] investigaron sobre la influencia del tamaño de partícula y la composición de catalizadores de PtRu soportados sobre nanotubos de carbón, obteniendo selectividades y actividades muy elevadas en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído, hacia el alcohol insaturado. Estos autores postularon la existencia de aleaciones de PtRu sobre el soporte, las que explicarían los resultados obtenidos.

Sobre la misma reacción, Plomp et al. [119] estudiaron catalizadores de Pt y Ru sobre fibras de carbón, observando que los catalizadores con mayor tamaño de partículas mostraron la mejor selectividad hacia el alcohol, cuando se tenían grupos oxigenados superficiales. El efecto contrario fue observado para el caso de los soportes sin grupos

oxigenados. Como resultado de este trabajo, se propuso un modelo para explicar el rol de los grupos funcionales presentes en la superficie del soporte, frente al tamaño de las partículas metálicas activas.

Otros autores también trabajaron sobre esta reacción comparando la performance catalítica de los catalizadores soportados sobre nanotubos y fibras de carbón con otros soportes, obteniendo muy buenos resultados [120,121].

A pesar de la gran cantidad de trabajos encontrados para cinamaldehído, existen en la actualidad pocos estudios sobre la reacción de hidrogenación de citral en los que se utilizan soportes carbonosos no activados. Cabe destacar que en ninguno de ellos se relaciona la génesis de los materiales carbonosos con el comportamiento catalítico observado. Además, no existen trabajos exhaustivos sobre la utilización de segundos metales en estos soportes para esta reacción.

Con respecto al uso de carbón Vulcan como soporte de catalizadores para reacciones de hidrogenación, Asedegbega-Nieto et al. [10] utilizaron catalizadores de Pt soportados sobre nanotubos de carbón y carbón Vulcan para estudiar la estereoselectividad hacia los distintos alcoholes obtenidos en la hidrogenación de citral, evidenciándose una mayor selectividad hacia alcoholes insaturados en los catalizadores de Pt sobre nanotubos de carbón. Éste es uno de los pocos trabajos en el que se utiliza carbón Vulcan en la preparación de catalizadores para reacciones de hidrogenación. Además, particularmente sobre carbón Vulcan, Asedegbega-Nieto et al. [10] y Serrano-Ruiz et al. [11] utilizaron este material carbonoso como soporte catalítico para reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, comparando su comportamiento con catalizadores preparados sobre otros soportes carbonosos grafiticos. Pero sólo se han estudiado catalizadores de Pt sobre este material, dejando abierta la incógnita sobre el comportamiento y desempeño de catalizadores bimetálicos sobre el mismo.

Resulta importante destacar que existen muy pocos trabajos en los que se estudien cuplas bimetálicas soportados sobre negros de carbón y materiales grafiticos, ya que generalmente se ha estudiado el carbón activado, dada su elevada área superficial.

Asimismo, se debe mencionar que a pesar de que los nanotubos de carbón aparecieron más recientemente, existen varios estudios sobre los mismos en hidrogenaciones selectivas [97-100,102,117,118]. Sin embargo, hay muy pocos estudios que investiguen la

hidrogenación de citral llevada a cabo con catalizadores metálicos soportados sobre nanotubos de carbón, y además ninguno de ellos involucra cuplas bimetálicas que modifiquen el desempeño catalítico [122,126].

A pesar de haber realizado una búsqueda completa y exhaustiva de la literatura disponible sobre el tema, se han encontrado pocos trabajos realizados para la reacción de hidrogenación selectiva de citral, como molécula modelo, utilizando catalizadores de Pt soportado sobre materiales carbonosos novedosos, como son los nanotubos de carbón. Más aun, son contados los trabajos existentes en el área en los que se estudia el carbón Vulcan como soporte de catalizadores para Química Fina.

1.6. Objetivos del presente trabajo de Tesis

Dentro del estudio de la catálisis heterogénea, un aspecto interesante para su estudio consiste en correlacionar los métodos y condiciones de preparación de los catalizadores, con sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento catalítico, sin perder de vista la influencia que los distintos soportes de catalizadores tienen sobre la performance catalítica final. Resulta de suma importancia el hecho de poder desarrollar nuevas formulaciones catalíticas que mejoren los resultados ya existentes en el tema, trabajando sobre bases teóricas firmes, encontrando evidencias para cada postulado que se presente.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se presentan a continuación los objetivos del presente trabajo de investigación.

1.6.1. Objetivos generales

Estudiar las etapas de síntesis de catalizadores basados en metales nobles para su uso en hidrogenaciones selectivas de aldehídos α,β -insaturados. En estos casos se utilizan metales nobles modificados por la adición de promotores, soportados sobre distintos carbones no activados, estructurados (nanotubos de carbón) y no estructurados (carbón Vulcan).

1.6.2. Objetivos específicos

i) Estudiar la influencia de la química superficial del soporte sobre la formación de la fase metálica, explorando técnicas que modifiquen la composición química del soporte incorporando grupos superficiales, tendientes a mejorar la dispersión del metal noble.

ii) Estudiar la relación que existe entre las características de la fase metálica y las propiedades superficiales de los distintos soportes, determinando los parámetros de preparación que permitan obtener el mejor catalizador en términos de actividad y selectividad.

iii) Determinar la relación metal activo/promotor que resulte adecuada para la hidrogenación selectiva de citral a alcoholes insaturados, utilizándose varios promotores (Fe, Sn, Ga, In).

iv) Estudiar la incidencia del tipo y concentración de impurezas de los materiales carbonosos sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores preparados.

v) Estudiar comparativamente el método de preparación de catalizadores por deposición-reducción en fase líquida con el método clásico de impregnación convencional.

1.7. Bibliografía

- [1] M. Terrones, H. Terrones. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 361 (2003) 2789.
- [2] H. Kroto. *Science*. 242(1988)1139.
- [3] J. Teddy, Tesis Doctoral: CVD synthesis of carbon nanostructures and their applications as supports in catalysis: Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-Ru bimetallic catalysts - Electrocatalysts for electrodes in polyelectrolyte membrane fuel cells, Toulouse University, 2009.
- [4] <http://invsee.asu.edu/nmodules/Carbonmod>
- [5] S.Y. Boey, D.J. Bacon. *Carbon* 24 (1986) 557.
- [6] I.M.J. Vilella, Tesis Doctoral: Estudios sobre catalizadores metálicos soportados sobre carbón granular, fibras y fieltros de carbón activado, Universidad Nacional del Litoral, 2002.
- [7] M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, A. Ohta. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2572.
- [8] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke. *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 259.
- [9] O. Wohler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, P. Kleinschmit. W. Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, vol. A5, VCH, Weinheim, 1986, p. 95.
- [10] E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. *Carbon* 44 (2006) 804.
- [11] J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 253 (2008) 159.
- [12] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 17910.
- [13] F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, M., S.R. de Miguel, O.A. Scelza, H.R. Corti. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8193.
- [14] E. Antolini. *App. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 1.
- [15] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* 318 (1985) 162.
- [16] S. Subramoney. *Adv. Mater.* 10 (1998) 1157.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, 1996, 1st edn., pp. 1-505. San Diego: Academic.
- [18] J.C. Charlier, J.P. Issi. *App. Physics A* 67 (1998) 79.
- [19] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. *App. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 337.
- [20] P. M. Ajayan. *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787.
- [21] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. *Nature* 358 (1992) 220.

- [22] M. Terrones, W.K. Hsu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. Nanotubes: a revolution in material science and electronics. In Fullerenes and related structures: topics in chemistry series, 1998, ed. A. Hirsch, vol. 199, cap. 6, pp. 189–234. Springer.
- [23] H. Dai. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application, Springer, New York, 2001, p. 29.
- [24] S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4661.
- [25] E. Sánchez, Y. Yang, J. Find, Th. Braun, R. Schoonmaker, T. Belz, H. Sauer, O. Spillecke, Y. Uchiga, R. Schlögl. Sc. and Tech. in Catal. 48 (1998) 317.
- [26] R. Schlögl. Carbons, en Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim. Wiley-VCH Federal Republic of Germany, 1997.
- [27] F. Rodríguez-Reinoso. en Porosity in Carbons: Characterization and Applications, London, 1995, pp. 253.
- [28] L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, in: P.A. Throver (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 25, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997, pp. 11–243.
- [29] F. Rodríguez-Reinoso. Carbon 36 (1998) 159.
- [30] C.N. Satterfield. Heterogenous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [31] P. Roisson, J.-P. Brunelle, P. Nortier. Catalyst Supports and Supported Catalysts, A.B. Stiles (Ed.), Butterworth, Boston, 1987, p. 11.
- [32] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Carbon 30 (1992) 1111.
- [33] C. Hagelücken, Erzmetall 49 (1996) 122.
- [34] S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker, E. Ruckenstein. Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- [35] A.J. Bird. Catalyst Supports and Supported Catalysts, A.B. Stiles (Ed.), Butterworths, Boston, 1987, p. 107.
- [36] M. Menon, A.N. Andriotis, G.E. Froudakis. Chem. Phys. Lett. 320 (2000) 425.
- [37] S. Park, D. Srivastava, K. Cho. Nano Lett. 3 (2003) 1273.
- [38] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, A.N. Andriotis, M.E. Menon. Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 193105.
- [39] H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. Dai. J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 9058.
- [40] A. Maiti, A. Ricca, Chem. Phys. Lett. 395 (2004) 7.
- [41] W. Chen, X. Pan, M.G. Willinger, D.S. Su, X. Bao. J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 7421.
- [42] E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F. Beguin. Carbon 43 (2005) 786.

- [43] E. Raymundo-Pinero, T. Cacciaguerra, P. Simon, F. Beguin, *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005) 184.
- [44] X. Lu, Z. Chen, P. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 20.
- [45] R.P. Gao, Z.L. Wang, Z.G. Bai, W.A. de Heer, L.M. Dai, M. Gao. *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 622.
- [46] J.H. Bitter. *Nanocatalysis*, D.Y. Murzin (ed.), Research Signpost, Kerala, India (2006) 99.
- [47] C.A. Leon, L.R. Radovic. *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. P. A. Throver. Marcel Dekker, New York, 1994, p. 213.
- [48] C. Perego, P. Villa. *Catal. Today* 34 (1997) 281.
- [49] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. *Carbon* 30 (1992) 797.
- [50] H. P. Boehm. *Carbon* 32 (1994) 759.
- [51] T.D. Tran, S.H. Langer. *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1551.
- [52] V. Machek, J. Hanika, K. Sporcka, V. Ruzicka, J. Kunz. *Czech. Chem. Commun.* 46 (1981) 3270.
- [53] C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez- Reinoso, C. Salinas-Martinez de Lecea. *J. Catal.* 115 (1989) 98.
- [54] S.H. Yang, W.H. Shin, J.W. Lee, S.Y. Kim, S.I. Woo, J.K. Kang. *J. Phys. Chem. B* 110 (2005) 13941.
- [55] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105.
- [56] M.L. Toebes, J.M.P. Van Heeswijk, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. *Carbon* 42 (2004) 307.
- [57] G. Ovejero, J.L. Sotelo, M.D. Romero, A. Rodriguez, M.A. Ocana, G. Rodriguez, J. Garcia. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2206.
- [58] A. Zamudio, A.L. Elías, J.A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez- Gattorno, F. Lupo, M. Rühle, D. J. Smith, H. Terrones, D. Díaz, M. Terrones. *Small* 2 (2006) 346.
- [59] R. Chetty, S. Kundu, W. Xiaa, M. Brona, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhlera. *Electroch. Acta* 54 (2009) 4208.
- [60] A.H. Nevidomskyy, G. Csanyi, M.C. Payne. *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 105502.
- [61] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, G. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 4925.
- [62] A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot. *Faraday Discuss.* 91 (1992) 69.
- [63] R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill (Eds.), *Stud. Surf. Sci., Catal.*, vol. 123, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 433.

- [64] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Preparation of Solid Catalysts, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [65] M. Lashdaf, A.O.I. Krause, M. Lindblad, M. Tiitta, T. Venäläinen. Appl. Catal. A 241 (2003) 65.
- [66] S. Hermans, J. Sloan, D.S. Shepard, B.F.G. Johnson, M.L.H. Green. Chem. Commun. (2002) 276.
- [67] G. An, P. Yu, L. Mao, Z. Sun, Z. Liu, S. Miao, Z. Miao, K. Ding. Carbon 45 (2007) 536.
- [68] P. Serp, P. Kalck, R. Feurer. Chem. Rev. 102 (2002) 3085.
- [69] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson. J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 507.
- [70] J. Hájek, N. Kumar, H. Karhu, L. Cervený, J. Väyrynen, T. Salmi, D.Yu. Murzin. E. Gaigneaux (Ed.), Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 143, Elsevier, 2002, p. 757.
- [71] P. Claus, A. Brückner, C. Morh, H. Hofmeister. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 11430.
- [72] P. Claus, H. Hofmeister. J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 2766.
- [73] V. Ponec. Stud. Surf. Sc. Catal. 11 (1982) 63.
- [74] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin. App. Catal. A: Gen. 292 (2005) 1.
- [75] V. Ponec. Appl. Catal. A: Gen. 149 (1997) 27.
- [76] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. J. Catal. 290 (2012) 37.
- [77] G. Leendert Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kaptjein, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3956.
- [78] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera. J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 170.
- [79] C.-Y. Yen, Y.-F. Lin, C.-H. Hung, Y.-H. Tseng, C.-C.M. Ma, M.-C. Chang, H. Shao. Nanotechnology 19 (2008) 045604.
- [80] K. N, C. Bauer, D. Garbe. Common Fragante and Flavor Materials, VCH, Weinheim, 1985.
- [81] P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard. W. Pascoe (Ed.), Catalysis of Organic Reactions, Marcel Dekker, New York, 1991, p. 1.
- [82] F.V. Wells, M. Billot. Perfumery Technology, E. Horwood Publishers, Chichester, UK, 1981, pp. 149.
- [83] Ullmann's Encyclopedic of Industrial Chemistry, 6th ed., vol. 14, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 123.
- [84] P. Mäki-Arvela, L.-P. Tiainen, R. Gil, T. Salmi. Stud. Surf. Sc. Catal. 108 (1997) 273.
- [85] U.K. Singh, M. A. Vannice. Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 497.

- [86] S. Galvagno, C. Milone, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo. *Stud. Surf. Sc. Catal.* 78 (1993) 163.
- [87] T. Mallat, A. Baiker. *App. Catal. A: Gen.* 200 (2000) 3.
- [88] P. Gallezot, D. Richard. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81.
- [89] U.K. Singh, M.A. Vannice. *J. Catal.* 199 (2001) 73.
- [90] B. Coq, F. Figueras, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1753.
- [91] M. Englisch, V. S. Ranade, J.A. Lercher. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 121 (1997) 69.
- [92] T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec. *J. Catal.* 151 (1995) 431.
- [93] P. Claus. *Top. Catal.* 5 (1998) 51.
- [94] P. Kluson, L. Cervený. *Appl. Catal. A* 128 (1995) 13.
- [95] C. Mohr, P. Claus. *Sci. Progress* 84 (2001) 311.
- [96] N. Homs, J. Llorca, P. de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1782.
- [97] Z.-T. Liu, C.-X. Wang, Z.-W. Liu, J. Lu. *App. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 114.
- [98] H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian. *Catal. Commun.* 8 (2007) 452.
- [99] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Klack, P. Serp. *J. Catal.* 240 (2006) 18.
- [100] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp. *Carbon*, 46 (2008) 1194.
- [101] V. Lordi, N. Yao, J. Wei. *Chem. Mater.* 13 (2001) 733.
- [102] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang. *J. Catal.* 276 (2010) 314.
- [103] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 136 (1996) 231.
- [104] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 63.
- [105] F. Coloma, J. Llorca, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3063.
- [106] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodríguez-Reamos. *J. Catal.* 204 (2001) 450.
- [107] N. Mahata, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 159.

- [108] G. Neri, C. Milone, S. Galvagno, A.P.J. Pijpers, J. Schwank. *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 105.
- [109] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Capannelli. *J. Mol. Catal.* 78 (1993) 227.
- [110] I.M. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 37.
- [111] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 284 (2008) 161.
- [112] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 247.
- [113] M.L. Toebes, Y. Zhang, J. Hájek, T.A. Nijhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Y. Murzin, D.C. Koningsberger, K.P. de Jong. *J. Catal.* 226 (2004) 215.
- [114] A. Jung, A. Jess, T. Schubert, W. Schütz. *App. Catal. A: Gen.* 362 (2009) 95.
- [115] Y. Li, Z.-G. Li, R.-X. Zhou. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 140.
- [116] Y. Li, P.-F. Zhu, R.-X. Zhou. *App. Surf. Sc.* 254 (2008) 2609.
- [117] J.P. Tessonier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu. *App. Catal. A: Gen.* 288 (2005) 203.
- [118] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp. *J. Catal.* 278 (2011) 59.
- [119] A.J. Plomp, H. Vuori, A.O.I. Krause, K.P. De Jong, J.H. Bitter. *App. Catal. A: Gen.* 351 (2008) 9.
- [120] M. Lashdaf, A. Hase, E. Kauppinen, A.O.I. Krause. *Catal. Lett.* 52 (1998) 199.
- [121] Th. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. *Catal. Today* 66 (2001) 381.
- [122] G. Guo, F. Qin, D. Yang, C. Wang, H. Xu, S. Yang. *Chem. Mater.* 20 (2008) 2291.
- [123] Y.-J. Zhang, J.-Y. Li, W.-Z. Li, Q. Xin. *J. Chinese Universities* 26 (2005) 1345.
- [124] Y. Tang, D. Yang, F. Qin, J. Hu, C. Wang, H. Xu. *J. Sol. St. Chem.* 182 (2009) 2279.
- [125] F. Qin, W. Shen, C. Wang, H. Xu, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2095.
- [126] J. Khanderi, R. C. Hoffmann, J. Engstler, J. J. Schneider, J. Arras, P. Claus, G. cherkashinin. *Chemistry-A European J.* 16 (2010) 2300.

Capítulo 2:
**Técnicas experimentales de caracterización
y de evaluación catalítica**

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 2:

Técnicas experimentales de caracterización y de evaluación catalítica

2.1. Sobre las técnicas a utilizar

En el presente capítulo se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización, tanto de los soportes carbonosos utilizados como de los catalizadores mono y bimetálicos preparados para su estudio durante el transcurso de esta tesis.

En primer lugar se caracterizaron los materiales carbonosos, utilizados como soportes, determinando sus propiedades a través de los siguientes análisis: *i.* propiedades texturales (área superficial y distribución de tamaños de poros); *ii.* análisis del contenido de impurezas (por EDX y por ICP); *iii.* punto isoeléctrico, pI (o punto de carga cero); *iv.* química superficial (mediante desorción a temperatura programada, TPD).

Posteriormente, se prepararon los catalizadores de interés y se los caracterizó analizando la fase metálica por medio de las siguientes técnicas: *i.* espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS); *ii.* medidas de quimisorción de hidrógeno; *iii.* reducción a temperatura programada (TPR); *iv.* reacciones sondas (deshidrogenación de ciclohexano -CHD-, hidrogenólisis de ciclopentano -CPH-, e hidrogenación de benceno -BH-); *v.* microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Cabe destacar que en este capítulo además, se detalla el equipamiento necesario para llevar a cabo la reacción de hidrogenación selectiva de citral, la cual es objeto de estudio en la presente Tesis.

A continuación se detallan las técnicas de caracterización antes mencionadas.

2.2. Técnicas de caracterización utilizadas para los soportes

2.2.1. Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaños de poros

Para la evaluación de las propiedades texturales se utilizó la adsorción de gases y vapores por fisisorción, ya que representa una de las técnicas más utilizadas. Mediante esta técnica, se determinó el área superficial y la distribución de tamaños de poros de los materiales carbonosos utilizados como soportes.

Cabe recordar que los carbones con los que se trabaja en la presente tesis representan un tipo de carbón gráfico caracterizados por áreas de superficie interna entre 200 y 250 m²g⁻¹. Estos carbones porosos están formados por secciones no homogéneas de láminas gráficas de pequeño tamaño, que se tuercen y se unen formando redes tridimensionales, cuyos intersticios conforman la porosidad. Los cambios de tamaño, forma, deformación o entrecruzamientos de las láminas no modifican la porosidad, sino las propiedades físicas como la densidad del bulk, la dureza, etc. [1].

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de soportes y catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y, por lo tanto, las limitaciones de la técnica, es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

El proceso de fisisorción (o adsorción física) se produce cuando un gas (el adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (el adsorbente), originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ mol⁻¹. La fisisorción de un gas sobre la superficie de un sólido es casi siempre exotérmica y puede cubrir más de una monocapa.

Las fuerzas de Van der Waals son las responsables de este fenómeno, estas se pueden dividir en: *i.* fuerzas de dispersión, o fuerzas de London, que provienen de fluctuaciones instantáneas de la distribución electrónica interior de un átomo o de una molécula; *ii.*

fuerzas de tipo dipolo, debida a atracciones de tipo dipolo-dipolo o bien dipolo-dipolo inducido.

Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante se puede describir mediante una isoterma de adsorción. La determinación de las isotermas normalmente implica realizar un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce un ciclo de histéresis. Estas isotermas permiten determinar el volumen adsorbido a una determinada presión y calcular también el área superficial del sólido, la distribución y el tamaño de poro y los calores de adsorción.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido evacuando los gases y la humedad que puedan tener adsorbidos. Esto se hace mediante bombas de vacío y un aumento de la temperatura del sólido a desgasificar. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo requerido es de 10^{-4} Torr. La velocidad de desgasificación depende fuertemente de la temperatura; cuanto mayor sea ésta, más rápidamente se desgasifica la muestra, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido debidos al efecto de una temperatura muy elevada. Por esta razón el intervalo de temperaturas de desgasado no es muy variable, puede oscilar entre los 100-130 °C [2].

Las isotermas de adsorción de N_2 se determinan a temperaturas de -196 °C y se utilizan generalmente métodos volumétricos. El procedimiento para determinar las isotermas de adsorción comienza por introducir una cierta cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se determina punto a punto introduciendo sucesivas cargas de gas a diferentes presiones, dejando el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio correspondiente a cada punto. Normalmente, para determinar el volumen muerto se usa helio. A continuación se muestran en la Figura 2.1 los tipos de isotermas de adsorción, en ella además se indican los ciclos de histéresis de adsorción y desorción.

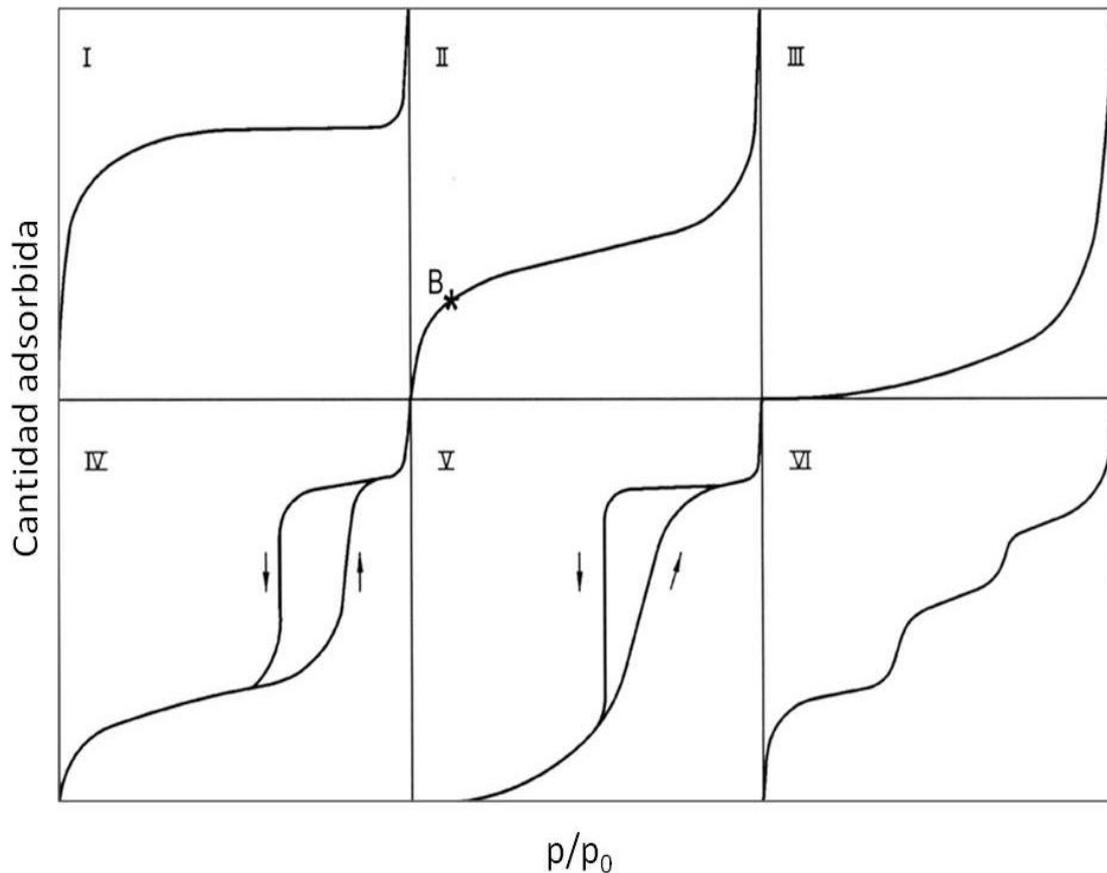


Figura 2.1. Tipos de isothermas de adsorción

La clasificación de las isothermas se basa en las diferentes interacciones que puede tener el sólido con el adsorbato y, por lo tanto, está relacionada con la porosidad del mismo. La mayoría de las isothermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos, que según el caso pueden presentar histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes). La isoterma del tipo I es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas. Actualmente, se acepta el punto de vista de que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos). El tipo de isoterma I se encuentra en muchos tipos de carbones porosos y de zeolitas. La isoterma reversible del tipo II, es típica de un sólido macroporoso o no poroso. La isoterma refleja la formación de una monocapa y multicapas. La isoterma tipo III es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo. Las isothermas de este tipo no son muy comunes y se dan cuando la interacción absorbente-adsorbato es muy débil. La isoterma del tipo IV se da en los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso de condensación capilar. Las isothermas de este tipo se presentan

en la mayor parte de los catalizadores industriales. La isoterma del tipo V no es muy común, siendo difícil su interpretación, está relacionada con la isoterma tipo III, en la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de presión relativa. La isoterma del tipo VI se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el B.E.T., basado en la teoría de Brunauer, Emmet y Teller [3]. La teoría B.E.T. está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción, siendo igual al calor latente de evaporación. Las consideraciones generales de la teoría B.E.T. son: *i.* no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial), *ii.* no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, *iii.* las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma B.E.T., según la Ecuación 2.1:

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde: n es la cantidad o volumen adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 0 °C) a una presión parcial de adsorbato (p), p_0 es la presión de saturación del N₂ a -196 °C, n_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa, c es una constante relacionada con la energía de adsorción, que viene dada por la Ecuación 2.2:

$$c = \frac{\exp(H_1 - H_2)}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde: H_1 es el calor de adsorción de la monocapa, H_2 es el calor latente de vaporización del adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura de medición.

La ecuación B.E.T. presenta una relación lineal entre los factores:

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} \text{ y } \frac{p}{p_0}$$

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa n_m se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato. Representando $p/(n \cdot (p_0 - p))$ vs. p/p_0 , a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la Ecuación 2.1 se obtienen la pendiente, $(c - 1)/(n_m \cdot c)$, y la ordenada en el origen, $1/(n_m \cdot c)$. De esta manera quedan determinados los valores de c y n_m . Normalmente el intervalo de linealidad de la isoterma de B.E.T. se cumple para valores entre 0,05 y 0,30 de p/p_0 . Si previamente se conoce el área de cada molécula de adsorbato (a_m), el área superficial A_{BET} ($m^2 g^{-1}$) se puede calcular a partir de n_m , según la Ecuación 2.3:

$$A_{BET} = n_m N_A a_m \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde: N_A es la constante de Avogadro. Emmett y Brunauer, asumieron dos premisas: el valor de a_m para el N_2 es de $0,162 \text{ nm}^2$, y que el empaquetamiento en la monocapa es el mismo que en la fase líquida [4].

En el presente trabajo de Tesis, para la determinación de la superficie específica y el volumen de poros se utilizó un equipo Quantachrome Corporation NOVA-1000. Para el desgasado de la muestra se hizo un tratamiento a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ con manta calefactora, 2 h, y presión final 10^{-4} mmHg con sistema de bomba mecánica y difusora. El volumen muerto se determinó con He 5,0 (AGA 99,999%) a la temperatura del N_2 líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). Se usó la isoterma de adsorción de N_2 (AGA 99,995%) a la temperatura del N_2 líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). La pesada de la muestra se hizo en atmósfera de He (AGA 99,999%) a temperatura ambiente.

2.2.2. Análisis del contenido de impurezas

2.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido-Microanálisis de rayos X (SEM-EDX)

La microscopía electrónica se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. En particular, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta es proporcional a la longitud de onda λ de la descarga incidente. Así, cuanto menor es λ ,

menor es el tamaño que se puede diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra algunas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen.

Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0,05 Å. Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y el tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre las diferentes fases. Todos estos datos podrán correlacionarse con el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores [5]. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de un equipo SEM-EDX.

El análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX sigla en inglés) permite el análisis químico de un área superficial seleccionada. El resultado es un histograma donde se representa energía frente a intensidad. Aunque esta técnica es muy usada para el análisis cualitativo ofrece menor fiabilidad en análisis cuantitativo. Esta técnica presenta la limitación de no poder ser usada en elementos ligeros, así como un límite de detección alto, que puede llegar hasta el 0,8 % atómico para elementos de número atómico entre 10 y 80.

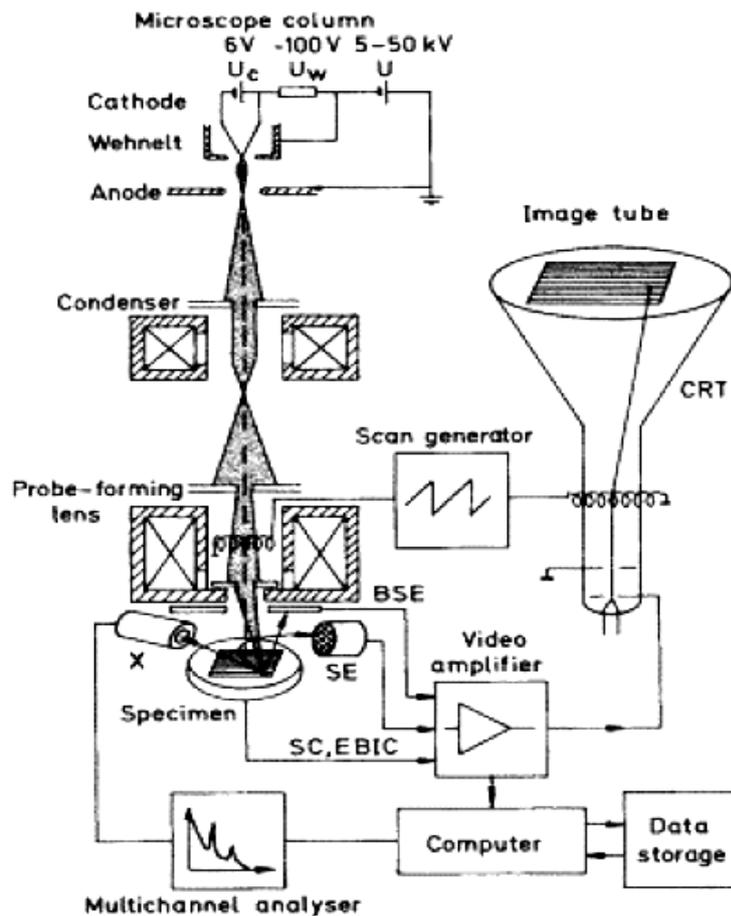


Figura 2.2. Esquema del equipo de SEM-EDX

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL, modelo JSM-35C, operado en 2 kV, equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales marca SemAfore. Este equipo está acoplado con una Microsonda EDAX 9100. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV.

El análisis de las impurezas del carbón granular se llevo a cabo sobre las cenizas de los carbones, las que se obtuvieron por el quemado total ("burn-off") de los mismos con aire a 500 °C en un horno eléctrico.

2.2.2.2. Plasma de acoplamiento conductivo-Espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) surge como fuente de excitación en espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES), pero en la última década ha crecido extraordinariamente su aplicación como fuente de ionización en espectrometría de masas (ICP-MS) y en espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES). Este rápido desarrollo se debe a sus excelentes características para el análisis elemental. En primer lugar, está la posibilidad de obtener límites de detección en el intervalo de partes por trillón para la mayor parte de los elementos de la tabla periódica, generalmente 2-3 órdenes de magnitud menores para ICP-OES con respecto a ICP-AES. En segundo lugar, el espectro de masas inorgánico es sencillo y fácil de interpretar. La abundancia isotópica natural de los elementos sirve como patrón para la identificación de las especies presentes en la muestra.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) se utiliza para la realización de análisis químico elemental (análisis cualitativo, semicuantitativo y cuantitativo) y medida de relaciones isotópicas en una gran variedad de muestras. Es una fuente de ionización a presión atmosférica que permite la introducción continua de muestras líquidas (mediante nebulización), sólidas (mediante ablación láser) o gaseosas (acoplamiento Cromatografía de Gases ICP-MS o generación de hidruros). La muestra introducida en el plasma de argón sufre temperaturas superiores a los 6000 grados centígrados lo que conduce a la ruptura de todos los enlaces químicos (atomización) y la ionización de los elementos en función de su potencial de ionización.

El plasma ICP produce de forma casi exclusiva iones monoatómicos y monopositivos (M^+) que posteriormente se pasan a un espectrómetro de emisión óptica para su análisis. La mayor parte de los elementos de la tabla periódica se pueden ionizar en un ICP y detectar posteriormente en el espectrómetro de emisión óptica (elementos que no se pueden determinar son H, C, N, O, F y los gases nobles). La interpretación de un espectro de emisión es simple ya que las abundancias isotópicas de los elementos naturales son conocidas. Las posibilidades de cuantificación mediante ICP-OES incluyen el análisis semicuantitativo mediante la curva de respuesta elemental y el análisis cuantitativo mediante calibrado con patrones internos [6]. En la Figura 2.3 se presenta un esquema del equipo ICP.

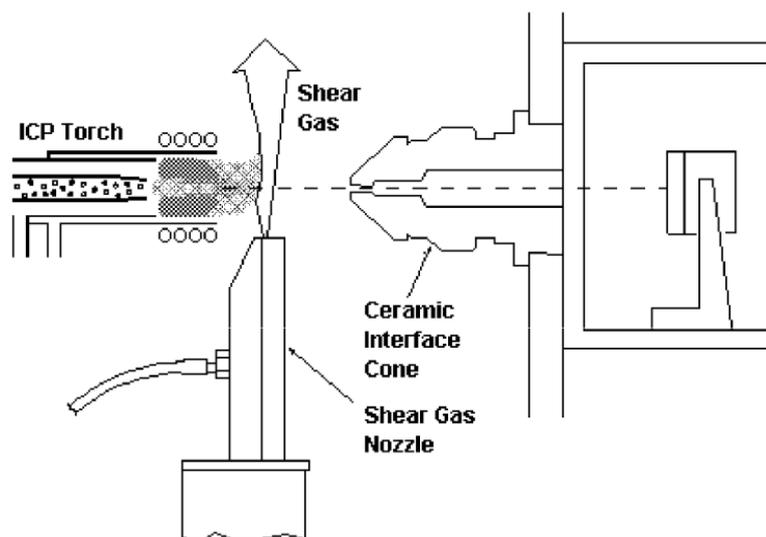


Figura 2.3. Esquema del equipo de ICP-OES

Como consecuencia de la heterogeneidad de los soportes utilizados, se utilizaron diversas técnicas de digestión para su análisis.

2.2.3. Determinación del punto isoeléctrico

Como se describió en el Capítulo 1, las propiedades anfóteras del carbón están determinadas por su química superficial constituida principalmente por grupos que contienen oxígeno. Otros heteroátomos que pueden integrar los grupos superficiales son hidrógeno, nitrógeno y azufre. El origen de los grupos funcionales surge del ambiente químico en que se encuentran: mezcla oxidativa de gases, aire, o atmósferas bien definidas en tratamientos post-síntesis a los que se exponen las superficies de carbón recién formadas.

Un gran número de grupos funcionales se crean durante el proceso de activación por saturación de los enlaces resonantes o móviles. Esto produce una rica superficie química que se usa para adsorción selectiva. Además, determina las propiedades de intercambio iónico que son relevantes para las funciones catalíticas [7].

Hay que recordar que los materiales carbonosos son un tipo especial de materiales anfóteros debido a una determinada distribución de concentración de los grupos

En soluciones coloidales la medición del pH es delicada pues depende de la distancia promedio entre las partículas y el electrodo. Esto explica por qué este último es función de la velocidad de agitación de la solución. La mejor medida es el valor que se obtiene sin mezclar, colocando al sólido en el fondo del recipiente y lejos del electrodo. Esta medida puede considerarse como el pH del seno de la solución [9].

A continuación se analizarán algunos de los métodos más usuales que se pueden aplicar para estimar la naturaleza e importancia de la polarización superficial de un óxido como función del pH de la solución:

i) Electroforesis: Esta técnica permite medir la velocidad de una partícula cargada en suspensión cuando se la coloca en un campo eléctrico. La velocidad electroforética es proporcional a la diferencia de potencial entre las áreas opuestas de la doble capa (potencial Zeta). De este modo, es posible determinar experimentalmente el signo y la importancia de la polarización de una partícula de sólido.

ii) Neutralización a pH constante: Este método mide la capacidad de adsorción a pH constante. El procedimiento consiste en colocar el sólido en una solución acuosa cuyo pH se mantiene constante utilizando amoníaco o ácido monocloroacético. Las cantidades de ácidos o bases necesarias para mantener el pH en un dado valor se registran en función del tiempo. Estas cantidades, que se corrigen contra un blanco, corresponden a las cantidades neutralizadas por el soporte. Si el soporte no se disuelve, corresponderán a las cantidades de iones adsorbidos en la superficie del soporte [8].

iii) Técnica de pH de equilibrio: Consiste en preparar una dispersión acuosa con el soporte, y dejarla en reposo hasta llegar a pH constante, lo que indicaría equilibrio de cargas.

Los puntos isoeléctricos de los diferentes carbones con y sin tratamientos oxidativos se determinaron por titulación o neutralización a pH constante en una solución acuosa de KNO_3 [10]. Los experimentos fueron realizados en una atmósfera de N_2 con el objetivo de eliminar la influencia del CO_2 presente en el aire atmosférico que pudiera estar disuelto en solución. En un primer paso, se agitó la solución acuosa de KNO_3 (0,1 N) bajo burbujeo de N_2 puro en un sistema cerrado a temperatura ambiente. Se estabilizó el pH de la solución mediante soluciones acuosas de HNO_3 o KOH , según se necesitara. Luego, se agregaron 500 mg del sólido a caracterizar, dejando en agitación el tiempo suficiente para llegar a un equilibrio,

obteniéndose así el valor del punto isoeléctrico. Finalmente, la suspensión se tituló con HNO_3 (0,05 N) o KOH (0,05 N), para obtener las ramas ácidas y básicas de cada soporte.

2.2.4. Caracterización de la química superficial: desorción a temperatura programada

La caracterización química superficial de un soporte carbonoso implica determinar la cantidad de heteroátomos y su tipo de enlace al esqueleto carbonoso, es decir, la naturaleza de los grupos superficiales. El oxígeno es el heteroátomo más común en los carbones porosos y existe una serie de grupos superficiales con oxígeno que resultan muy interesantes por sus propiedades adsorptivas [11]. Una forma de estudiar la química superficial es a través del tratamiento térmico del carbón oxidado bajo una atmósfera inerte, el cual produce la descomposición selectiva de los grupos con oxígeno, permitiendo así determinar la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales.

Las técnicas de análisis que utilizan tratamientos programados de temperatura permiten conocer la fuerza y la concentración de sitios oxidados. La técnica más comúnmente utilizada para los soportes es la de desorción a temperatura programada (TPD). Este análisis implica el monitoreo de reacciones que se producen en soportes sólidos bajo un calentamiento programado con gas inerte. Los análisis de los productos obtenidos se realizan con un detector de conductividad térmica (TCD). También puede utilizarse un espectrómetro de masa para poder determinar las especies desorbidas.

Esta técnica se aplica al estudio de una muestra que previamente se equilibra con un inerte bajo condiciones bien definidas. A una determinada temperatura, el aumento de energía térmica es mayor que las energías de adsorción de las especies superficiales de este modo permite su desorción. A medida que las moléculas se desorben de la superficie, son arrastradas por un gas carrier hasta un detector de conductividad térmica (TCD). Cabe remarcar que el TCD sólo brinda una cuantificación de las especies desorbidas, sin discriminar su naturaleza. En la Figura 2.5 puede verse un esquema simplificado del equipamiento utilizado para realizar estas experiencias.

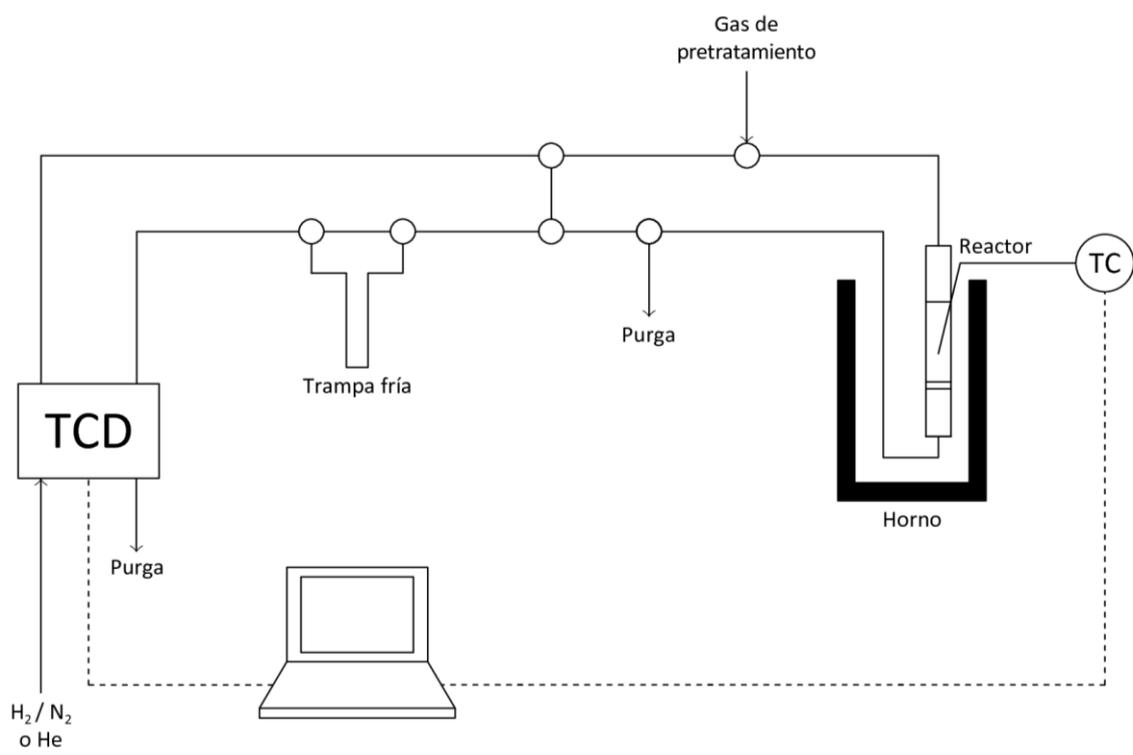


Figura 2.5. Esquema del equipamiento para realizar TPD y TPR

La desorción a temperatura programada de los materiales carbonosos se llevó a cabo en un reactor de flujo acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de los gases. Se calientan 200 mg de la muestra en un horno eléctrico a 6 °C min^{-1} desde 20 °C hasta 750 °C . Durante las determinaciones, circula He a través del reactor a 9 mLmin^{-1} . Pevio a los experimentos de TPD, los carbones se estabilizaron con He a temperatura ambiente durante 1 h.

2.3. Técnicas de caracterización utilizadas para los catalizadores

2.3.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR), es una técnica muy sensible y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo de que la especie química que se quiere estudiar pueda ser reducida.

La técnica se basa en el registro de la velocidad de reducción de un sólido reducible sometido a un aumento lineal de temperatura, mientras pasa a través del mismo un flujo de gas reductor. Esto se consigue midiendo la concentración o los cambios de presión en la fase gaseosa (reactivos o productos) o por cambios de peso del sólido que está siendo reducido. El gas comúnmente usado para la reducción es el hidrógeno, con lo que la cantidad del mismo que se va consumiendo durante la reacción se puede medir fácilmente por diferencia de conductividad térmica del gas antes y después de la reducción. Con el objeto de aumentar la sensibilidad de la técnica, se usan bajas concentraciones de hidrógeno en argón o nitrógeno. Como ya se ha indicado, se emplea generalmente un detector de conductividad térmica (TCD), lo que requiere que las especies volátiles formadas durante la reducción del sólido (agua y otras impurezas) sean retenidas (en una trampa fría) antes de llegar al detector, donde si no se condensaran previamente darían lugar a señales de productos no importantes para la determinación de la reducibilidad.

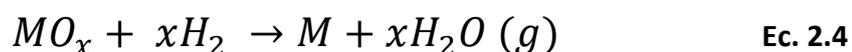
Como alternativa, se puede emplear como detector un espectrómetro de masas, lo que permite la detección simultánea de varias especies sin interferir entre ellas. El resultado final es una representación gráfica de la velocidad de reducción (que es proporcional a la disminución de la concentración de hidrógeno con respecto a la mezcla gaseosa original, y por lo tanto a la respuesta del detector) frente a la temperatura.

La reducción se plasma, en esta representación grafica, como un pico que aparece a una temperatura característica, que depende de la naturaleza química y del entorno del componente reducible. El área del pico refleja la cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción. Este registro se usa como huella dactilar de la reducibilidad del catalizador, mostrando más fielmente que otras técnicas, las características químicas y estructurales del

mismo, debido a que las condiciones de la reacción pueden hacerse muy similares a aquellas en que se encuentra el catalizador en su uso industrial [12].

Esta técnica permite el análisis de la reducibilidad de la función metálica de los catalizadores de metales soportados y del grado de interacción de los metales entre sí y de los metales con el soporte. Esta técnica no proporciona información directa sobre la especie que está siendo reducida. Sin embargo, de acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especies se trata si se dispone de curvas de TPR de materiales de referencia obtenidas en iguales condiciones. Como los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, para obtener información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras se debe trabajar en las mismas condiciones experimentales [13,14].

La reacción química que tiene lugar durante un experimento de TPR en el caso de la reducción con hidrógeno de un óxido metálico, se puede describir, de forma general, por la Ecuación 2.4:



Para la mayoría de los óxidos, la reacción implica una variación de la energía libre estándar ΔG° negativa, lo que hace posible el proceso de reducción. El proceso de reducción puede ser posible incluso con valores de ΔG° positivos, siempre y cuando el valor de la presión parcial del vapor de agua sea muy pequeño. Para que esto se produzca, el agua generada en el proceso de reducción se ha de ir evacuando constantemente de la zona de reacción.

Las experiencias de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo acoplado a una estación de adquisición de datos. El cambio en la conductividad térmica de la mezcla se detecta con un TCD y se registra como una señal eléctrica. Los parámetros experimentales a tener en cuenta son: *i.* velocidad de calentamiento, *ii.* cantidad inicial de especies reducibles (información útil para determinar la masa de la muestra a emplear), *iii.* caudal de la mezcla de gas reductor, y *iv.* concentración de H_2 en la mezcla reductora.

Para las determinaciones de TPR de las diferentes muestras se utilizaron 200 mg de muestra que se calentaron desde 20 hasta 750 °C a 6 °Cmin⁻¹, mientras que una mezcla

gaseosa de 5%v/v de H_2/N_2 fluía a través del reactor a 9 mLmin^{-1} . En la Figura 2.5 puede verse un esquema simplificado del equipamiento utilizado para realizar estas experiencias, el cual es el mismo al utilizado para TPD.

2.3.2. Determinación de la dispersión de la fase metálica: medidas de quimisorción de hidrógeno

La interacción entre el metal y el soporte es un factor esencial que puede determinar las propiedades del catalizador. La interacción con el soporte puede determinar la forma de la partícula e inducir cambios estructurales de los que derivan los diferentes comportamientos catalíticos debidos a modificaciones de los centros activos o de las propiedades electrónicas del cristal metálico. Esta interacción está gobernada principalmente por la fuerza con la que el compuesto precursor interactúa con la superficie del soporte, tanto en la etapa de adsorción como después del tratamiento de activación, por la forma en que se ancla en él y también por el tratamiento realizado para transformar el precursor en el estado metálico.

El grado de dispersión del metal se define como la relación entre el número de átomos metálicos superficiales expuestos y el número total de átomos metálicos. En general, la dispersión puede tomar cualquier valor entre 0 y 1. Bajos valores de dispersión indican que el metal está compuesto de cristales grandes y que la mayoría de los átomos del metal ocupan posiciones internas. Valores de dispersión entre 0,4 y 0,7 corresponden a cristales muy pequeños cuyos diámetros promedio están comprendidos entre los 20 y 50 Å. Valores de dispersión que tienden a la unidad indican que prácticamente todos los átomos del metal están expuestos. Es la región intermedia de valores de dispersión entre 0,4 y 0,7 la que brinda más información respecto a la correlación entre actividad y estructura superficial [15].

Los métodos empleados para determinar la dispersión se pueden agrupar en métodos físicos y métodos de quimisorción gaseosa. Los métodos de quimisorción pueden ser volumétricos o gravimétricos. Los primeros se basan en la determinación del volumen del gas quimisorbido, ya sea por técnicas dinámicas o estáticas. Los gravimétricos miden el incremento del peso por adsorción de un gas. En el caso de los métodos físicos los ejemplos típicos son: microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. Los métodos

volumétricos implican la medición de la cantidad del volumen de gas quimisorbido sobre el metal para completar la monocapa. Este volumen de monocapa, combinado con un correcto conocimiento de la estequiometría de adsorción gas-metal, permite determinar la dispersión metálica. Los métodos que en la actualidad se utilizan para determinar el grado de dispersión y su alcance se muestran en la Figura 2.6.

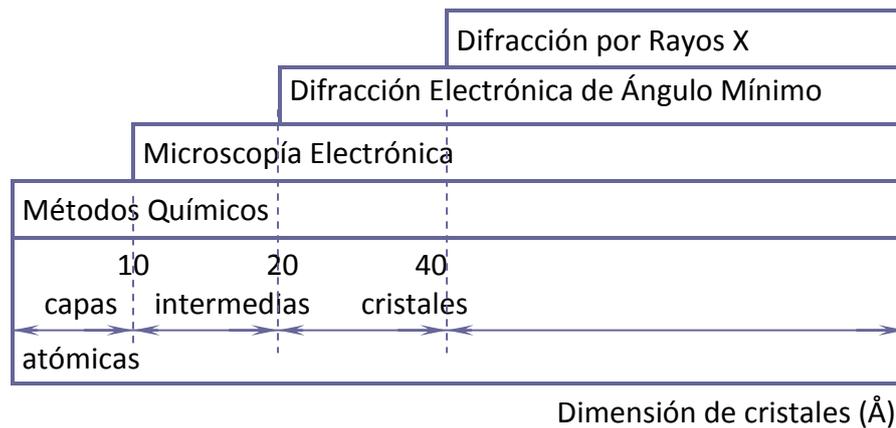


Figura 2.6. Alcance de los métodos físicos y químicos para determinar tamaños de cristales y áreas superficiales de los metales soportados [15].

La adsorción de moléculas de gas o vapor sobre la superficie de un sólido es un fenómeno conocido, pero hay que diferenciar entre la adsorción física que involucra fuerzas débiles de atracción como por ejemplo fuerzas de Van der Waals, de las de adsorción química, que implica fuerzas de interacción elevadas, similares a las de un enlace químico, que es selectiva y ocurre a altas temperaturas. Ésta última se utiliza para determinar la superficie metálica (cantidad de átomos metálicos expuestos) de los catalizadores.

La utilización de esta técnica proporciona una medida de la dispersión de las partículas metálicas activas (ejemplo Pt) en la superficie de un catalizador monometálico. En ciertos casos hay una relación directa entre la medida de dispersión con la actividad de la función metálica. Para catalizadores que contienen dos o más metales no es siempre factible determinar la dispersión de cada uno de ellos mediante el uso de esta técnica.

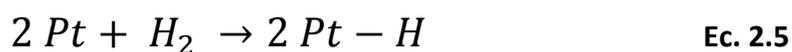
En la práctica deben tenerse en cuenta cuestiones fundamentales. El gas a utilizar como adsorbato debe seleccionarse de manera que produzca una rápida y selectiva adsorción sobre el metal, minimizando la adsorción sobre el soporte. Se elige un adsorbato gaseoso que bajo ciertas condiciones permite la formación de una monocapa sobre el metal, sin participación del soporte. Para la elección de un adsorbato adecuado se puede utilizar la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades quimisortivas de los metales de transición [16].

Metal	Adsorción disociativa	Adsorción asociativa
Hf, Ta, Zr, Nb, W, Ti, V, Mn, Cr, Mo	H ₂ , O ₂ , N ₂ , NO, CO	
Fe, Re	H ₂ , O ₂ , N ₂ , NO, CO	NO, CO
Ni, Co, Tc	H ₂ , O ₂ , NO, CO	NO, CO
Os, Ir, Ru, Pt, Rh, Pd	H ₂ , O ₂ , NO	NO, CO

La quimisorción específica de gases debe reunir otros requisitos: *i.* las condiciones de quimisorción, especialmente la temperatura y la presión deben ser tales que hagan máxima la diferencia de adsorción sobre el metal y sobre el soporte sin interferir en la definición del punto de la monocapa, y *ii.* la necesidad de contar con una información adecuada de la estequiometría de la reacción entre el adsorbato y el metal.

Debido a que en el presente estudio se trabaja con Pt como metal activo, se ha elegido el H₂ como adsorbato, utilizándose un método volumétrico para medir la cantidad de gas adsorbido a temperatura ambiente. La quimisorción de H₂ sobre el Pt presenta la siguiente estequiometría (Ecuación 2.5):



En la Figura 2.7 puede verse un esquema del equipamiento utilizado para realizar estas experiencias.

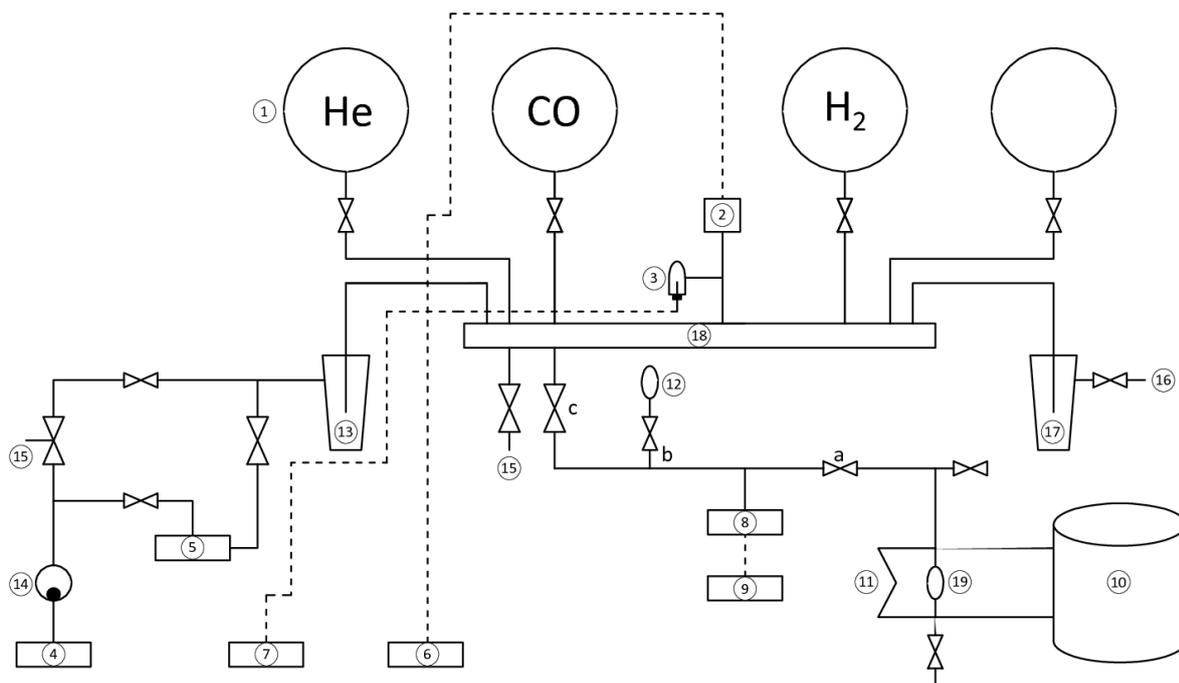


Figura 2.7. Esquema del equipamiento para realizar la quimisorción de gases: 1. balones de gases, 2. medidor de vacío, 3. lámpara de alto vacío, 4. bomba mecánica, 5. bomba difusora, 6,7 y 9. controlador de presión, 8. medidor de presión, 10. varivolt, 11. corbata calefactora, 12. bulbo de calibración de V_m , 13 y 17. trampa de agua, 15. conexión con la atmósfera, 16. carga de gases, 18. manifold, 19. reactor, abc. volumen muerto (V_m).

Esta técnica se aplicó a catalizadores metálicos soportados sobre los diferentes carbones. La quimisorción de H_2 se llevó a cabo a temperatura ambiente en un sistema volumétrico estático. La masa de catalizador utilizada en los ensayos fue de 100-300 mg. En una primera etapa, se realiza el desgasado total (en alto vacío) del sistema y de la muestra a temperatura ambiente, para luego proceder a la reducción con flujo de H_2 del catalizador in-situ a 350 °C durante 2 h. Posteriormente, se realizó un nuevo desgasado en alto vacío (10^{-5} Torr), pero esta vez a la temperatura de reducción (350 °C), durante una hora. Finalmente, el sistema se enfría en vacío hasta la temperatura ambiente, para luego realizar las medidas correspondientes. Las isotermas de adsorción de H_2 se obtuvieron a temperatura ambiente entre 25 y 100 Torr de H_2 [17].

Las isothermas de adsorción son lineales en el rango de presiones utilizadas (25-100 Torr) y la monocapa de H₂ quimisorbido se calcula por extrapolación de la isoterma a presión cero. Con los datos de H₂ quimisorbido, la dispersión metálica se calculó usando la Ecuación 2.6:

$$D = \frac{n_H \cdot X \cdot MM_{Pt}}{W_{cat} \cdot C_{Pt}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde: n_H son los moles de H₂ quimisorbido, X es la estequiometría del H₂ quimisorbido sobre el Pt, MM_{Pt} es la masa molar de Pt, W_{cat} es la masa de catalizador y C_{Pt} es el contenido de Pt.

2.3.3. Reacciones sondas de la fase metálica

En catalizadores soportados, el metal se puede presentar, en general, en dos formas: partículas pequeñas con geometría icosaédrica y/o pentagonal (diámetro menor a 12-15 Å), y partículas grandes con preferencia de la forma cúbica. Las partículas pequeñas tienen propiedades electrónicas diferentes del metal másico. Cuando varía el tamaño de partícula metálica no sólo se modifica la fracción de átomos expuestos, sino que además se modifican las cantidades relativas de átomos en los vértices, aristas, planos y el número de coordinación promedio, modificándose la concentración relativa de los distintos sitios activos para diferentes reacciones (hidrogenación, deshidrogenación, isomerizaciones, ciclización, hidrogenólisis, formación de depósito carbonoso).

Para analizar los efectos del tamaño de partícula sobre la actividad catalítica se define una propiedad catalítica medible, la actividad catalítica específica, que es la velocidad de reacción por átomo de metal expuesto. Se propusieron clasificar las reacciones en dos grupos:

a) Reacciones sensibles a la estructura (demandantes), las cuales son definidas como reacciones donde la velocidad es sensible a la estructura de la superficie metálica, por lo tanto depende del tamaño de la partícula metálica y el TON (velocidad por área metálica superficial) varía fuertemente con el diámetro de partícula. Estas reacciones incluyen aquellas reacciones que involucran la creación o la ruptura de enlaces C-C, N-N, O-O. Algunos ejemplos de las mismas estarían dados por la síntesis de amonía sobre hierro o la

hidrogenólisis de alquenos sobre varios metales de transición, esta última reacción es llevada a cabo en el reformado de hidrocarburos [18].

b) Reacciones insensibles a la estructura (fáciles o no demandantes), en las cuales la velocidad no es afectada por la estructura de la superficie metálica, entonces el TON es muy poco afectado por cambios en el diámetro de la partícula. Estas reacciones incluyen aquellas reacciones que involucran la creación o la ruptura de enlaces H-H, C-H, O-H. Algunos ejemplos de las mismas incluyen la hidrogenación de alquenos o la deshidrogenación de hidrocarburos nafténicos sobre varios metales de transición [18].

Utilizando reacciones en las cuales se sabe de antemano su sensibilidad estructural, se pueden explorar las características de la superficie metálica. Dentro del conjunto de reacciones sondas se ha elegido una no demandante (deshidrogenación de ciclohexano o hidrogenación de benceno) y otra demandante (hidrogenólisis de ciclopentano).

2.3.3.1. Deshidrogenación de ciclohexano (CHD)

La deshidrogenación de nafténicos es una reacción catalizada por los metales. El mecanismo de la deshidrogenación de ciclohexano involucra su adsorción sobre el componente metálico y la posterior eliminación de seis átomos de hidrógeno. Las etapas de la deshidrogenación que se muestran en la Figura 2.8, son las mismas que de la hidrogenación, a saber [19]:

i) Pérdida de un átomo de hidrógeno y unión del ciclohexano con el sitio activo en posición alfa (α).

ii) Pérdida de otro átomo de hidrógeno produciéndose una unión α - β entre el reactivo y el metal, que da lugar a una unión tipo π olefina-banda d del metal.

iii) Posteriores pérdidas de los restantes cuatro átomos de hidrógeno permiten llegar al benceno que se desorbe de la superficie del metal. La mono y la di-olefina podrían desorberse, pero la velocidad con que se deshidrogenan es muy elevada por lo que sólo se pueden detectar vestigios de ambas en fase gas.

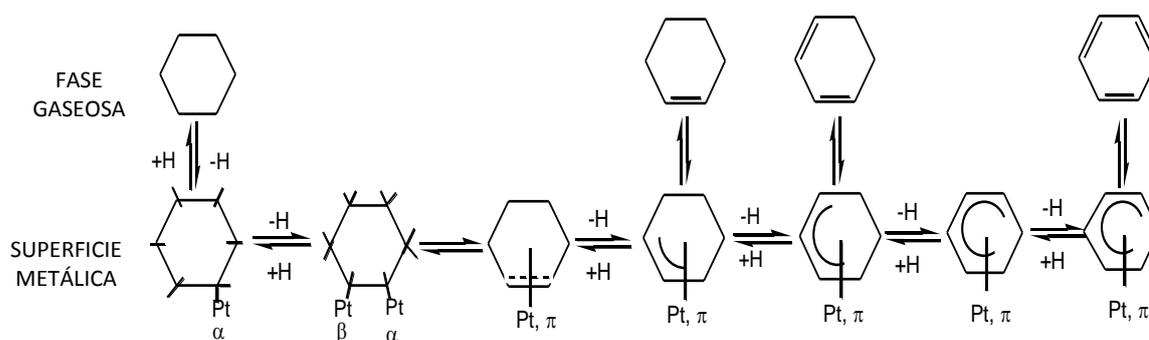


Figura 2.8. Mecanismo de deshidrogenación de ciclohexano

Se ha propuesto otro mecanismo en una sola etapa en la cual la reacción se produce con la eliminación simultánea de los seis átomos de hidrógeno [20].

La deshidrogenación de ciclohexano es considerada una reacción no demandante [21] y por ello la actividad deshidrogenante puede correlacionarse con la fracción del metal expuesto. Asimismo puede brindar información acerca de modificaciones de la fase metálica en catalizadores bimetálicos. En efecto, el agregado de un segundo metal no activo a uno activo puede modificar no sólo la fracción del metal activo expuesto, sino también las propiedades del componente activo, en cuyo caso se producirá un cambio de la energía de activación respecto del monometálico.

Para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CHD), los catalizadores fueron reducidos “in situ” utilizando hidrógeno durante 3 h a la temperatura especificada en cada experiencia. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 600 mL min^{-1} . La relación H_2/CH (CH: ciclohexano) fue de 26. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa con una columna Cromosorb a una temperatura de trabajo: $50 \text{ }^\circ\text{C}$. La masa de la muestra fue tal como para obtener conversión menores al 5 %, condiciones en las cuales se puede considerar al reactor como diferencial y calcular directamente la velocidad de reacción inicial. Los valores de las energías de activación para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano fueron calculadas por regresión lineal, utilizando un gráfico de Arrhenius ($\ln r_{0CH}$ vs. $1/T$) con las velocidades de reacción medidas a diferentes temperaturas (250 , 240 y $230 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.3.3.2. Hidrogenación de benceno (BH)

La hidrogenación de benceno fue seleccionada en reemplazo de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, por ser ésta una reacción que puede llevarse a cabo a bajas temperaturas. Esta reacción sonda se utilizó para ciertos catalizadores preparados durante el trabajo de tesis, los que resultaron ser sensibles a altas temperaturas. En este caso, la temperatura de reacción no sobrepasó los 130 °C, temperatura a la cual las muestras no sufrían modificaciones de su fase metálica activa.

Cabe destacar que el mecanismo propuesto para esta reacción resulta el inverso al presentado para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (como puede verse en la Figura 2.6) [22-24]. Al ser ésta una reacción no demandante, se la utilizó para estudiar el carácter electrónico de las partículas de Pt.

Para la reacción de hidrogenación de benceno (BH), los catalizadores fueron calentados hasta la primera temperatura de reacción (110 °C) por medio de un calentamiento en flujo de hidrógeno durante media hora. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 600 mLmin⁻¹. La relación H₂/B (B: benceno) fue de 26. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa con una columna Cromosorb, temperatura de trabajo: 50 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener conversión menores al 5 %, condiciones en las cuales se puede considerar al reactor como diferencial y calcular directamente la velocidad de reacción inicial. Los valores de las energías de activación para la reacción de hidrogenación de benceno fueron calculadas por regresión lineal, utilizando un gráfico de Arrhenius ($\ln r_{0CH}$ vs. $1/T$) con las velocidades de reacción medidas a diferentes temperaturas (110, 100, 90 °C).

2.3.3.3. Hidrogenólisis de ciclopentano (CPH)

La hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción que se utiliza para estudiar la ruptura de los enlaces C-C del nafteno sobre el componente metálico. El producto de dicha ruptura es la parafina de igual número de átomos de carbono (pentano). El mecanismo propuesto para la reacción (Figura 2.9) puede resumirse en las siguientes etapas [25,26]:

i) Adsorción de dos carbonos adyacentes de la cicloparafina sobre dos sitios metálicos adyacentes, con ruptura de los correspondientes enlaces C-H.

ii) Deshidrogenación de los mismos átomos de C haciendo más fuerte la unión con la superficie metálica.

iii) Ruptura del enlace C-C.

iv) Hidrogenación de los carbonos insaturados dando lugar a una parafina lineal de igual número de átomos de carbono.

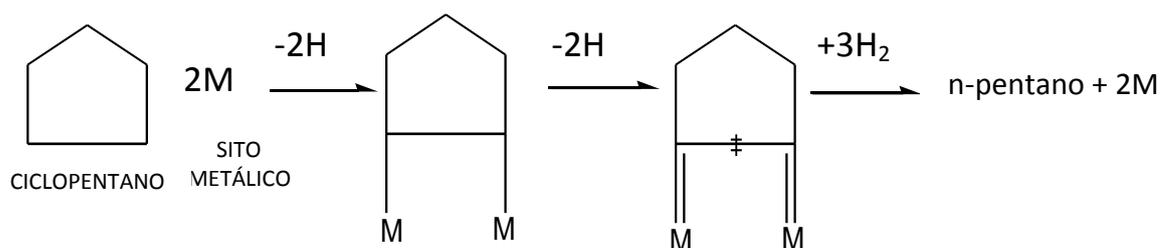


Figura 2.9. Mecanismo de hidrogenólisis de ciclopentano

Esta reacción requiere de un determinado arreglo de átomos del metal que hacen que la misma sea una reacción demandante, es decir que se vea influenciada por el tamaño de partícula metálica [27,28]. De acuerdo a esta característica, se concluye que esta reacción es adecuada para el estudio de las modificaciones que sufre el platino al agregar un segundo metal.

Para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CPH), los catalizadores fueron reducidos "in situ" utilizando hidrógeno durante 3 h a 350 °C. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 600 mLmin⁻¹. La relación H₂/CP (CP: ciclopentano) fue de 29. La temperatura de reacción fue de 350 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 5 % por la misma razón que para la deshidrogenación de ciclohexano. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa, columna Cromosorb, a la temperatura ambiente. Se utilizó el mismo dispositivo experimental que para la deshidrogenación de ciclohexano.

2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de unos 3-4 nm.

La caracterización superficial de los catalizadores es importante para comprender mejor las interacciones entre metales nobles y soportes durante el proceso de preparación y contribuye a mejorar y controlar las técnicas de preparación de los catalizadores [29]. Esta técnica, válida para caracterizar tanto los soportes como a los catalizadores metálicos, se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando es irradiada con una fuente monoenergética de rayos X. La emisión de fotoelectrones comprende la emisión de electrones desde la materia como consecuencia de los fotones que fueron absorbidos [30]. Si un electrón interno absorbe la energía de un fotón que incide, puede eyectarse al vacío donde su energía cinética puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno (ver Figura 2.10). Si la radiación incidente es monocromática y de energía conocida, midiendo la distribución energética de todos los electrones que escapan del sólido por medio de detectores adecuados, se puede obtener un espectro fotoelectrónico [31,32].

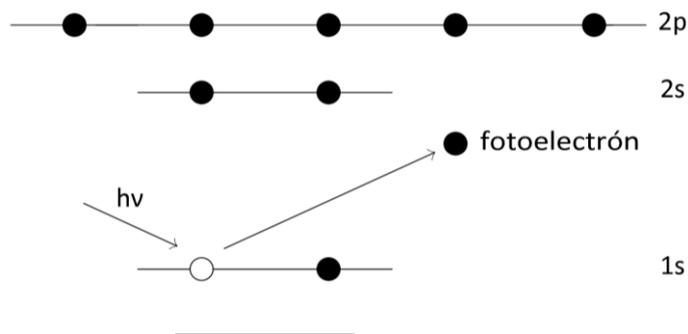


Figura 2.10. Diagrama del proceso fotoelectrónico.

El análisis atómico cuantitativo de la superficie es muy exacto cuando se utiliza la técnica de XPS (la intensidad de la señal observada es función del número de átomos presentes en la muestra) y como además las secciones transversales de fotoionización a nivel del núcleo

están bien discriminadas, la determinación de la composición atómica puede hacerse con exactitud. La sensibilidad absoluta es de 0,5–5 % de una monocapa según el material y los parámetros experimentales. Mediante la técnica de XPS se obtiene una excelente información química superficial acerca de los diferentes estados de oxidación y la transferencia de carga. También permite detectar grupos funcionales y contaminaciones superficiales específicos aún a muy bajas concentraciones. Cabe remarcar además que este es un análisis no destructivo.

Los elementos básicos necesarios para realizar un experimento con XPS son una fuente de radiación monocromática, un analizador de energía del electrón, el sistema de tipo de detección y de control y una cuidadosa preparación de la muestra, todo dentro de un sistema de vacío (ver Figura 2.11).

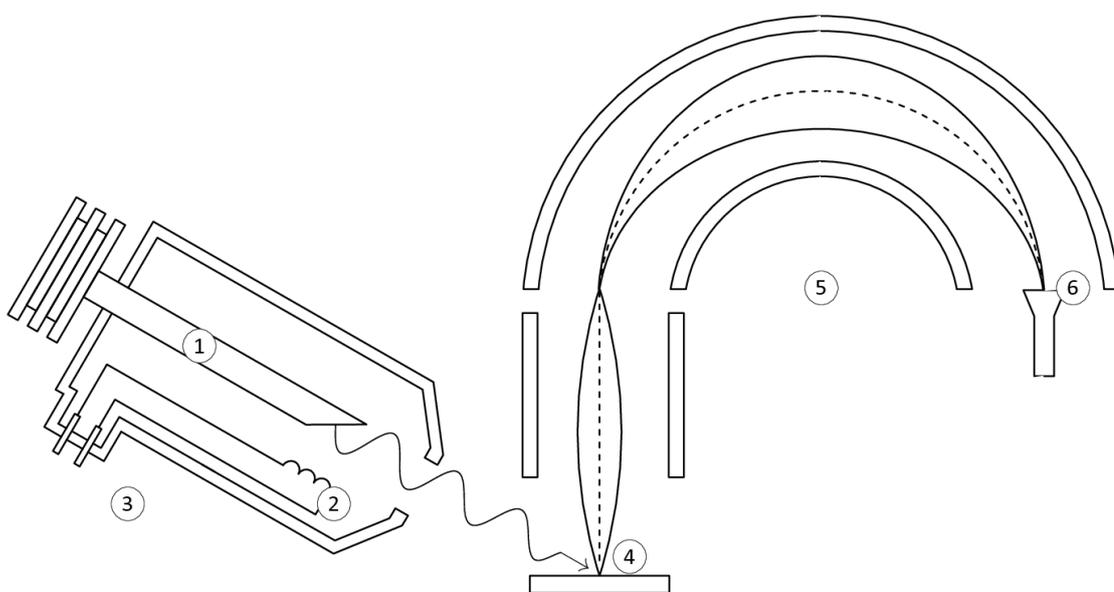


Figura 2.11. Esquema del analizador de XPS: 1. ánodo, 2. filamento, 3. fuente de rayos X, 4. muestra, 5. analizador esférico, 6. detector de electrones.

El fundamento de la técnica es la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, que al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE), éstos saldrán proyectados de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE . La energía cinética (E_k) que mide el detector

será resultado de sustraer del cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ($h \cdot \nu$), la BE y una constante que es propia de cada equipo de análisis (φ_s) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc. (ver Ecuación 2.7).

$$E_k = h \cdot \nu - BE - \varphi_s \quad \text{Ec. 2.7}$$

En los espectros de espectroscopía fotoelectrónica se representa la energía cinética de los electrones despedidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. Al estar relacionada con la energía de enlace (BE), la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en superficie.

La técnica analiza la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos desde la superficie después que es bombardeada por rayos X. La determinación de energía se realiza experimentalmente por deflexión de los electrones en campos electrostáticos o magnéticos. Hay dos modos de operación de los analizadores, por deflexión o por reflexión. En el tipo por deflexión, los electrones viajan a lo largo de líneas equipotenciales, mientras que en el de reflexión, viajan a través de las líneas equipotenciales.

Las determinaciones por XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoemisión de electrones Multitechnic Specs, equipado con una fuente de rayos X de Mg/Ag y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 100 W. La presión de la cámara de análisis fue menor a $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Las muestras preparadas por impregnación convencional fueron previamente reducidas en flujo de H₂ a 350 °C durante 3 hs en un reactor de flujo. Luego, fueron introducidas en el equipo y reducidas in-situ en flujo de H₂ a 350 °C por 1 h. Las áreas de los picos y los valores de BE fueron estimados mediante el ajuste de las curvas con la combinación de curvas Lorentzianas y Gaussianas de proporción variable, utilizando el software CasaXPS versión 1.2.

A fin de determinar la posición de los picos de forma exacta, las BE de los niveles de energía de las especies atómicas correspondientes fueron referenciadas a la BE del C 1s (284,6 eV). Además, para ajustar correctamente el espectro del Pt 4f, las deconvoluciones

fueron llevadas a cabo suponiendo una relación de intensidades entre el Pt $4f_{7/2}$ y el Pt $4f_{5/2}$ de 1:0,75 y una separación entre las señales del doblete de 3,36 eV.

2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite determinar la estructura interna de los distintos materiales. La técnica consiste en que un haz de electrones es transmitido a través de una muestra ultra delgada a medida que pasa a través de ella. Una imagen es formada a partir de la transmisión de electrones que atraviesa la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo y la imagen aparece en una pantalla fluorescente en la mayoría de los TEM, en un monitor, en una capa de película fotográfica. En las áreas más oscuras de la imagen, la muestra es más espesa o más densa que otras áreas. Puede obtenerse así una amplificación de 300.000 veces.

La técnica TEM permite la caracterización directa de un catalizador metálico polidisperso, mediante la medida del tamaño de un número de partículas suficientemente grande como para que sean representativas del total. Esto supone una gran cantidad de datos que deben ser debidamente ordenados y condensados para permitir un acceso más fácil a la información. Esta operación se lleva a cabo mediante la clasificación de las partículas en un número limitado de clases. El resultado es una distribución de frecuencia del tamaño de partícula, a partir de la cual se puede calcular también la fracción del área superficial o del volumen debido a cada clase.

Esta técnica permite observar la forma, el tamaño, y el ordenamiento de partículas de unos pocos nanómetros. Cuando las magnificaciones son pequeñas el contraste de la imagen de TEM se debe al espesor y composición del material. A altas magnificaciones se producen complejas interacciones de onda que modulan la intensidad de la imagen, haciendo más compleja su interpretación. Los modos alternos del uso del TEM permiten observar variaciones en la identidad química, la orientación de cristal, la estructura electrónica y el cambio de fase electrónico inducido de la muestra.

Las medidas de TEM se llevaron a cabo en un microscopio JEOL 100CX (ver Figura 2.12) con una resolución nominal de 6 Å, que opera con un voltaje de aceleración de 100 KV y

rangos de amplificación de 80000x y 100000x. Las muestras de catalizadores soportados preparadas por diferentes metodologías, fueron molidas, suspendidas en etanol y luego se colocó una gota de la suspensión en un portamuestra. Después de la evaporación del solvente, los especímenes se introdujeron en la columna del microscopio.

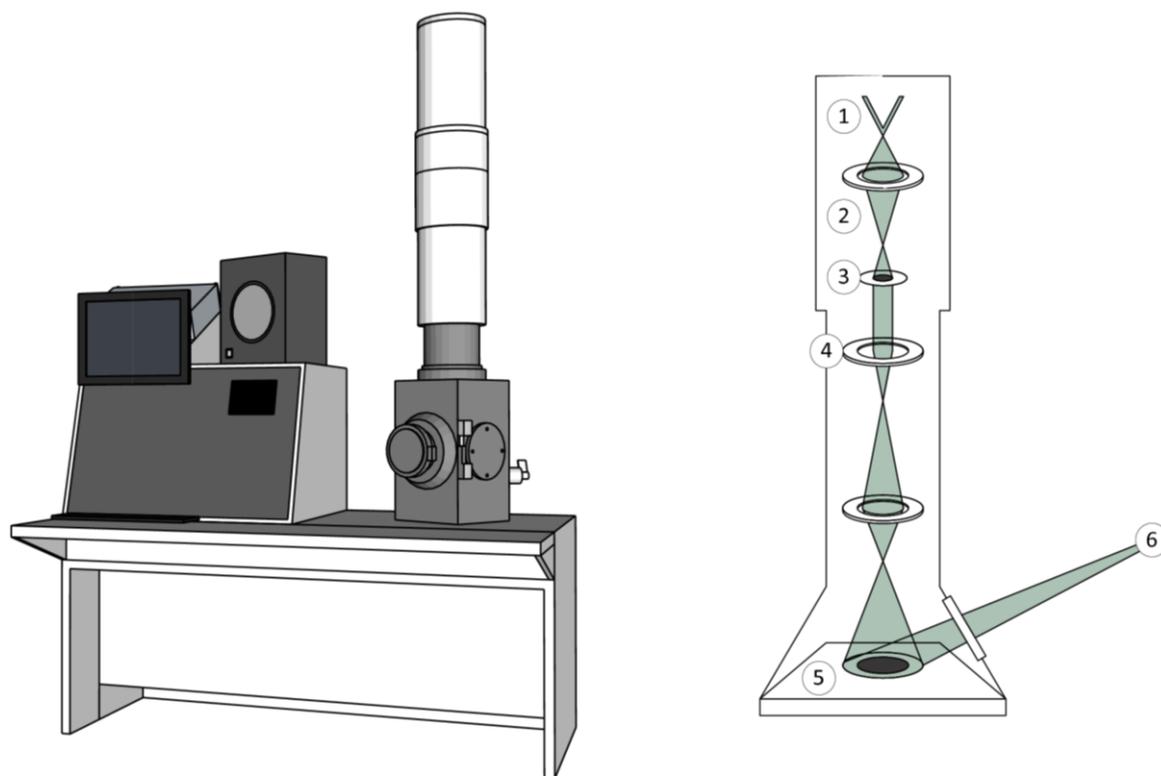


Figura 2.12. Esquema de un microscopio de transmisión electrónica: 1. fuente de electrones, 2. haz de electrones, 3. muestra, 4. lente electromagnética, 5. pantalla de visualización, 6. observador.

Para cada catalizador, un número importante de partículas fue observado y se hicieron curvas de distribución de tamaños de la partícula. El diámetro promedio de la partícula metálica (d , Ecuación 2.8) fue calculado como:

$$d = \frac{\sum n_j \cdot d_j}{\sum n_j} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde: n es el número de partículas y d es el diámetro de las mismas.

Además se calculó la media aritmética (d_{ln} , Ecuación 2.9), el promedio volumen área (d_{VA} , Ecuación 2.10) y el promedio volumen peso (d_{VW} Ecuación 2.11) [33].

$$d_{ln} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$d_{VA} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$d_{VW} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad \text{Ec. 2.11}$$

Las dos últimas definiciones de promedio se corresponden con distintas técnicas de caracterización de tamaños. El promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción; mientras que el promedio volumen-peso, si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de rayos X.

Luego con los valores obtenidos se trazaron los histogramas correspondientes a las muestras analizadas.

2.4. Técnica de evaluación catalítica: Reacción de hidrogenación de citral

En el Capítulo 1 se muestra el esquema de reacción de la hidrogenación de citral. La hidrogenación de citral puede llevarse a cabo a través de varias vías de reacción debido a que este proceso involucra la reducción consecutiva y en paralelo de los diferentes grupos presentes en el sustrato, como ser los enlaces C=C y C=O. El citral es un aldehído α,β -insaturado el cual posee un enlace adicional C=C aislado. Además, en el reactivo utilizado se presentan los isómeros cis y trans, los cuales pueden reaccionar para formar ciclos. La hidrogenación selectiva del grupo C=O genera los productos de alto valor agregado buscados, en este caso los alcoholes insaturados (AI). La adición de hidrógeno a los grupos remanentes (C=C) da como productos diferentes aldehídos saturados. La hidrogenación consecutiva de los enlaces C=O y C=C resulta en alcoholes saturados.

Cabe destacar que el esquema de reacción presentado en el Capítulo 1 puede completarse agregando las reacciones laterales tales como ciclización, decarbonilación, isomerización e hidrogenólisis, cada una de ellas conduce a la formación de diferentes productos indeseados. En general, la formación de estos productos secundarios se puede ver favorecida por el tipo de solvente utilizado y por la presencia de sitios ácidos y básicos en la superficie catalítica [34,35]. Es por esto que, en esta Tesis, se utiliza 2-propanol para evitar la formación de productos secundarios producidos por reacciones laterales del solvente [36-38].

Para la evaluación catalítica de todos los catalizadores en la reacción de hidrogenación se usó citral (Sigma Aldrich, 95 %, 3,7-dimetil-2,6-octadienal, geranial y neral mezcla) como reactivo e isopropanol (Merck, 2-propanol EMPLURA) como solvente. En todas las experiencias se mantuvo una relación determinada entre los mismos. Se hidrogenaron 0,30 mL de citral disueltos en 30 mL de isopropanol utilizando una masa de catalizador de 0,30 g.

La reacción se llevó a cabo en el reactor de vidrio de dos cuellos que se muestra en la Figura 2.13. El mismo consta de un tapón con un refrigerante que ocupa la mayor parte de su longitud a fin de evitar la evaporación del solvente.

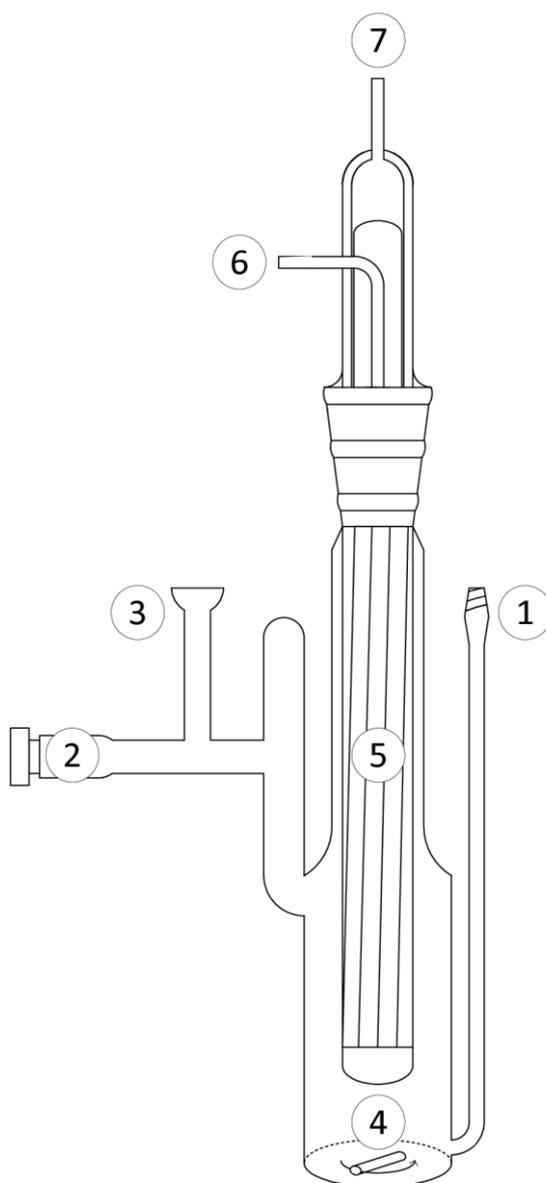


Figura 2.13. Esquema del reactor utilizado en la reacción de hidrogenación de citral: 1. tapón con septum, 2. válvula de apertura y cierre, 3. conexión al manifold, 4. Agitador magnético, 5. refrigerante (dedo frío), 6. entrada de agua, 7. salida de agua.

El reactor se acopló en un equipo de vacío que consta de un manifold, una columna de mercurio y medidores de caudal, como puede observarse en la Figura 2.14. La reacción se llevó a cabo a 70 °C y presión atmosférica en el equipo discontinuo descrito, con una velocidad de agitación de 1400 rpm.

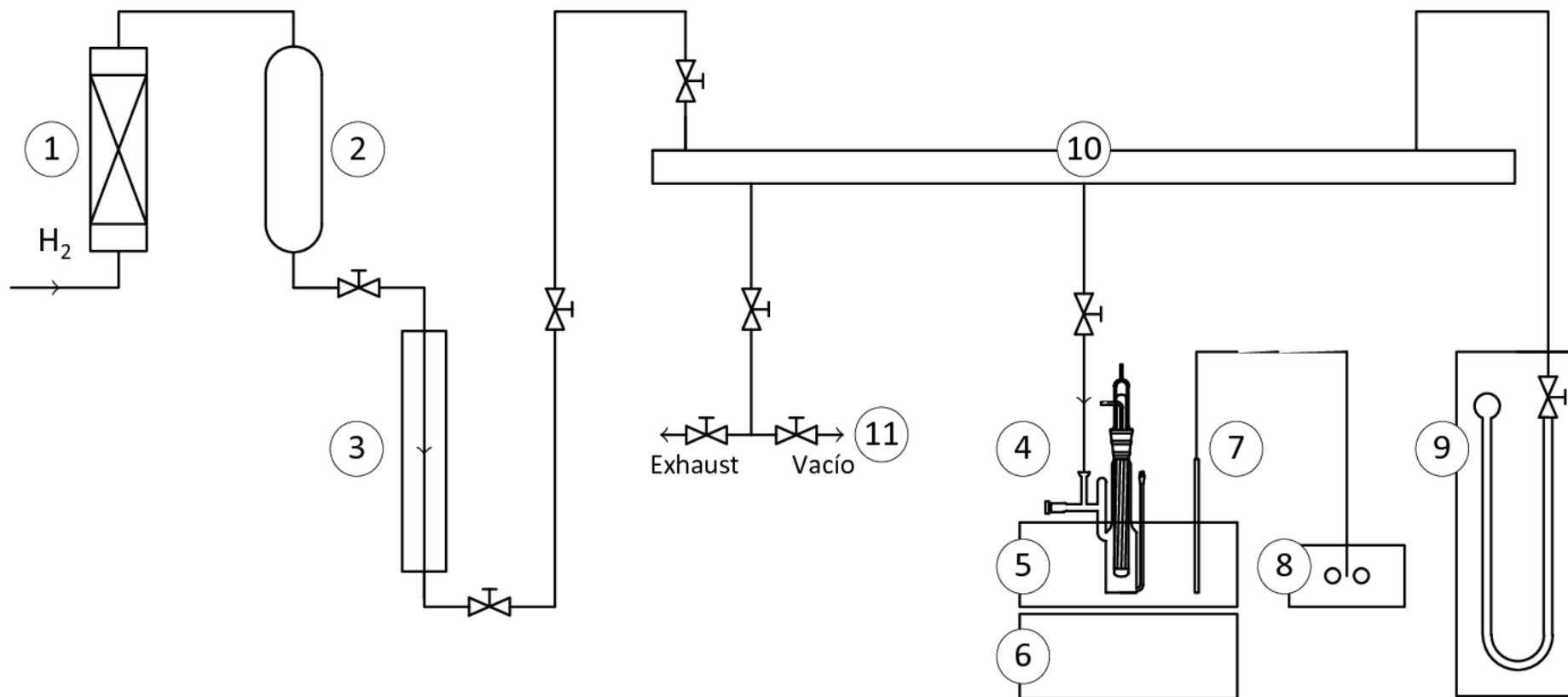


Figura 2.14. Esquema del equipamiento utilizado en la reacción de hidrogenación de citral: 1. desecador, 2. trampa de oxígeno, 3. rotámetro, 4. reactor, 5. baño de dietilenglicol, 6. platina, 7. termómetro, 8. potencióstato, 9. columna de mercurio, 10. manifold, 11. conexión a bomba de vacío

Resulta importante mencionar que a través de trabajos previos se pudo determinar que a la velocidad de agitación seleccionada para llevar a cabo la reacción se lograba trabajar en control químico, disminuyendo al máximo las limitaciones por transferencia de masa debidas a la interfase gas-líquido [39]. En cuanto a las limitaciones debidas a la interfase sólido-líquido se debe tener en cuenta que se trabaja con materiales carbonosos con muy baja granulometría, por lo que este parámetro no sería un problema. Por último, con respecto a las limitaciones intrapartícula, los materiales utilizados como soporte de los catalizadores poseen mayormente mesoporos con una muy baja microporosidad.

Como primer medida, se controló que el sistema estuviera bien sellado, haciendo vacío en el reactor y verificando que el mismo se mantenga. Luego, el catalizador se activó mediante una reducción "in situ" a 350 °C durante 3 h con flujo de H₂, utilizando para el calentamiento un horno conectado a un controlador y a un varivolt. Después de eso, el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se llevó a bajas presiones de H₂ todo el sistema de reacción para poder inyectar el solvente al reactor. El isopropanol se desgasó por burbujeo de hidrógeno antes de inyectarlo al reactor. El reactor conteniendo la mezcla de reacción, catalizador y solvente se calentó hasta la temperatura de reacción (70 °C) utilizando un baño de dietilenglicol. Se controló la temperatura del baño por medio de un sensor conectado a un potencióstato. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se inyectó la cantidad necesaria de reactivo al sistema, aumentando la presión de H₂ hasta lograr una leve sobrepresión mayor a la P atmosférica, y se elevó la velocidad de agitación hasta 1400 rpm, marcando el inicio de la reacción. Los productos de la reacción se extrajeron periódicamente del reactor de un tubo capilar con tapón y septum en su extremo, y se analizaron en un sistema cromatográfico GC (Varian, Star 3400 CX) con una columna capilar (Supelco Analytical, Supelcowax TM10, Fused Silica Capillary Column, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm film thickness).

2.5. Bibliografía

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Adv. in Colloid and Interface Sci. 76-77 (1998) 271.
- [2] J. J. Freeman, A. I. McLeod. Fuel 62 (1983) 1090.
- [3] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [4] M. Yates. Técnicas de Análisis y caracterización de materiales - CSIC-Madrid, cap. 2, 2002, pp. 221.
- [5] Manuales del equipo SEM marca JOEL-JMS-35C.
- [6] Manuales del equipo ICP-OES marca Perkin Elmer modelo Optima 2100 DV.
- [7] R. Schlögl. Carbons, Handbook of Heterogeneous Catalysis, eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim. Wiley-VCH Federal Republic of Germany, 1, 1997.
- [8] J.P. Brunelle. Pure and App. Chem. 50 (1978) 1211.
- [9] M. Che, O. Clause, Ch. Marcilly. Handbook of Heterogeneous Catalysis, eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim. Wiley-VCH Federal Republic of Germany, 1, 1997.
- [10] M.A. Álvarez-Merino, M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla. Carbon 46 (2008) 778.
- [11] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. Carbon 37 (1999) 1379.
- [12] H. Knözinger, E. Taglauer, G. Ertl, J. Weitkamp (eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 676-678. Characterization of solid catalysts, cap. 3.
- [13] J. Falconer, J. Schuwarz. Catal. Rev.-Sci. Eng. 25 (1983) 141.
- [14] D. Vermaire, P. van Berge. J. Catal. 116 (1989) 309.
- [15] A. D. O. Cinneide, J. K. A. Clarke. Cat. Rev. 7 (1973) 213.
- [16] E. Miyasaki. J. Catal. 65 (1980) 84.
- [17] M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea. Curr. Top. Catal. 1 (1997) 17.
- [18] B.Gates, Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis Chem. Rev. 95 (1995) 511.
- [19] J. Germain in Catalytic Conversion of Hydrocarbon, Academic Press, New York, 1969, cap. 3.
- [20] A. Balandin. Z. F. Chem 31 (1957) 745.
- [21] D. W. Blakely, G.A. Somorjai. J. of Catal. 42 (1976) 181.

- [22] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang, Y. J. Catal. 276 (2010) 314
- [23] D. Poondi, M.A. Vannice. J. Catal. 161 (1996) 742.
- [24] G.L. Haller. J. Catal. 216 (2003) 12.
- [25] J. Sinfelt. J. Catal. 29 (1973) 308
- [26] J. Sinfelt, J. Carter, D. Yates, J. Catal. 24 (1974) 283.
- [27] M. Boudart. Adv. Catal. 20 (1969) 153.
- [28] J. von Schaik, R. Dessing, V. Ponec. J. Catal. 38 (1975) 293.
- [29] P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, A. Schäfer, D. Seibold. J. Catal. 133 (1992) 467.
- [30] J. L. Fierro. Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis, ed. J. L. Fierro, 57, 1990, 1, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- [31] J. Alvarez, M. C. Asensio. Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis. Ed. J. L. Fierro, 57, 1990, 79, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- [32] D.C. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, 1993.
- [33] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani. Appl. Catal. A. Gen. 313 (2006) 177.
- [34] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin. Appl. Catal. A: Gen. 292 (2005) 1.
- [35] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp. J. Catal. 278 (2011) 59.
- [36] U.K. Singh, M.A. Vannice. Appl. Catal. A: Gen. 213 (2001) 1.
- [37] I.M.J. Vilella, Sergio R. de Miguel, O.A. Scelza. J. Mol. Catal. A: Chem. 284 (2008) 161.
- [38] P. Mäki-Arvela, L.-P. Tiainen, A.K. Neyestanaki, R. Sjöholm, T.-K. Rantaklä, E. Laine, T. Salmi, D.Yu. Murzin. Appl. Catal. A: Gen. 237 (2002) 181.
- [39] S.R. de Miguel, J.I. Vilella, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano. Applied Catalysis A: General 232 (2002) 237.

Capítulo 3: Tratamiento de los soportes y preparación de catalizadores

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 3:

Tratamiento de los soportes y preparación de catalizadores

3.1. Sobre los materiales carbonosos elegidos

Los materiales carbonosos han encontrado un gran número de aplicaciones en catálisis. Se los utiliza ya sea como soportes para las fases activas o directamente como catalizadores. Su desempeño está determinado tanto por sus propiedades texturales como por su química superficial [1].

La naturaleza y la concentración de los grupos funcionales superficiales se pueden modificar mediante la aplicación de un tratamiento térmico y/o químico adecuado. Por ejemplo, los tratamientos oxidativos en fase gaseosa o líquida dan como resultado el aumento de la concentración de los grupos superficiales oxigenados, mientras que el calentamiento en atmósfera inerte se puede utilizar para remover selectivamente algunos de estos grupos funcionales [2,3].

Una gran variedad de técnicas han sido utilizadas para identificar dichos grupos funcionales, tales como métodos de titulación [2], desorción a temperatura programada (TPD) [4], espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [5] y métodos de espectroscopía infrarroja (FTIR, DRIFTS) [6].

Los métodos químicos de titulación resultan muy útiles cuando se los utiliza en combinación con otras técnicas, pero no son convenientes cuando las muestras a analizar son muy pequeñas [7].

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es un método superficial que brinda una estimación de la composición química de las capas más superficiales del material. Se debe tener en cuenta que los grupos funcionales comúnmente encontrados en las superficies carbonosas contienen mayormente átomos de oxígeno, carbono e hidrógeno, tales como carboxilos, lactonas, fenoles, carbonilos, etc. En este sentido, para identificar la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la superficie del material a analizar, se

puede llevar a cabo por medio del espectro de XPS la reconstrucción del pico O 1s [8]. Por otro lado, la reconstrucción de la zona correspondiente al C 1s resulta relativamente más complicada. Así, para realizar un buen ajuste de los datos obtenidos por XPS se necesita un pico asimétrico para estructuras tipo gráficas [9].

Los métodos de espectroscopía infrarroja pueden ser aplicados sólo a materiales carbonosos altamente oxidados, de otro modo la intensidad de las bandas de absorción no es suficiente. Para evitar la dilución de la muestra se prefieren los métodos de reflectancia difusa FTIR (DRIFTS). Recientemente, se ha demostrado que esta técnica resulta muy útil para monitorear las funcionalidades superficiales que se desarrollan durante un tratamiento oxidativo [10].

Por su parte, los métodos de desorción a temperatura programada (TPD) han sido muy utilizados en la determinación de los grupos funcionales presentes en una muestra a analizar, debido a que los grupos oxigenados superficiales se descomponen durante el calentamiento desprendiendo CO y CO₂ a diferentes temperaturas. A pesar de que existen ciertas discrepancias en la literatura con respecto a la asignación de los picos de TPD a grupos superficiales específicos, en la Figura 3.1 se resumen algunas de las tendencias más comunes.

En tal sentido, un pico de CO₂ proviene de la desorción de ácidos carboxílicos y lactonas, los grupos carboxilos anhídros originan un pico de CO y otro de CO₂, mientras que la descomposición de fenoles, éteres y carbonilos originan un pico de CO.

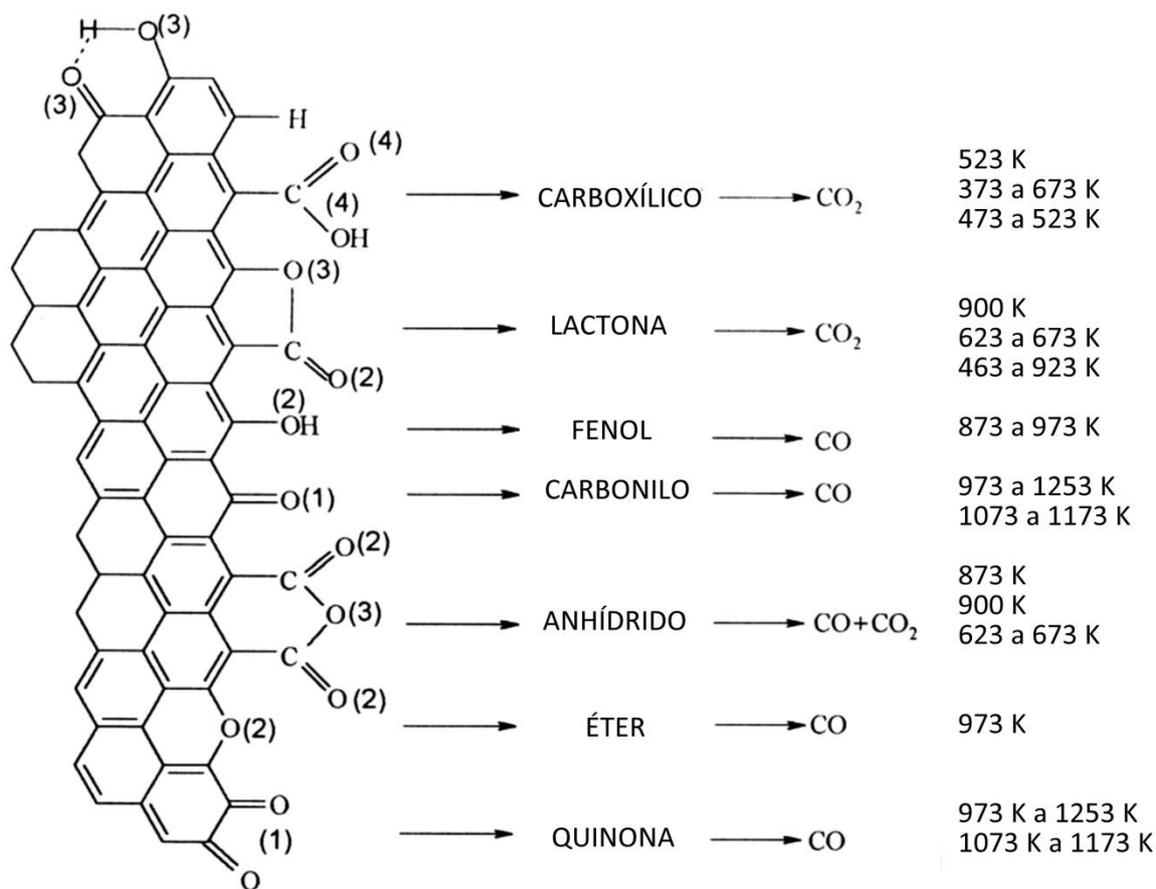


Figura 3.1. Grupos superficiales del carbón y rangos de temperaturas de descomposición de los diferentes compuestos según experimentos de desorción a temperatura programada [11].

Con respecto a la aplicación de los carbones como soportes de catalizadores, se debe tener en cuenta la interacción metal-soporte como así también la forma en la que el metal se depositará sobre dicho soporte. Según la literatura, las dos formas clásicas de anclaje de la fase activa en el soporte carbonoso podrían ser:

i) La fijación del precursor metálico en defectos superficiales tales como escalones en los planos basales de la estructura gráfica [12].

ii) El desarrollo de sitios de anclaje del precursor metálico mediante la generación (por tratamientos de funcionalización) de grupos funcionales oxidados en los bordes de los planos basales del carbón [13].

Pese a que la química del proceso de impregnación como el papel que juegan los grupos funcionales del soporte aún no se han dilucidado totalmente, se puede decir que la génesis

de una estructura catalíticamente apta comienza con el anclaje molecular del precursor metálico en los sitios de defectos atómicos o en los centros funcionales. Éstos últimos actúan como centros de nucleación para las partículas metálicas que resultan de su reducción química a baja temperatura. Es notable que bajo las mismas condiciones de preparación (utilizando un determinado precursor metálico), el método de impregnación y la carga metálica, las propiedades del catalizador tales como la dispersión, resistencia a la sinterización y naturaleza de las interacciones metal-soporte, son producto de las interacciones entre los cristales de metal superficiales y el soporte oxigenado [14].

Por lo mencionado anteriormente, es que en el presente capítulo se describen diferentes tratamientos realizados a los dos soportes carbonosos elegidos, intentando obtener soportes más aptos para la deposición de la fase activa. Los métodos de acondicionamiento utilizados incluyen varios tratamientos oxidativos (variando la fuerza de los ácidos a utilizar) y tratamientos térmicos reductivos.

Cabe destacar que debido a la estructura tridimensional de los nanotubos de carbón, compuesta por capas de grafeno desviadas de la planaridad, estos materiales poseen una buena conductividad electrónica. Es por esto que puede producirse una transferencia desde el soporte hacia las partículas metálicas depositadas, cambiando así las propiedades de la fase metálica y por ende su comportamiento catalítico [15].

En el caso del carbón Vulcan, la presencia de determinados grupos funcionales superficiales, le confieren un carácter anfotérico mediante el cual, dependiendo del medio en el que se encuentre, puede llegar a presentar un comportamiento ácido o básico [16].

En este sentido, los grupos superficiales oxigenados creados durante la oxidación del soporte podrían modificar los centros de anclaje para el precursor metálico, pero también, la funcionalización reduce significativamente la conductividad del material [17]. Por otro lado, la eliminación de los grupos superficiales oxigenados dejaría expuestos otros sitios de anclaje y podría conducir a una dispersión de la fase metálica diferente [13], a un incremento en la conductividad electrónica, y por último, generar un enriquecimiento de densidad electrónica que rodea a las partículas metálicas [18].

Los materiales que se utilizaron son dos carbones comerciales, uno estructurado y otro granular, ambos grafiticos sin activar:

- Carbón Vulcan XC-72: carbón granular de Cabot Corp., pureza > 99%, se lo denominó CV.
- Nanotubos de carbón de pared múltiple: de Sunnano, pureza > 90 %, diámetro 10-30 nm, longitud 1-10 μm , se lo denominó CN.

Los datos presentados son los otorgados por los fabricantes, y fueron corroborados por análisis químicos elemental y/ SEM-EDX.

En el presente trabajo de tesis se estudian diferentes métodos de acondicionamiento de los soportes, para lograr diferentes fases metálicas activas al momento de preparar el catalizador correspondiente. Los métodos de acondicionamiento utilizados incluyen varios tratamientos oxidativos (variando la fuerza de los ácidos a utilizar) y tratamientos térmicos reductivos.

3.2. Tratamientos oxidativos de los soportes

Los materiales carbonosos CV y CN fueron sometidos a diferentes tratamientos oxidativos de manera de lograr purificar y funcionalizar la superficie carbonosa con diferentes grupos oxigenados.

Para esto se seleccionaron tres técnicas diferentes de funcionalización:

- purificación-funcionalización con tratamientos sucesivos con soluciones acuosas de HCl, HNO_3 y HF,
- funcionalización con HNO_3 ,
- funcionalización con ácido cítrico,

las que se detallan más abajo.

3.2.1. Purificación-Funcionalización con tratamientos sucesivos con soluciones acuosas de HCl, HNO₃ y HF

Como primera medida, los soportes fueron purificados previamente a su utilización, para eliminar impurezas inorgánicas que pudieran estar presente, alguna de las cuales pueden resultar venenos para el catalizador que se quiera preparar. A su vez esta purificación podría generar grupos superficiales débiles en la superficie del material a tratar.

La purificación-funcionalización se realizó mediante tratamientos sucesivos con soluciones acuosas al 10 %p/p de HCl (Merck, 37 %), HNO₃ (Merck, 65 %) y HF (Merck, 40 %) a temperatura ambiente durante 48 hs. y sin agitación. La relación entre el volumen de cada solución ácida y el peso de carbón fue de 30 mLg⁻¹. Luego de los tratamientos con HCl y HNO₃, el carbón se lavó con agua deionizada hasta obtener un pH final de 4. Luego del tratamiento con HF, el carbón se lavó con agua deionizada hasta pH=7 y se secó a 120 °C durante 24 h. El soporte así tratado fue caracterizado y utilizado para la posterior preparación de los catalizadores correspondientes [19,20].

A las soportes purificados-funcionalizados por esta técnica se los denominó: CV-P y CN-P al carbón Vulcan y a los nanotubos de carbón, respectivamente.

3.2.2. Funcionalización con ácido nítrico

Es un tratamiento oxidativo más agresivo, el cual pudiera generar mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales fuertes. Por esta razón se seleccionó el tratamiento con ácido nítrico, el cual además se lo considera en la literatura como un tratamiento que podría eliminar otras impurezas minerales presentes tales como: Mg, Al, K, Ca, y Fe [21].

Esta funcionalización se llevó a cabo sobre los soportes usando ácido nítrico 5 M en un extractor Soxhlet a temperatura de reflujo (aproximadamente 120 °C) por 3 h. En todos los procedimientos la relación de volumen de solución/masa de soporte fue de 10 mLg⁻¹. Luego del tratamiento, el soporte fue separado por filtración y luego fue lavado con agua deionizada y destilada hasta el pH del agua, valor que se alcanzaría con la eliminación completa del ácido remanente [22,23]. Finalmente, el carbón funcionalizado se secó a 120 °C

durante 24 h y se molió hasta formar un polvo. El soporte así tratado fue caracterizado y utilizado para la posterior preparación de los catalizadores correspondientes.

A los soportes funcionalizados por esta técnica se los denominó: CV-N y CN-N al carbón Vulcan y a los nanotubos de carbón, respectivamente.

3.2.3. Funcionalización con ácido cítrico

Se ha demostrado que los tratamientos oxidativos con HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 u ozono (O_3) introducen grupos funcionales tales como hidroxilos ($-\text{OH}$), carboxilos ($-\text{COOH}$), carbonilos ($-\text{CO}$) en la superficie del material tratado generando así sitios de nucleación para la deposición de partículas metálicas altamente dispersas [24]. Sin embargo, estos métodos oxidativos generalmente requieren de extensos calentamientos (4 a 48 h) [25], filtración y lavado para remover el agente oxidante. Por esta razón, el tratamiento con ácido cítrico fue seleccionado de modo de simplificar pasos y reducir la agresividad de los tratamientos comúnmente utilizados, ya que la temperatura de descomposición del ácido cítrico ronda los $175\text{ }^\circ\text{C}$ [26].

La funcionalización con ácido cítrico se llevó a cabo sobre los carbones preparando una suspensión de 10 g de carbón, 10 g de ácido cítrico y 100 mL de agua destilada, con la asistencia de una vibración ultrasónica, durante 15 min. Luego la mezcla se evaporó hasta formar una pasta. La pasta obtenida se secó en estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, para eliminar completamente el agua remanente y luego se calcinó a $300\text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de N_2 durante 0,5 h [27].

Al carbón Vulcan y a los nanotubos de carbón funcionalizados por esta técnica se los denominó: CV-C y CN-C, respectivamente.

3.3. Tratamiento reductivo de los soportes

Los tratamientos oxidativos ejercen distintos efectos sobre la química superficial de los soportes, lo que resulta en comportamientos catalíticos característicos de los catalizadores preparados con los mismos. En este sentido, mediante los tratamientos reductivos se intentó liberar la superficie de los soportes de los grupos funcionales presentes, ya sean generados por los mismos tratamientos oxidativos, o bien procedentes del soporte original. Así, según la literatura consultada, el efecto que los tratamientos reductivos podrían tener sobre el material sería el de liberar la superficie de grupos oxigenados, dejando vacancias en la superficie las que actuarían como nuevos sitios de anclaje para el precursor del metal [13]. Es de destacar lo antes mencionado respecto de que la fijación del precursor metálico se lleva a cabo en defectos superficiales del carbón, tales como escalones en los planos basales de la estructura grafitica producidos como consecuencia de que estos tratamientos reductivos podrían formar nuevas fases metálicas, diferentes a las encontradas en los soportes con grupos funcionales en su superficie [12].

A modo de remover las impurezas inorgánicas, tales como el azufre, modificar las propiedades texturales y la naturaleza química de la superficie carbonosa, se utilizó un tratamiento reductivo [28]. Este tratamiento consta de un calentamiento de los soportes a 700 °C durante 4 h en flujo de H₂ puro, seguido de una pasivación a la misma temperatura durante 15 min en flujo de N₂.

A los soportes funcionalizados por esta técnica se los denominó con el nombre correspondiente entre corchetes seguido de -H₂700, por ejemplo [CN]-H₂700.

3.4. Caracterización de los soportes originales y modificados

3.4.1. Análisis del contenido de impurezas

Si bien el objetivo principal con el que se aplicaron los tratamientos oxidativos a los soportes fue el de desarrollar grupos funcionales oxigenados en la superficie de los mismos,

también se pudo observar un cambio en la composición química elemental. Algunos de los tratamientos utilizados en este estudio sirvieron para remover impurezas inorgánicas, tales como Al, Fe, Cl, que pudieran estar presentes en los soportes.

El análisis elemental de impurezas de los soportes carbonosos en estudio fue llevado a cabo utilizando dos técnicas experimentales: ICP-OES y SEM-EDX, previamente mencionadas. En la Tabla 3.1 se pueden observar los resultados obtenidos por SEM-EDX para los diferentes soportes.

Tabla 3.1. Análisis químico elemental por SEM-EDX de las impurezas presentes en los soportes carbonosos CN, CN-P y CV, en %p/p.

Impurezas	CN	CN-P	CV
Fe	2,779	0,214	0,005
Al	2,021	0,011	0,012
Cl	0,860	0,235	----
Si	0,336	0,010	0,070
S	0,101	0,004	0,250
Ca	0,051	0,003	0,049
Mg	----	----	0,012
K	----	0,001	0,005
Zn	----	----	0,046
Cr	----	0,003	----
Ni	----	0,002	----
Total	6,148	0,483	0,449

El análisis de los soportes originales se realizó por medio de SEM-EDX. El contenido de impurezas inorgánicas original presente en los nanotubos de carbón de pared múltiple (CN) fue de 6,15 %p/p, mientras que al aplicar el tratamiento de ácidos sucesivos, ese contenido disminuyó drásticamente a un 0,48 %p/p, resultando en un aumento de la pureza del material de 93,85 % a 99,51 %.

De los resultados de la tabla anterior puede observarse el importante contenido de Fe para el caso del soporte CN, el que se ve reducido abruptamente luego del tratamiento oxidativo sucesivo con soluciones de ácidos clorhídrico, nítrico y fluorhídrico (de 2,779 a 0,214 %p/p). Por otro lado, se puede observar que el contenido de impurezas presentes en el soporte CV resulta un valor muy bajo (0,45 %p/p aproximadamente), lo que sería coincidente con lo informado por el fabricante (pureza >99 %).

Se realizó el análisis químico elemental de los soportes obtenidos a partir de los nanotubos de carbón tratados con ácido nítrico y ácido cítrico, CN-N y CN-C, respectivamente por ICP-OES, tal como se explicó en el Capítulo 2. A raíz de estos resultados se pudo determinar que el importante contenido impurezas presentes en los nanotubos se redujo drásticamente luego de aplicar el tratamiento oxidativo de ácido nítrico, en especial el contenido de Fe (de 2,779 a 0,35 %p/p). En contraste, se observó que la funcionalización con ácido cítrico no produjo cambios significativos en la cantidad total de impurezas inorgánicas, por ejemplo el contenido de Fe se mantuvo en la misma proporción.

Respecto de las impurezas presentes en el soporte CV, se determinó mediante ICP-OES que el contenido de impurezas resultaba menor en los casos en los que se aplicaron tratamientos oxidativos con HNO_3 y el lavado sucesivo con ácidos, mientras que al aplicar el tratamiento oxidativo con ácido cítrico, el contenido de impurezas permanecía prácticamente igual. Cabe destacar que las impurezas inorgánicas presentes en el CV resultaron de menor importancia que las impurezas presentes en el CN ya que fueron menores al 0,5 %p/p, lo cual no implicaría un problema para el posterior desempeño como catalizador.

3.4.2. Determinación de las propiedades texturales y puntos isoeléctricos

Se analizaron las propiedades texturales de los diferentes soportes tratados y sin tratar para poder determinar cualquier cambio como consecuencia de la aplicación de los distintos tratamientos oxidativos. Estos cambios podrían reflejarse en diferentes comportamientos hacia la adsorción del precursor metálico y el desarrollo de la fase metálica. En la Tabla 3.2

se resumen los valores de superficie específica de BET, volumen de poro y punto isoeléctrico de los diferentes soportes antes y después de los tratamientos.

En este sentido, se evaluaron los efectos de la purificación, funcionalización y tratamientos térmicos sobre las propiedades texturales de los soportes, mediante las medidas del área superficial BET y la distribución de tamaño de poros, determinando un tamaño medio de poros. Cabe destacar que el rango de los valores de la constante (C) de las isothermas de BET se mantuvo entre 150-180, lo que resulta adecuado para obtener resultados precisos a partir de las medidas de la monocapa BET [29].

Tabla 3.2. Propiedades físicas: superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_{poro}) y punto isoeléctrico (pI).

Soporte	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{poro} ($cm^3 g^{-1}$)	pI
CV	240	0,36	7,4
CV-P	209	0,24	5,7
CV-N	140	0,18	3,0
CV-C	72	0,15	4,7
CN	211	0,46	4,6
CN-P	179	0,39	4,7
CN-N	171	0,34	3,5
CN-C	107	0,15	5,2
CN-H ₂ 700	181	0,38	8,6
CN-P-H ₂ 700	177	0,37	9,7

Los valores de superficie específica de BET y volumen de poros de los soportes tratados con ácidos inorgánicos (CV-P, CV-N, CN-P y CN-N) y con el ácido orgánico (CV-C y CN-C) disminuyen luego de la purificación y funcionalización del carbón original. Cabe destacar que existe una pequeña disminución en la superficie específica y en el volumen de poro para los carbones tratados con ácidos inorgánicos (13 a 40% para S_{BET} y del 15 a 40% para V_{poro} , aproximadamente), mientras que los soportes tratados con el ácido orgánico presenta una disminución importante de estos valores (50 a 70% para S_{BET} y del 60 a 70% para V_{poro} ,

aproximadamente). Por otro lado, al observar comparativamente los soportes obtenidos a partir del soporte CN respecto de los homólogos obtenidos a partir del soporte CV, se ve reflejada una mayor disminución en las propiedades texturales para el caso del CV respecto de lo que sucede con la serie de CN. Al respecto, Solhy et al. [18] informaron sobre dos regímenes cinéticos para la oxidación de los nanotubos de carbón por medio de HNO_3 . En su trabajo, Solhy et al. asociaron la rápida formación de grupos carboxílicos para tiempos de reacción menores a 1 h, y con una velocidad de funcionalización mucho más baja luego de la primera hora. En este sentido, se relacionó el primer paso con el consumo del carbón amorfo que pudiera estar presente en la superficie del soporte y con la funcionalización del carbón sobre los defectos superficiales. Luego, el segundo paso implicaría un ataque directamente a las capas de grafeno, involucrando un cambio en la morfología intrínseca del material, lo que se podría adjudicar a la destrucción parcial o total de las paredes de los microporos y de las puntas cerradas. Este último hecho sería provocado por el bloqueo de la boca del nanotubo en todo su diámetro por partículas de Fe, las que podrían catalizar el quemado ("burn-off") del soporte. En efecto, la superficie de los CN purificados y funcionalizados (tratados o sin tratar térmicamente) es notoriamente menor que la superficie del soporte CN original. Entonces se verifican efectos contrapuestos, por un lado la eliminación del Fe aumentaría la superficie del material, por otro lado el ataque hacia el carbón produciría una destrucción de las paredes gráficas generando un efecto más fuerte que el anterior, y finalmente la disminución de la superficie.

Para ambos soportes debe considerarse el hecho de que, además de que los tratamientos con ácidos inorgánicos y ácido nítrico purifican a los soportes, estos tratamientos pueden oxidar y funcionalizar la superficie de los mismos, lo que conlleva al desarrollo de grupos superficiales oxigenados.

Todos los efectos observados anteriormente para el caso de los nanotubos, se ven reflejados en una leve disminución de las propiedades texturales de los soportes CN-N y CN-P. Por otro lado, en el soporte CN-C el contenido de Fe no se ve modificado, por lo que la falta de la apertura de las puntas de los nanotubos podría ser la causa de un bajo valor de superficie específica en este caso [27]. Sin embargo, en el soporte CV la disminución en las propiedades texturales resulta mucho más marcada, lo que conlleva a pensar que si bien el ácido cítrico es un ácido débil orgánico, éste genera sobre el CV gran cantidad de grupos ácidos preferencialmente débiles, resultando en una oxidación mucho mayor del CV

respecto al CN tratado con cítrico. Teniendo en cuenta que el CV contiene una dada cantidad de defectos en sus capas gráficas, donde mayormente se ubican los grupos funcionales [7], la disminución en la superficie estaría relacionada con la gran cantidad de grupos funcionales presentes, tal como podrá corroborarse más adelante mediante los perfiles de TPD.

Para el caso del carbón Vulcan (CV), la oxidación con ácidos inorgánicos y ácido nítrico puede llevarse a cabo preferencialmente en los sitios reactivos o defectos favorecidos estéricamente en los bordes de la estructura de los planos basales. Debido a que en este soporte la estructura secundaria de agregados esféricos es controlada por ciertos grupos de heteroátomos localizados en el perímetro de cada plano basal, la introducción de grupos oxigenados podría afectar esta estructura y modificar las propiedades texturales. En la Figura 3.2 puede observarse esquemáticamente los pasos en la oxidación de la superficie del carbón.

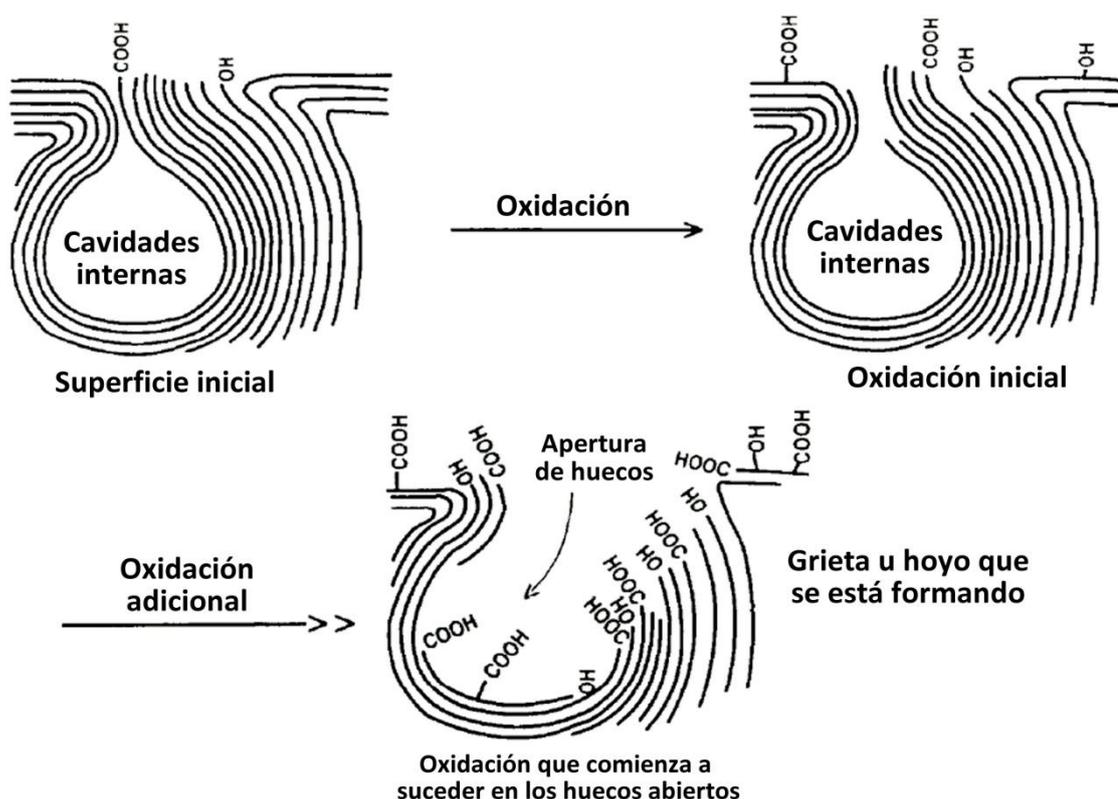


Figura 3.2. Introducción de las funcionalidades generadas a partir de la funcionalización con ácido nítrico de la superficie carbonosa [30].

Sin embargo, la pérdida de superficie específica podría verse compensada por medio del desarrollo de grupos oxigenados según el esquema anterior. Estos grupos podrían tener un efecto positivo sobre la dispersión del precursor metálico, en el caso de que los mismos actúen como sitios de anclaje. Además, el desarrollo de este tipo de grupos disminuiría la hidrofobicidad característica de estos carbones, favoreciendo así la etapa de impregnación (preparación del catalizador).

Al comparar los valores de superficie específica de los soportes con sus homólogos tratados con hidrógeno puede observarse que, para el caso del soporte CN-P, no existe variación significativa. Este hecho podría indicar que el tratamiento térmico con hidrógeno a 700 °C realizado sobre los soportes previamente oxidados no tendría un efecto significativo sobre las propiedades texturales. Por otro lado, cuando se realiza el tratamiento térmico con hidrógeno a 700 °C sobre el soporte CN sin oxidar, es decir en su estado original, se observa una leve disminución del valor de la superficie específica del mismo. Este comportamiento podría explicarse considerando que el tratamiento con H₂ del soporte carbonoso podría gasificar el carbón generando desprendimiento de metano (CH₄) [31], proceso que podría llegar a ser catalizado por nanopartículas metálicas [32], tales como el Fe presente en el soporte.

La Tabla 3.2 muestra además los valores de los puntos isoeléctricos (pI) de los diferentes soportes en estudio, a través del mismo es posible dilucidar las características ácidas o básicas de cada material carbonoso. A partir de los datos obtenidos se puede observar que el soporte CN tratado con ácido nítrico (CN-N, pI=3,5) posee un valor de pI menor que el correspondiente al soporte CN sin tratar (CN, pI=4,6). Por el contrario, el valor de pI del soporte CN tratado con ácido cítrico (CN-C) aumenta levemente respecto del soporte original. De lo anterior se podría decir que el tratamiento de CN con agentes oxidantes fuertes, en este caso al HNO₃, genera una mayor acidez en el soporte, mientras que el tratamiento con agentes oxidantes débiles, como es el caso del ácido cítrico, no modifica sustancialmente el punto isoeléctrico del soporte. Por su parte el punto isoeléctrico del CV es neutro (pI=7,4), lo que le otorga un carácter anfótero a este material. Cuando se le aplican tratamientos con ácidos fuertes y débiles al CV puede visualizarse que el valor de pI disminuye en ambos casos, siendo mayor este descenso en el caso de los ácidos fuertes. Este efecto podría explicarse teniendo en cuenta que la oxidación de los materiales como el CV (negros de carbón) crea principalmente grupos oxigenados ácidos en la superficie del

material, los que disminuyen el punto isoeléctrico del carbón [1]. A pesar de estos resultados, se debe tener en cuenta que la estabilidad de los grupos funcionales ácidos es relativamente baja, y los mismos se descomponen a la temperatura de reducción del catalizador (bajo flujo de H₂ a 350 °C). Este hecho favorecería la movilidad de las especies de Pt y consecuentemente se traduciría en menores valores de dispersión de Pt [33].

Cuando el soporte CN fue tratado con soluciones acuosas de HCl, HNO₃ y HF, el pI no demuestra un cambio significativo respecto del soporte CN sin tratamiento. Este efecto podría estar indicando más bien una redistribución leve de los diferentes grupos superficiales oxigenados, más que un cambio en la acidez del soporte. Por el contrario, para el soporte CV-P el valor de pI sufre una disminución respecto del CV, revelando un fuerte aumento en la acidez de este soporte respecto del CV sin tratar.

Por otro lado, los soportes a los que se les realizó el tratamiento térmico con H₂ a 700 °C tienen valores de pI más elevados respecto de sus homólogos sin el tratamiento térmico. Este hecho particular podría explicarse teniendo en cuenta que el H₂ a temperatura aplicado sobre los soportes produce la remoción de los grupos ácidos oxigenados de la superficie del material carbonoso, tal como se determinará más adelante a partir de experimentos de desorción a temperatura programada. Esta remoción conduciría al aumento de la basicidad debido a los defectos presentes en la estructura y/o un mayor grado de exposición de los sitios π capaces de actuar como dadores de electrones [13].

Como complemento de los resultados obtenidos a partir de las determinaciones de los valores de pI para los diferentes soportes se presentan en la Figura 3.3 las curvas de titulación tanto para las ramas ácidas como para las ramas básicas.

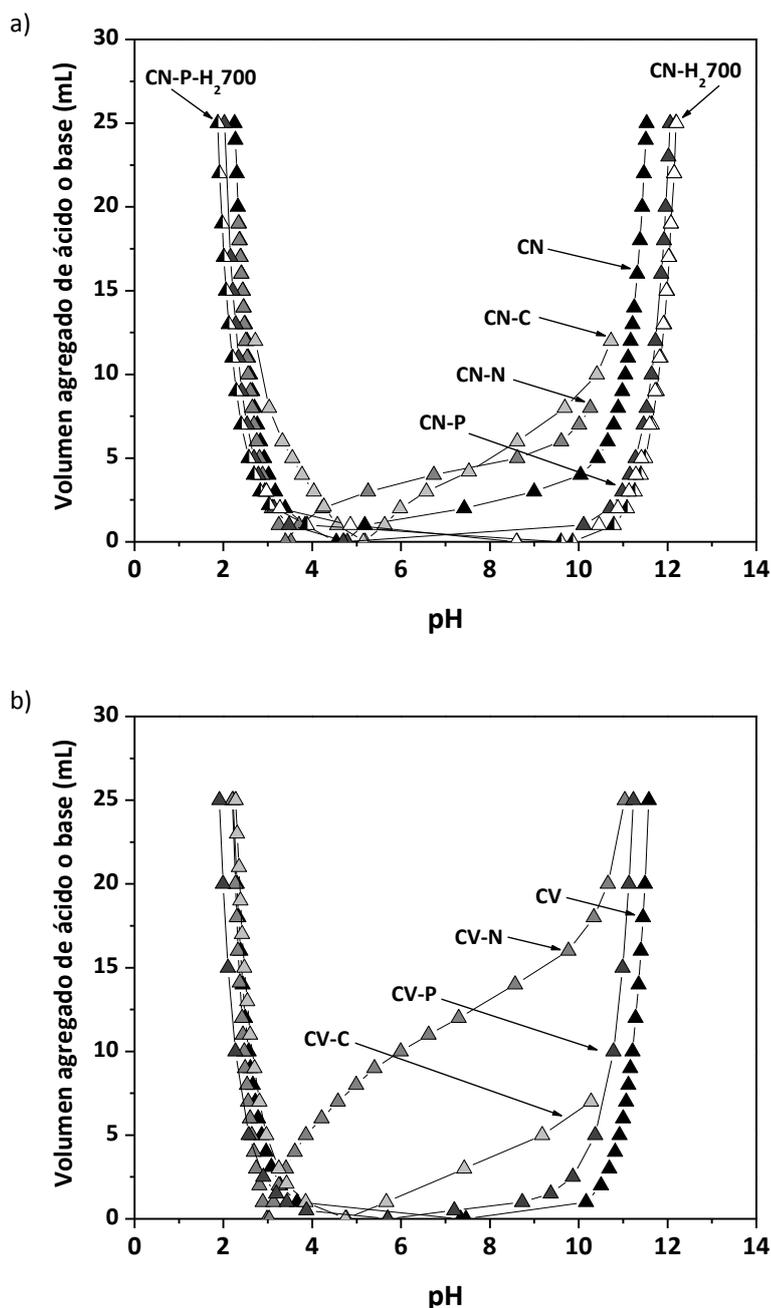


Figura 3.3. Ramas ácidas y básicas obtenidas por titulación para la obtención del pI de los diferentes soportes: a) nanotubos de carbón de pared múltiple (CN), b) carbón Vulcan (CV)

Las curvas presentadas en la Figura 3.3 muestran que todos los materiales poseen un carácter anfotérico. En la Figura 3.3 b), excepto para el CV-N, se debe destacar que existe un rango en el cual la adsorción de aniones o cationes no es muy significativa (pH=4-9). Este hecho hace que la adsorción de PbCl_6^{-2} podría ser más significativa a valores de pH menores a 4 para todos los soportes a pesar de poseer diferentes valores de pI.

3.4.3. Caracterización de la química superficial de los soportes

3.4.3.1. Perfiles de TPD

A partir de los perfiles de desorción a temperatura programada (TPD) se obtuvo información adicional sobre la modificación química que sufrieron los soportes al ser sometidos a los diferentes tratamientos.

Los perfiles de TPD se utilizaron para caracterizar los grupos superficiales funcionales presentes en los diferentes soportes obtenidos. En la Figura 3.4 se pueden observar las cantidades desorbidas de CO y CO₂ en función de la temperatura para los soportes CN y CV sin tratar y para los soportes tratados mediante diferentes funcionalizaciones.

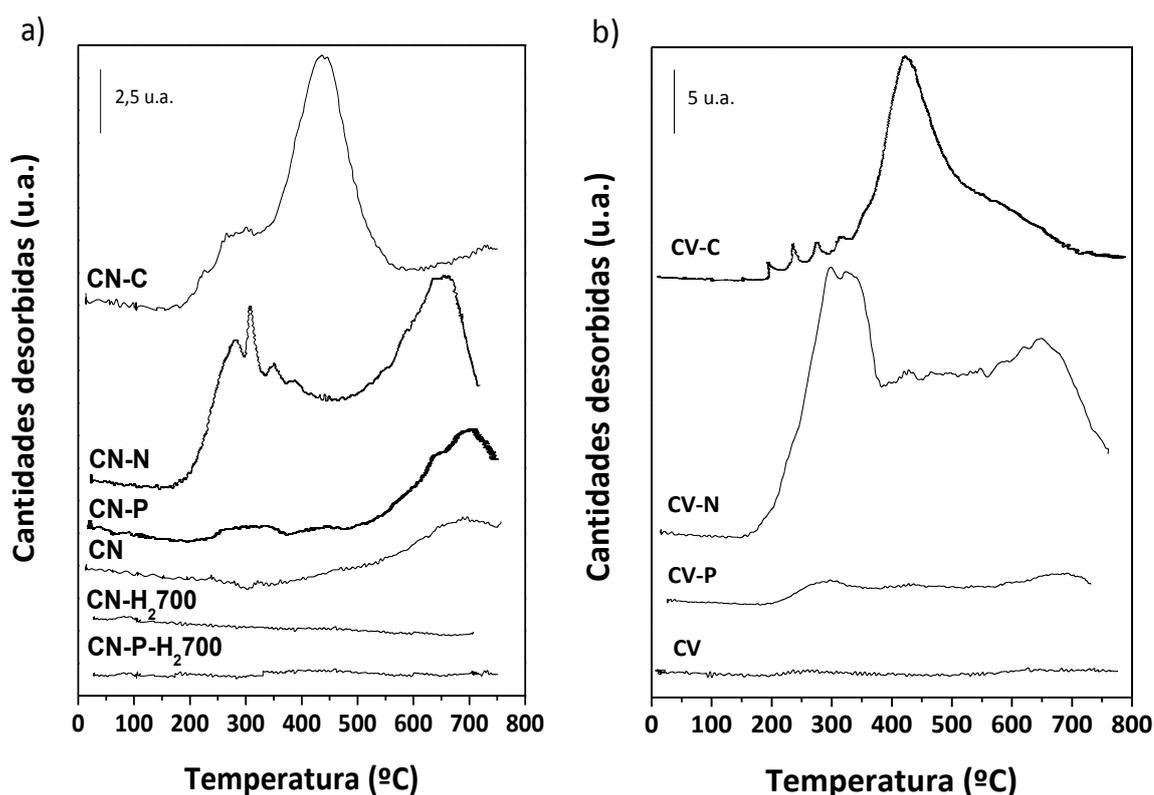


Figura 3.4. TPD de los diferentes carbones: a) nanotubos de carbón de pared múltiple (CN) con y sin tratamiento, b) carbón Vulcan (CV) con y sin tratamiento.

Los tratamientos de oxidación de los carbones conducen a la formación de diferentes grupos ácidos superficiales, generalmente grupos carboxilos, anhídros, lactonas, fenoles y carbonilos [34,35]. Los grupos carboxílicos y anhídridos son considerados grupos ácidos fuertes, mientras que lactonas, fenoles y carbonilos generan en el soporte propiedades ácidas más débiles [36]. Resulta importante destacar que se ha informado en la literatura que los grupos ácidos más fuertes (carboxilos y anhídros) generan la desorción de CO₂ a bajas temperaturas (entre 200 °C y 500 °C) al realizar experimentos de TPD. Por el contrario, los grupos ácidos débiles (lactonas, fenoles y carbonilos) desorben CO a temperaturas más elevadas (por encima de 500 °C) [37].

En la Figura 3.4 a), se puede observar que los nanotubos de carbón de pared múltiple (CN) desorben solamente una pequeña cantidad de grupos ácidos débiles (a muy alta temperatura), mientras que el carbón Vulcan (CV) no muestra señal de desorción de ningún tipo de grupo funcional, como puede observarse en la Figura 3.4 b). Cabe destacar que los soportes a los que se les aplicó el tratamiento reductivo con hidrógeno a 700 °C (CN-H₂700 y CN-P- H₂700) no generan ninguna desorción de grupos funcionales [28].

Por el contrario, en los perfiles de TPD de los nanotubos de carbón y el carbón Vulcan funcionalizados con ácido nítrico (CN-N y CV-N) se puede observar que el tratamiento oxidativo promueve el desarrollo de una cantidad importante de grupos ácidos tanto débiles como fuertes. En este caso, en los perfiles de TPD de CN-N y CV-N se verifican dos picos bien marcados en las regiones de temperatura antes mencionadas (entre 200-500 °C y superior a 500 °C). Resulta importante destacar que las cantidades desorbidas correspondientes a grupos ácidos fuertes para el soporte CV-N fueron mucho más importantes que para el soporte CN-N, teniendo en cuenta que la escala difiere de a) a b), ya que en la gráfica la escala representada para CV es el doble de la representada para CN. Este hecho estaría indicando que el tratamiento oxidativo con HNO₃ sobre el CV resulta mucho más agresivo, generando mayor cantidad de grupos funcionales y acidificando en mayor medida al soporte.

Por su parte, el perfil de TPD correspondiente al soporte CN tratado con ácidos inorgánicos (CN-P) permite observar que los grupos funcionales fueron desarrollados en menor proporción. Este tratamiento oxidativo produjo algunos pocos grupos ácidos fuertes, así como también una gran cantidad de grupos ácidos débiles. Por otro lado, el perfil de TPD para el CV-P muestra que este tratamiento oxidativo produjo el desarrollo de una cantidad

considerable tanto de grupos ácidos fuertes como también de grupos ácidos débiles, con respecto al soporte CV sin ningún tratamiento.

Por último, el tratamiento de funcionalización con ácido cítrico (agente oxidante débil) generó en los soportes CN y CV funcionalidades ácidas bien definidas que se desorben mayormente a una temperatura de entre 400-450 °C, siendo esta cantidad mucho más importante para el CV teniendo en cuenta la escala de las gráficas a) y b).

Del análisis de la Figura 3.4 se desprenden conclusiones importantes, como ser que el tratamiento oxidativo con ácido nítrico produjo en la superficie del soporte una cantidad significativa de diferentes grupos oxigenados y una elevada oxidación de la superficie de los nanotubos de carbón y del carbón Vulcan, mientras que el tratamiento con ácido cítrico produjo mayormente el desarrollo de grupos ácidos de naturaleza completamente diferente a los observados en los soportes tratados con ácidos inorgánicos (CN-N, CN-P, CV-N y CV-P). Además, el tratamiento con sucesivos ácidos inorgánicos se pudo verificar que efectivamente resulta mucho menos agresivo para el material que los anteriores, ya que la cantidad de grupos funcionales que introdujo en la superficie del soporte es mucho menor.

Resulta muy importante destacar que en todos los casos analizados, al aplicar los distintos tratamientos a ambos soportes, siempre se obtuvo cuantitativamente un mayor desarrollo de grupos funcionales superficiales ácidos en el carbón Vulcan respecto de los nanotubos de carbón. Esto concuerda con los resultados obtenidos de pI , valor que se veía mucho más influenciado por los tratamientos oxidativos en el CV que en el CN.

3.4.3.2. Perfiles de XPS

Como los grupos superficiales presentes en los soportes originales y en los soportes tratados son grupos oxigenados, por medio de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se pueden determinar estos grupos analizando las señales O 1s y C 1s de las capas más superficiales del material. De esta manera, se podrían obtener indicios acerca de los cambios químicos provocados por los tratamientos oxidativos aplicados.

Las cantidades relativas de los grupos superficiales fueron estimadas a partir de la concentración superficial de oxígeno determinada por XPS. La relación atómica O/C

correspondiente a diferentes muestras se calculó en base a los resultados obtenidos por XPS de las señales de C 1s y O 1s. Estas señales fueron normalizadas con los factores de sensibilidad correspondientes y deconvolucionadas teniendo en cuenta la presencia de diferentes especies, como por ejemplo: $-C-C$, $-C-H$, $-C-O$, $-C=O$, $-COOH$, con sus respectivas energías de enlaces muy cercanas unas de otras.

Para interpretar los espectros de XPS a fin de determinar correctamente la influencia de los cambios químicos generados en los soportes por medio de los tratamientos oxidativos, el pico principal de C centrado a 284,6 eV fue deconvolucionado con forma de un pico asimétrico, tal y como fue mencionado en la literatura para materiales gráfiticos [38-40]. Además, la presencia del “shake-up ($\pi-\pi^*$)” característico de estos materiales también fue tomada en cuenta al momento de la deconvolución de los espectros de XPS.

En la Figura 3.5 se puede ver, a modo de ejemplo, el espectro del carbón C 1s y del oxígeno O 1s para el soporte CN. Estos picos resultan similares a los obtenidos de la deconvolución de los picos correspondientes al soporte CV.

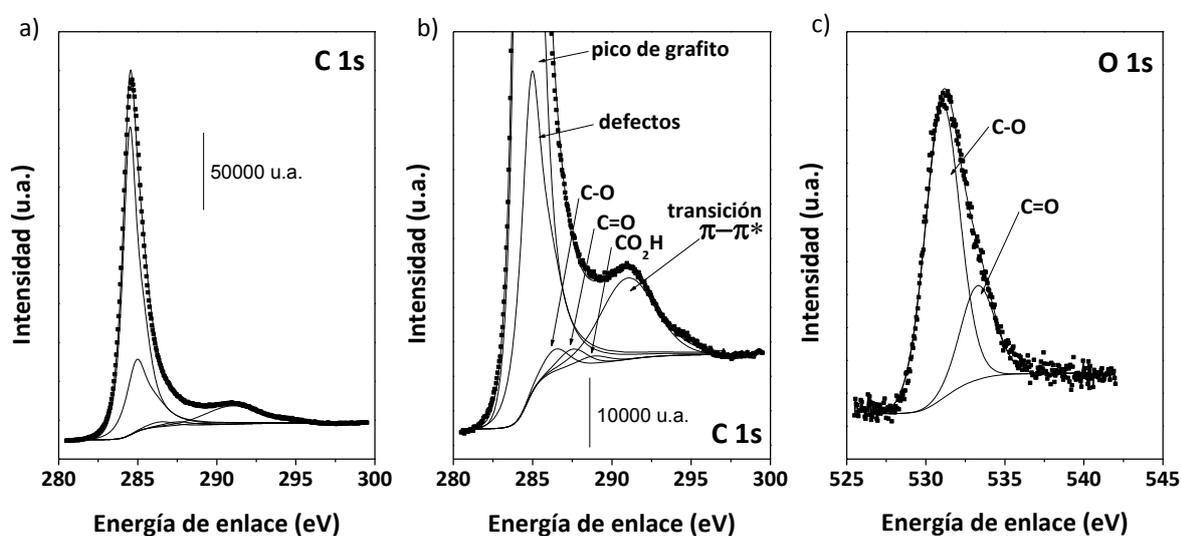


Figura 3.5. Perfiles de XPS del soporte CN: a) espectro de C 1s, b) ampliación del espectro de C 1s a partir de a), c) espectro de O 1s.

En esta figura se puede observar claramente la existencia de los diferentes grupos superficiales en la superficie del material carbonoso, por medio de la deconvolución de C1s con los picos característicos de este tipo de soporte. Además, se puede observar en la gráfica

la cercanía de las energías de enlace de los distintos grupos funcionales, como se presenta en la bibliografía.

Cabe destacar que el ensanchamiento que hace asimétrico al pico de carbono C 1s se presenta del mismo lado en que aparecen las señales de C–O correspondientes a las distintas especies [41]. En este sentido, la literatura muestra discrepancias en los resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS en lo que respecta a las posiciones de los picos, a los valores de ancho medio de pico (FWHM) y a los porcentajes de las distintas especies, cuando la asimetría del carbón gráfico y la estequiometría de la relación atómica O/C no se han respetado al momento de deconvolucionar los resultados. Un ejemplo de estas discrepancias se podría verificar cuando los picos relacionados con los átomos de carbono enlazados a átomos de oxígeno no respetan sus intensidades correspondientes, las que han sido determinadas a partir del espectro de O 1s [42].

En el presente estudio la deconvolución de los picos obtenidos y la asignación de los picos a las especies correspondientes fue llevada a cabo teniendo en cuenta los resultados de XPS obtenidos por Estrade- Szwarczopf [41]. En la literatura mencionada, se deconvoluciona el espectro de C 1s de materiales gráficos teniendo en cuenta la suma de, al menos, dos picos característicos de átomos de carbono enlazados a otros átomos de carbono. El primero de esos picos estaría representado por un pico asimétrico correspondiente a las capas aromáticas presentes en la configuración sp^2 del grafito. El segundo de esos picos proviene de las regiones que poseen defectos en la estructura, los que presenta un carácter parecido a la configuración sp^3 . Además, Estrade-Szwarczopf tiene en cuenta en su trabajo otros picos como característicos de estos materiales, como ser un pico relacionado con los niveles de transición $\pi-\pi^*$ (“shake-up”) y los picos relacionados a átomos de carbono enlazados a átomos de oxígeno, los que se deconvolucionan teniendo en cuenta la relación estequiométrica O/C obtenida a partir de los espectros de O 1s.

En la Figura 3.5 se puede observar una deconvolución característica de los espectros C 1s y O 1s del soporte CN, donde se aplican todas las características antes mencionadas. Cabe destacar que la cantidad de oxígeno atómico medida por XPS resulta concordante con los valores reportados por Solhy et al. [18]. Por otro lado, la deconvolución de los espectros C 1s y O 1s del soporte CV resultan similares a lo presentado para el soporte CN, probablemente debido a que ambos son materiales carbonosos del tipo gráficos.

En la Tabla 3.3 se muestran las relaciones atómicas O/C para los distintos soportes en estudio. En concordancia con los resultados obtenidos por TPD, esta relación se incrementa para los soportes a los que se les han aplicado tratamiento oxidativos (con ácidos inorgánicos sucesivos, con ácido nítrico y con ácido cítrico) respecto de los soportes sin tratamiento, lo que estaría indicando una mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados presentes en los soportes luego de los tratamientos oxidativos.

Tabla 3.3. Relación atómica de O/C determinada por XPS para los diferentes soportes.

Soporte	Relación atómica de O/C
CV	3,64
CV-P	5,14
CV-N	6,37
CV-C	5,81
CN	3,87
CN-P	5,34
CN-N	6,79
CN-C	5,92
CN-H₂700	3,01
CN-P-H₂700	2,81

Por otro lado, se pudo observar una disminución en los valores de relación atómica O/C para los soportes a los que se les aplicó el tratamiento térmico reductivo en flujo de H₂ (CN-H₂700 y CN-P-H₂700), respecto de los soportes homólogos sin tratamiento reductivo a alta temperatura. En estos casos, la relación atómica O/C resultó inclusive más baja que para el soporte original (CN), lo que estaría indicando una disminución en la concentración de los grupos superficiales respecto de la correspondiente a CN. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por TPD, en los que prácticamente no se verifica la desorción de grupos funcionales en estos soportes.

3.5. Conclusiones acerca del estudio de los soportes

Es importante resaltar que el soporte obtenido por tratamiento del CN con lavados sucesivos de ácidos (CN-P) posee una elevada pureza, sin la presencia de impurezas metálicas que pudieran interferir en el comportamiento catalítico al momento de preparar un catalizador. En el caso del soporte CV, al tratarlo con los ácidos inorgánicos sucesivos, se obtiene el soporte CV-P. Sin embargo, el soporte de partida CV posee una pureza original muy elevada, similar a la obtenida luego de aplicar el tratamiento de purificación al soporte CN para obtener CN-P.

Además, el soporte CV-P muestra una gran cantidad de grupos funcionales, presentes mayormente en los sitios defectuosos de la superficie carbonosa, lo que convierte a este soporte en un soporte ácido y con una gran cantidad de grupos funcionales. Este hecho podría resultar perjudicial al momento de evaluar catalíticamente el desempeño de CV-P como soporte de un metal activo como es el Pt. Los sitios ácidos catalizan las reacciones laterales indeseables para el objetivo de la presente tesis, generando mayor cantidad de productos secundarios.

Por otro lado, los tratamientos oxidativos con ácido nítrico y ácido cítrico del soporte CN (CN-N y CN-C) resultan interesantes para el desempeño de estos materiales como soportes catalíticos en reacciones de hidrogenación selectiva. Por el contrario, los soportes provenientes del CV, CV-N y CV-C, sufren una mayor acidificación de la superficie carbonosa con respecto a los soportes obtenidos a partir de la funcionalización de CN.

En lo que respecta al tratamiento reductivo con hidrógeno se podría decir que éste efectivamente elimina los grupos oxigenados superficiales y además podría reducir el Fe presente originalmente en el CN a Fe^0 . Por otro lado, los grupos oxigenados superficiales ejercen una gran influencia sobre las características del catalizador. Durante la impregnación, se lleva a cabo una reducción parcial de Pt(IV) sobre los soportes funcionalizados. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de grupos ácidos débiles y/o intermedios. Para los catalizadores preparados sobre soportes previamente tratados con H_2 el mecanismo de reducción del Pt podría ser diferente debido a la disponibilidad de sitios básicos π .

3.6. Sobre los métodos de preparación de los catalizadores

La obtención de materiales catalíticos con propiedades adecuadas hacia una reacción específica es de vital importancia para su aplicación en la industria química. Las propiedades de cada tipo de material (morfología, tamaño de cristal, propiedades texturales, etc.) dependen esencialmente del método de síntesis, por lo que resulta importante comprender los diferentes procedimientos o métodos para sintetizar los catalizadores.

Existen gran variedad de técnicas de síntesis de catalizadores, aplicadas tanto en el laboratorio como en la industria, como la deposición química en fase gas y la impregnación en fase líquida [43], intercambio iónico [44], método de deposición-precipitación [45], método sol-gel [46], fotodeposición [47], reacción superficial controlada [48], etc. El método de síntesis a aplicar para la obtención del catalizador afectará en gran medida al tamaño, forma y homogeneidad de las partículas de la fase metálica, lo que tendrá gran influencia en la actividad y selectividad que se obtendrán en las diferentes reacciones.

En principio existen dos factores que pueden determinar la acción catalítica de una fase metálica depositada sobre un soporte carbonoso: *i.* la estructura electrónica y *ii.* el arreglo geométrico de los átomos superficiales. El primer punto antes mencionado es el que se ha estudiado mayormente.

Las investigaciones llevadas a cabo para clarificar el factor electrónico de las superficies catalíticas se basaron en catalizadores no soportados en forma de láminas, filamentos o films evaporados que poseen superficies de gran pureza y definición química [49]. Pero estas superficies no resultan adecuadas para brindar la información necesaria acerca de la importancia de los diferentes sitios o arreglos de átomos para ser extrapolada al tipo de catalizadores soportados. Para poder responder preguntas como por ejemplo si la actividad catalítica varía con el tamaño de las partículas metálicas, si existe una dimensión óptima por encima de la cual disminuye la actividad catalítica, se necesitará del desarrollo de técnicas de caracterización de catalizadores soportados altamente dispersos [49].

Los catalizadores metálicos soportados consisten en uno o más componentes depositados sobre un soporte de área superficial adecuada. El tipo de soporte a utilizar debe permitir una dispersión óptima de los componentes químicamente activos y lograr que estos permanezcan estables ante posibles sinterizaciones. Sin embargo, podría resultar que el

soporte no sea totalmente inerte y el proceso catalítico global sea una combinación de dos funciones catalíticas: la del componente activo y la del soporte.

Hay dos etapas en la preparación de los catalizadores. La primera consiste en la deposición del precursor del componente activo sobre el soporte y la segunda es la transformación de este precursor en el componente activo requerido.

Uno de los métodos más comunes para la preparación de catalizadores es la impregnación. En este método se utilizan soluciones acuosas y es llevado a cabo en la interfase sólido-líquido. Consiste en mojar el soporte con una solución de la sal metálica y luego secarlo y reducir el metal, es decir, llevarlo a su estado activo. La técnica de impregnación puede realizarse de distintas maneras que dependen de la interacción entre los precursores metálicos y el soporte y de la relación volumen de solución impregnante/masa de catalizador. Así en una impregnación incipiente se embebe el soporte con una cantidad de solución como para llenar el volumen de poros. En el otro extremo, se utiliza un exceso de solución de impregnación. En el caso de utilizar carbones activados como soporte parecería que no hay diferencias importantes en la dispersión metálica entre catalizadores preparados por impregnación incipiente o por mojado de acuerdo a lo encontrado por Rodríguez-Reinoso et al. [50]. Cuando un soporte se coloca en una solución que contiene un precursor del componente activo, pueden ocurrir varios fenómenos como intercambio iónico, deposición con baja o alta interacción, disolución del soporte y formación de compuestos superficiales. La existencia de una fuerte interacción precursor metálico-soporte depende de la naturaleza del precursor y del medio en que éste se encuentra. Cuando se utiliza la técnica de impregnación, la performance del catalizador depende de la concentración de la solución utilizada, del tiempo de contacto con el soporte, si el soporte se pone en contacto con la solución una vez o más, la forma en que se elimina el solvente, procedimientos de lavado, temperaturas de secado, etc. [51].

Además, existe la posibilidad de que el soporte enmascare o modifique la actividad intrínseca del metal activo. Se debe destacar que el carbón posee, bajo ciertas condiciones, actividad catalítica, pero necesita condiciones de reacción muy especiales. En este sentido, se han encontrado muestras reactivas compuestas por carbón y "cenizas", que forman una mezcla de óxidos como impurezas que están presentes como partículas soportadas sobre la superficie [52]. Esto constituye uno de los problemas al utilizar carbones sin purificar como

soportes catalíticos ya que el contenido de cenizas que poseen se concentra principalmente en la superficie y estos constituyentes inorgánicos pueden interactuar con el metal, afectando su actividad catalítica y su resistencia a la sinterización [53], como así también, catalizar reacciones secundarias no deseables.

Al preparar catalizadores metálicos soportados que presenten fuerte interacción metal-soporte, tanto la dispersión como la distribución de la fase activa están determinadas por la etapa de impregnación. En el caso de catalizadores de Pt/C, el precursor que se utiliza con más frecuencia es el precursor aniónico, el ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6). Este compuesto conduce a mejores dispersiones metálicas que los precursores catiónicos del platino (complejos amino) [54], cuando los puntos isoeléctricos de los soportes favorecen más la interacción con el precursor aniónico que con el catiónico. Los precursores catiónicos dan altas dispersiones sólo cuando al soporte se le realiza un pretratamiento que aumente su capacidad de intercambio iónico.

En la impregnación hay efectos combinados de difusión, adsorción y reacción (dependiendo del método utilizado). Puede ocurrir que la interacción soporte-solución sea fuerte, en ese caso la distribución del metal estará gobernada por mecanismos de sorción-difusión y dicha distribución será invariable a través de los subsiguientes tratamientos (secado, activación, etc.). Ahora, si la cantidad de metal adsorbida es baja con respecto a la concentración total y la adsorción es débil, la distribución del metal cambiará con los tratamientos sucesivos del soporte.

De estudios realizados sobre extrudados de carbón activado en forma de pellets [55], se determinó que los solventes no acuosos disminuyen la velocidad de adsorción y la cantidad de ácido cloroplatínico adsorbida. A partir de los estos estudios de Machek et al., se puede concluir que el agua es un buen solvente a utilizar en la impregnación con ácido cloroplatínico, ya que el mismo es soluble en agua y en solventes no polares y por lo tanto puede actuar como surfactante, reduciendo la tensión superficial entre la solución acuosa y la superficie de los planos basales del material carbonos a impregnar.

Por último, la literatura sugiere que los métodos químicos son una buena aproximación para la producción de catalizadores con baja carga y alta utilización de Pt. Algunos de los métodos químicos para la deposición y reducción del precursor de Pt (usualmente ácido cloroplatínico) descritos en la literatura, que difieren entre sí en el agente reductor

empleado, incluyen: el método de reducción en fase líquida, el cual utiliza por ejemplo ácido fórmico [56,57] o borohidruro de sodio [58] como agente reductor, el método de impregnación seguido por reducción en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura [59], el método asistido por microondas en etilenglicol [60], etc.

La técnica de deposición-reducción en fase líquida con ácido fórmico o borohidruro de sodio ha sido ampliamente utilizada para preparar catalizadores de altas cargas de metal activo. Estas técnicas garantizan la completa deposición del precursor metálico sobre los soportes carbonosos y un grado excelente de reducibilidad de la fase metálica, evitando los tratamientos térmicos reductivos, posteriores a la etapa de deposición. Además, por medio de la utilización de estas técnicas se obtienen catalizadores con dispersión elevada y con tamaños de partículas muy bajos [61].

Por otro lado, a pesar de que varias metodologías han sido desarrolladas para lograr sintetizar catalizadores soportados de metales nobles, los métodos que involucran la reducción de la fase metálica activa en fase líquida han sido muy poco estudiados en reacciones de hidrogenación selectiva en fase líquida [62].

En general los métodos químicos en fase líquida poseen ciertas etapas que son comunes y pueden resumirse como se muestra en la Figura 3.6. En esa figura se especifican los pasos para la deposición-reducción con borohidruro de sodio. Una de las formas de regular el tamaño final de nanopartículas es mediante la concentración de las sales precursoras, donde concentraciones mayores favorecen tamaños de nanopartículas más grandes. En todos los casos pueden identificarse 4 pasos: *i.* mezclado de la solución de los precursores (o reductor) con el soporte, *ii.* proceso de impregnación de los precursores (o reductor) sobre el soporte de carbón, *iii.* proceso de reducción y formación de nanopartículas de catalizador sobre el carbón, por agregado del reductor (o precursores), *iv.* filtrado, enjuague y secado del catalizador resultante.

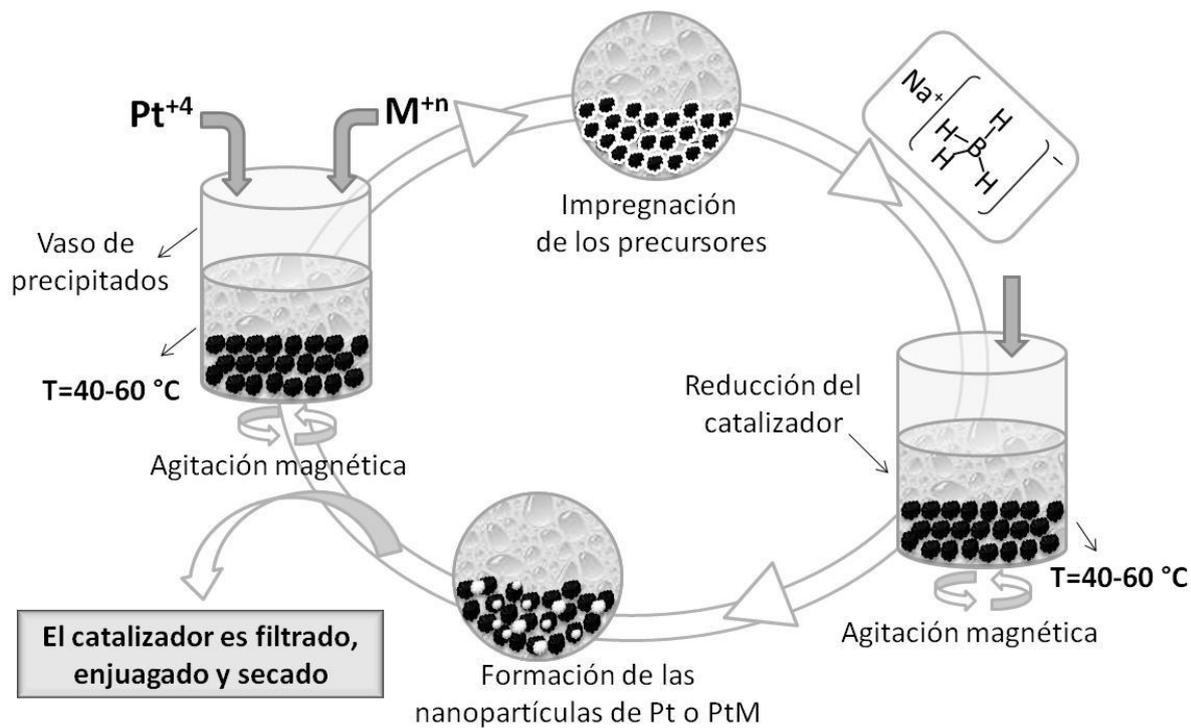


Figura 3.6. Esquema típico de métodos de síntesis químicos en fase líquida a baja temperatura para la preparación de catalizadores de Pt-M/C (M: promotor). En la figura se muestra el método de borohidruro de sodio [63].

De todos los métodos mencionados anteriormente se escogieron dos métodos de síntesis: el método de impregnación seguido por reducción en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura y el método de reducción en fase líquida con borohidruro de sodio como agente reductor. El primer método seleccionado es el que se utiliza más comúnmente para la obtención de catalizadores para reacciones de hidrogenación selectiva. El segundo, a pesar de ser poco común en este tema, posee la ventaja de que se trabaja a baja temperatura (<100 °C) y además, se busca estudiar una interacción diferente entre metal/es-soporte. Ambos métodos son muy simples de implementar y no requieren de equipos complejos y costosos como otros métodos. En esta tesis se utilizó borohidruro de sodio (BH) como agente reductor.

3.6.1. Método de impregnación convencional

El método de impregnación convencional es un método clásico en donde el soporte se impregna con el precursor del metal y luego se realiza una reducción en atmósfera de hidrógeno, por lo general a temperaturas moderadas.

3.6.1.1. Catalizadores monometálicos

Los catalizadores monometálicos fueron preparados por impregnación convencional de los soportes carbonosos previamente mencionados, utilizando una solución acuosa de H_2PtCl_6 (Johnson Matthey Inc.) de modo de lograr una carga de Pt del 5% para los catalizadores a utilizarse en la reacción de hidrogenación selectiva de citral. La relación entre el volumen de la solución impregnante y el peso de soporte carbonoso fue de 30 mLg^{-1} .

En todos los casos, las condiciones para llevar a cabo la impregnación del carbón con el precursor metálico fueron tales de manera de mantener una humedad homogénea de los materiales y uniformidad en el contacto entre el sólido y la solución impregnante. Los soportes se mantuvieron en contacto con la solución impregnante bajo agitación (entre 200 y 400 rpm) a temperatura ambiente durante 6 h. En una primera etapa, se agregó la cantidad calculada de solvente al soporte, y una vez que éste estuvo completamente húmedo se agregó la solución del precursor metálico.

El exceso de líquido se eliminó por evaporación lenta, luego de cumplido el tiempo de impregnación. Las muestras resultantes se secaron en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche. Finalmente, los catalizadores tuvieron que ser molidos con la ayuda de un mortero de ágata hasta obtener un polvo.

Cabe destacar que esta técnica ha sido reportada por otros autores, tales como de Miguel et al. [31] y Prado-Burguete et al. [28], quienes han trabajado extensamente en el área de preparación de catalizadores.

3.6.1.2. Catalizadores bimetálicos

Los catalizadores bimetálicos de PtSn, PtGa y PtIn fueron preparados por impregnación sucesiva de los soportes carbonosos, involucrando dos etapas. La primera etapa involucra la preparación del catalizador monometálico con una carga de Pt del 5%, explicada detalladamente en el apartado anterior. La segunda etapa de preparación de catalizadores bimetálicos implica la impregnación del catalizador monometálico con una solución del precursor correspondiente en cada caso, a saber SnCl_2 (Carlo Erba, 98 %), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %) y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (Alfa Aesar, 99,9 %). En esta etapa se mantienen las condiciones de impregnación utilizadas para la preparación del catalizador monometálico: relación entre el volumen de la solución impregnante y el peso de soporte carbonoso fue de 30 mL g^{-1} , agitación entre 200 y 400 rpm, temperatura ambiente y tiempo de agitación de 6 h. El exceso de líquido se eliminó por evaporación lenta. Luego de cumplido el tiempo de impregnación. Las muestras resultantes se secaron en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche. Finalmente, los catalizadores tuvieron que ser molidos con la ayuda de un mortero de ágata hasta obtener un polvo.

Al tratarse de los catalizadores bimetálicos de PtFe, cabe destacar que estos fueron preparados por coimpregnación de los precursores metálicos correspondientes, por lo que cada soporte fue impregnado con una solución acuosa que contiene H_2PtCl_6 y FeCl_3 (Sigma-Aldrich, 97 %). Las condiciones en las que la impregnación fue llevada a cabo son las mismas que las mencionadas anteriormente.

Vale la pena resaltar que el hecho de que los catalizadores de PtFe fueran preparados de manera diferente es debido a que en trabajos realizados sobre PtSn por Baronetti et al. se determinó que la adición del Sn por coimpregnación o por impregnación sucesiva no produce cambios significativos en las características de las fases bimetálicas [64].

Las concentraciones de los precursores metálicos del segundo metal fueron calculadas para obtener diferentes relaciones molares entre el Pt y el segundo metal.

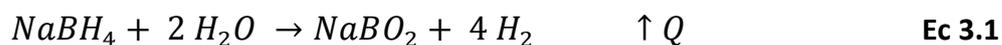
En un paso posterior a la impregnación, todos los catalizadores, tanto monometálicos como bimetálicos, fueron reducidos a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de H_2 durante 3 h. Adicionalmente, algunos catalizadores, los mejores de cada serie, fueron sometidos a un tratamiento térmico

para inducir la sinterización de la fase metálica. Este tratamiento térmico consiste en someter a la muestra a un flujo de N₂ a 700 °C durante 12 h [65].

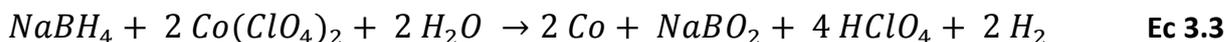
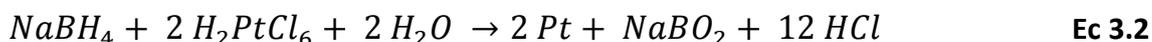
3.6.2. Método de impregnación con reducción en fase líquida: NaBH₄

Además de ser un agente reductor fuerte, el borohidruro de sodio se utiliza ampliamente en la generación de hidrógeno ya que en contacto con el agua este reacciona exotérmicamente para producir H₂. Esta reacción de autohidrólisis del borohidruro para producir hidrógeno puede impedirse en gran medida mediante el uso de soluciones estables fuertemente básicas de NaBH₄, como por ejemplo 14 M NaOH. Además, la regulación del pH de la solución se utiliza como un medio efectivo de control de la cinética de generación de hidrógeno [63].

A continuación se dan las ecuaciones químicas para la generación de hidrógeno y para la reducción de platino y metales de transición de la primera fila, tales como el hierro. El borohidruro de sodio genera cuatro moles de hidrógeno y uno de metaborato de sodio cuando un mol de borohidruro reacciona con dos moles de agua como puede observarse en la Ecuación 3.1:



Esta reacción exotérmica libera aproximadamente 55 kJ/mol de hidrógeno. En el caso en donde se utiliza el NaBH₄ como agente reductor de los metales Pt⁺⁴ y M⁺² las reacciones de reducción pueden expresarse como en las Ecuaciones 3.2 y 3.3 para el sistema PtCo:



En este trabajo de tesis se utilizó el borohidruro de sodio como un agente reductor. En este sentido, se prepararon catalizadores tanto monometálicos (Pt) como bimetálicos (PtM, M: Fe, Sn, Ga, In) por impregnación de los soportes carbonosos seleccionados con la solución de los precursores correspondiente (H₂PtCl₆ y el precursor del segundo metal: FeCl₃, SnCl₂, Ga(NO₃)₃ y In(NO₃)₃), utilizando NaBH₄ como agente reductor.

El procedimiento detallado para la síntesis de catalizadores utilizando este método se describe a continuación:

i) Se dispone de soluciones acuosas de todos los precursores mencionados, debidamente tituladas.

ii) Se prepararon 100 mL de una solución de NaBH_4 0,4M en 1 M NaOH. Se agregó borohidruro de sodio en forma de polvo a una solución acuosa de NaOH 1M. Para ello, se colocaron 4 g de NaOH en un matraz de 100 mL y se agregó agua deionizada hasta el aforo. Luego, se adicionaron 1,5 g de NaBH_4 .

iii) Se pesaron 500 mg del soporte correspondiente en un erlenmeyer de 150 mL. Se adicionaron 25 mL de agua deionizada. Luego, se colocó la suspensión en un baño maría de entre 50-60 °C, manteniendo una agitación suave mediante el uso de un agitador magnético.

iv) Se procede a calcular la cantidad de solución acuosa de precursor o precursores metálicos a adicionar. Se agrega la solución precursora gota a gota en agitación y manteniendo la temperatura del baño. Se deja la muestra bajo estas condiciones durante 30 min para permitir la impregnación del precursor sobre el soporte carbonoso.

v) Se agregan 3,2 mL de NaBH_4 0,4M en 1 M NaOH gota a gota en dos etapas, 1,6 mL en cada agregado del agente reductor cada 30 min.

vi) El catalizador fue finalmente filtrado, enjuagado con agua deionizada y secado en una estufa de vacío a 50 °C durante 3 hs. Luego, el catalizador obtenido fue molido y debidamente almacenado.

Cabe destacar que esta técnica ha sido reportada por otros autores [61], pero aplicada a la preparación de catalizadores a utilizarse en celdas de combustibles.

La concentración de Pt en todos los catalizadores obtenidos por esta técnica fue del 5%. Las concentraciones de los precursores metálicos del segundo metal fueron seleccionadas a partir del estudio de los catalizadores obtenidos por impregnación convencional (coimpregnación o sucesiva), tomando como punto de partida aquellas cargas que demostraron el mejor desempeño en la reacción de hidrogenación selectiva de citral, tal como se muestra más adelante

3.7. Conclusiones acerca de los métodos de preparación de los catalizadores

Al comenzar con el estudio de catalizadores a ser aplicados en hidrogenación, el primer paso fue utilizar el método de impregnación convencional por ser el que se utiliza más comúnmente en el área a escala de laboratorio, es sencillo de implementar y no requiere de equipos complejos para su desarrollo. Se debe destacar que se obtuvieron excelentes resultados por medio de esta técnica.

Luego, surgió la incógnita de lo que sucedería con las fases metálicas si la técnica de preparación fuera otra. A pesar de ser poco común en este tema, se seleccionó el método de deposición-reducción en fase líquida con agente reductor el NaBH_4 . Esta técnica fue seleccionada debido a que se trabaja a bajas temperaturas, evitando la etapa posterior de reducción del catalizador a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y aún así logrando reducir un alto porcentaje del Pt presente. Este hecho podría ser beneficioso ya que se evitaría así la posible sinterización de los metales, manteniendo su dispersión original. Es importante mencionar que las interacciones entre los metales (Pt-M) y las interacciones entre metal-soporte resultan completamente diferentes, un aspecto interesante a ser estudiado.

3.8. Bibliografía

- [1] F. Rodriguez-Reinoso. Carbon 36 (1998) 159.
- [2] H.P. Boehm, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, eds. Advances in Catalysis, vol. 16, New York: Academic Press, 1966, pp. 179.
- [3] J.B. Donnet. Carbon 6 (1968) 161.
- [4] P. Vinke, M. Van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp. Carbon 32 (1994) 675.
- [5] S.H.P. Park, S. McClain, Z.R. Tian, S.L. Suib, C. Karwacki. Chem. Mater. 9 (1997) 176.
- [6] C. Ishizaki, I. Marti. Carbon 19 (1981) 409.
- [7] E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J. Donnet. Carbon 29 (1991) 69.
- [8] U. Zielke, K.J. Huttinger, W.P. Hoffman. Carbon 34 (1996) 983.
- [9] V. Wiertz, P. Bertrand. Proceedings of the International Conference on Polymer-Solid Interfaces, ICPSI-2, Namur, Belgium, 1996.
- [10] P.E. Fanning, M.A. Vannice. Carbon 31 (1993) 721.
- [11] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao. Carbon 37 (1999) 1379.
- [12] D. Richard, P. Gallezot. Stud. Surf. Sci. Catal. 31 (1987) 71.
- [13] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso Langmuir 10 (1994) 750.
- [14] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim. J. of Appl. Electrochem. 24 (1994) 58.
- [15] T. Bligaard. Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 9782.
- [16] S. Arico, V. Antonucci, M. Minutoli, N. Giordano. Carbon 27 (1989) 337.
- [17] H. Vu, F. Goncalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp. J. Catal. 240 (2006) 18.
- [18] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp. Carbon 46 (2008) 1194.
- [19] G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña Jiménez, J.L.G. Fierro. Appl. Catal. A: Gen. 161 (1997) 213.
- [20] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O.A. Scelza. Appl. Catal. A: Gen. 281 (2005) 247.
- [21] M. Fraga, E. Jordão, M. Mendes, M. Freitas, J. Faria, J. Figueiredo. J. Catal. 209 (2002) 355.

- [22] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernandes. *Carbon* 44 (2006) 2516.
- [23] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda. *Carbon* 34 (1996) 279).
- [24] D.J. Guo, H.L. Li. *Electroanal.* 17 (2005) 869.
- [25] V. Lordi, N. Yao, J. Wei. *Chem. Mater.* 13 (2001) 733.
- [26] S.H. Lim, J. Wei, J. Lin. *Chem. Phys. Lett.* 400 (2004) 578.
- [27] C. Poh, S. Lim, H. Pan, J. Lin, J. Lee. *J. Power Sources* 176 (2008) 70.
- [28] C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea. *J. Catal.* 128 (1991) 397.
- [29] S.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc., London, 1982, cap. 2, pp. 56.
- [30] C.U. Pittman, Jr.G.-R. He, B. Wu, S. D. Gardner. *Carbon* 35 (1997) 317.
- [31] S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, A. Linares Solano. *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 93.
- [32] S.R. de Miguel, M.C. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, O.A. Scelza. *J. Catal.* 184 (1999) 514.
- [33] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *App. Catal. A: Gen.* 150 (1997) 165.
- [34] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao. *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [35] H.P. Boehm. *Carbon* 40 (2002) 145.
- [36] J.S. Dong, T.-J. Park, S.-K. Ihm. *Carbon* 31 (1993) 427.
- [37] S. de Miguel, O. Scelza, M. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 93.
- [38] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8116.
- [39] B.I. Rosario-Castro, E.J. Cortés, M. Lebrón-Colón, M.A. Miador, G. Sánchez-Pomales, C.R. Cabrera. *Mater. Charact.* 60 (2009) 1442.
- [40] L. Zhang, F. Li. *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 64.
- [41] H. Estrade-Szwarckopf. *Carbon* 42 (2004) 1713.
- [42] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, D. Howard Fairbrother. *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1003.
- [43] M. Lashdaf, A.O.I. Krause, M. Lindblad, M. Tiitta, T. Venalainen. *Appl. Catal. A: Gen* 241 (2003) 65.

- [44] H. Berndt, G. Lietz, J. Volter. *Appl. Catal. A: Gen.* 146 (1996) 365.
- [45] X. You, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo. *Catal. Lett.* 102 (2005) 247.
- [46] M.A. Aramendia, J.C. Colmenares, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, J.A. Navio, F.J. Urbano. *Catal. Today* 128 (2007) 235.
- [47] M.A. Aramendia, J.C. Colmenares, S. Lopez-Fernandez, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. *Catal. Today* 129 (2007) 102.
- [48] I.M.J. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *App. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 37.
- [49] A.D.O. Cinneide, J.K.A. Clarke. *Catal. Rev.* 7 (1972) 233.
- [50] F. Rodríguez-Reinoso, I. Rodríguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, J. D. López-González. *J. Catal.* 99 (1986) 171.
- [51] E. I. Gil'debrand. *Int. Chem. Eng.* 6 (1966) 449.
- [52] E. Sánchez, Y. Yang, J. Find, Th. Braun, R. Schoonmaker, T. Belz, H. Sauer, O. Spillecke, Y. Uchiga, R. Schlögl. *Sc. and Tech. in Cat.* 48 (1998) 317.
- [53] F. Rodríguez-Reinoso, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J. D. López-González. *Appl. Catal.* 21 (1986) 251.
- [54] M. B. Palmer, M. A. Vannice. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 30 (1980) 205.
- [55] V. Machek, J. Hanika, K. Sporka, V. Růžika, J. Kunz. *Collec. Czech. Chem. Comm.* 46 (1981) 3270.
- [56] W.H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, E.R. Gonzalez. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3715.
- [57] F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, H.R. Corti. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8193.
- [58] J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 253 (2008) 159.
- [59] S.R. de Miguel, I.M.J. Vilella, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano. *App. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 237.
- [60] Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee. *J. Power Sources* 139 (2005) 73.
- [61] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 17910.
- [62] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang. *J. of Catal.* 276 (2010) 314.
- [63] F.J. Nores Pondal. Tesis Doctoral: Propiedades de materiales para el conjunto membrana/electrodo de pilas de combustible PEM, Universidad Nacional de General de San Martín, 2009.

- [64] G. T. Baronetti, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro. *Appl. Catal. A: Gen.* 24 (1986) 109.
- [65] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. *J. Catal.* 290 (2012) 37.

Capítulo 4:
Reacción de hidrogenación de citral
Evaluación de catalizadores de Pt soportados
sobre diferentes materiales carbonosos

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 4:

Reacción de hidrogenación de citral – Evaluación de catalizadores de Pt soportados sobre diferentes materiales carbonosos

4.1. Introducción

La hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados hacia alcoholes insaturados representa un paso clave para la preparación de muchos productos importantes de la química fina, tales como saborizantes, fragancias y materiales intermediarios para la obtención de productos farmacéuticos [1-3]. En este tipo de aldehídos insaturados, a pesar de que se encuentra favorecida la hidrogenación del doble enlace C=C, se puede obtener una buena selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo C=O mediante el uso de diferentes catalizadores metálicos soportados [4,5].

La selectividad hacia alcoholes insaturados se podría incrementar por la presencia de efectos electrónicos del soporte, la adición de un segundo metal al metal activo, y mediante la modificación del tamaño y la morfología de las partículas metálicas presentes, entre otros factores [6-8].

Se seleccionó el citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) como molécula modelo de un aldehído insaturado (un material proveniente del aceite del lemongrass abundante en la naturaleza). Por otro lado, esta molécula no ha sido prácticamente estudiada en reacciones de hidrogenación selectiva con catalizadores soportados sobre los materiales carbonosos seleccionados (carbón Vulcan y nanotubos de carbón).

Existen relativamente pocas publicaciones de aparición reciente, en las que se utilizan materiales carbonosos nanoestructurados como soportes de catalizadores de aplicación en reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados [9-15]. En particular, solo un pequeño número de esas publicaciones tratan el uso de catalizadores monometálicos en reacciones de este tipo [16-18].

Al tratarse del carbón Vulcan, un negro de carbón del tipo grafitico no estructurado con muy bajo costo de producción, alta disponibilidad y propiedades texturales adecuadas para la deposición de metales, prácticamente no existen estudios en reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados en las que se utilice este material como soporte de catalizadores. Según la bibliográfica consultada, sólo existen dos trabajos en los que se estudia la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados sobre catalizadores de Pt soportados sobre carbón Vulcan [15,19].

En este Capítulo se evalúan y caracterizan catalizadores monometálicos basados en Pt soportados sobre los diferentes materiales carbonosos mencionados en el Capítulo anterior, en la reacción de hidrogenación selectiva de citral. Con este estudio se busca dilucidar de qué manera afecta la presencia de los diferentes grupos funcionales y las impurezas de los materiales carbonosos sobre el comportamiento catalítico en la hidrogenación en fase líquida del aldehído α,β -insaturado (citral) seleccionado hacia los alcoholes α,β -insaturados correspondientes (geraniol y nerol) sin dejar de lado las posibles rutas hacia mentoles, los que también representan productos de alto valor agregado. Además en este Capítulo se estudia la influencia de las impurezas presentes en el carbón y de su química superficial sobre el comportamiento catalítico.

4.2. Preparación de los catalizadores monometálicos

4.2.1. Soportes utilizados

Los soportes seleccionados para la preparación de los catalizadores monometálicos surgen del estudio realizado de las propiedades físicas y químicas de los soportes originales y modificados por medio de diferentes funcionalizaciones detalladas en el Capítulo anterior.

Los soportes originales son carbones comerciales, uno estructurado y otro granular, ambos grafiticos sin activar:

- Carbón Vulcan XC-72: carbón granular de Cabot Corp. , pureza > 99%, se lo denominó CV.

- Nanotubos de carbón de pared múltiple: de Sunnano, pureza > 90 %, diámetro 10-30 nm, longitud 1-10 μm , se lo denominó CN.

A estos carbones se le aplicaron diferentes tratamientos oxidativos y reductivos, los que fueron debidamente explicados anteriormente. En la Tabla 4.1 se listan los soportes seleccionados para el estudio del comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de citral.

Tabla 4.1. Resumen de los métodos de preparación utilizados para los diferentes catalizadores monometálicos.

Soporte	Método de preparación	Catalizador
CN	Impregnación Convencional	Pt/CN
CN-P		Pt/CN-P
CN-N		Pt/CN-N
CN-C		Pt/CN-C
CV		Pt/CV
CV-P		Pt/CV-P
CN	i) Tratamiento reductivo al soporte con H_2 a 700 °C ii) Impregnación convencional	Pt/[CN]- H_2 700
CN-P		Pt/[CN-P]- H_2 700
CN-N		Pt/[CN-N]- H_2 700
CN-C		Pt/[CN-C]- H_2 700
CV		Pt/[CV]- H_2 700
CV-P		Pt/[CV-P]- H_2 700
CN	i) Impregnación convencional ii) Tratamiento térmico del catalizador con N_2 a 700 °C	[Pt/CN]- N_2 700
CN-P		[Pt/CN-P]- N_2 700
CN-N		[Pt/CN-N]- N_2 700
CN-C		[Pt/CN-C]- N_2 700
CV		[Pt/CV]- N_2 700
CV-P		[Pt/CV-P]- N_2 700

4.2.2. Obtención de los catalizadores monometálicos

Tal como fue explicado en detalle en el Capítulo 2, los catalizadores fueron obtenidos por impregnación convencional de los soportes con solución de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), de manera tal de obtener una carga del 5%p/p de Pt. En la Tabla 4.1 se resumen los métodos de preparación utilizados para la obtención de los distintos catalizadores monometálicos sobre los soportes seleccionados.

4.3. Caracterización de los catalizadores monometálicos

Se realizaron las siguientes caracterizaciones sobre los catalizadores en estudio: reacciones sondas de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano –CHD– e hidrogenólisis de ciclopentano –CPH–) y medidas de quimisorción de hidrógeno. En estos casos los catalizadores fueron previamente reducidos “in situ” en flujo de H_2 a 350 °C. Además, los catalizadores fueron también caracterizados por reducción a temperatura programada –TPR– y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X –XPS–. Finalmente, la distribución del tamaño de partícula fue determinada por microscopía electrónica de transmisión –TEM–. Los fundamentos de estas técnicas así como sus técnicas operatorias y los esquemas de los equipos utilizados fueron dados en el Capítulo 2.

4.3.1. Reacciones sondas de la fase metálica (CHD y CPH)

Las reacciones sondas se emplearon para estudiar la estructura de la fase metálica por efecto del soporte. La Tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos de la deshidrogenación de ciclohexano, velocidad inicial de reacción (R_{CH}^0) y energía de activación ($E_{a\text{CH}}$), y para la hidrogenólisis de ciclopentano, velocidad inicial de reacción (R_{CP}^0).

Tabla 4.2. Velocidades iniciales de reacción de CHD (R_{CH}^0) y de CPH (R_{CP}^0) y energías de activación en CHD (E_{aCH}) para los distintos catalizadores monometálicos.

Catalizador	R_{CH}^0 (mol/h gPt)	E_{aCH} (kcal/mol)	R_{CP}^0 (mol/h gPt)
Pt/CN	1,03	45	5,05
Pt/[CN]-H ₂ 700	1,31	46	5,80
[Pt/CN]-N ₂ 700	0,46	48	2,24
Pt/CV	0,71	40	6,30
Pt/[CV]-H ₂ 700	1,02	45	6,94
[Pt/CV]-N ₂ 700	0,37	43	3,22
Pt/CN-P	1,78	41	8,87
Pt/[CN-P]-H ₂ 700	1,91	43	9,32
[Pt/CN-P]-N ₂ 700	1,15	43	4,06
Pt/CV-P	0,92	44	7,51
Pt/[CV-P]-H ₂ 700	1,16	46	8,19
[Pt/CV-P]-N ₂ 700	0,64	44	2,65
Pt/CN-N	1,69	41	8,70
Pt/[CN-N]-H ₂ 700	1,87	43	9,12
[Pt/CN-N]-N ₂ 700	1,02	41	3,97
Pt/CN-C	1,30	43	6,10
Pt/[CN-C]-H ₂ 700	1,71	45	8,70
[Pt/CN-C]-N ₂ 700	0,62	45	0,78

La CHD es una reacción insensible a la estructura que se desarrolla sobre los átomos activos de la superficie del catalizador [20]. Por lo tanto, esta reacción sirve como una medida indirecta de los átomos de platino expuestos en la superficie del material. Además, en esta reacción, la energía de activación puede verse modificada con el cambio en la naturaleza de los sitios metálicos debido por ejemplo a la presencia de un segundo metal o a las propiedades de los distintos soportes, lo que resultaría en diferentes interacciones metal-soporte generando modificaciones electrónicas.

Se puede observar a partir de la Tabla 4.2 que las velocidades iniciales de reacción de CHD para los catalizadores preparados sobre soportes ácidos CN-P, CN-N y CN-C son algo mayores que la correspondiente al catalizador preparado sobre el soporte CN original. Debido a que la actividad de deshidrogenación se incrementa con la fracción metálica expuesta, se podría decir que existe una mayor dispersión del Pt presente en los catalizadores Pt/CN-P y Pt-CN-N respecto del Pt/CN. Por otro lado, los resultados de CHD para los catalizadores a los que se les aplicó el tratamiento con N₂ ([Pt/CN]-N₂700, [Pt/CN-P]-N₂700 y [Pt/CN-N]-N₂700), muestran una disminución en la velocidad inicial de reacción de alrededor del 35-55% respecto de sus homólogos sin tratamiento de nitrógeno. Este hecho podría estar indicando un cambio en la distribución de tamaños de partículas de la fase metálica activa el cual involucraría una menor dispersión y por ende un mayor tamaño de partículas, lo que podría estar causado por el efecto de sinterización del platino al llevarlo a 700 °C por un período de tiempo de 12 h. Este efecto se ve mucho más marcado para el catalizador [Pt/CN]- N₂700 en el cual el valor de la velocidad inicial de reacción disminuye a menos de la mitad respecto de Pt/CN. Para los catalizadores que han sido preparados sobre los soportes tratados con hidrógeno, Pt/[CN]-H₂700 y Pt/[CN-P]-H₂700, los resultados obtenidos mediante la medida indirecta de los átomos expuestos de platino por CHD estarían indicando una mayor dispersión del Pt respecto de aquellos catalizadores preparados sobre los soportes sin tratar. Al tratarse de los catalizadores preparados sobre CV y CV-P se verifican valores algo menores de R_{CH}^0 con respecto a los valores que presentan los catalizadores de CN, lo cual estaría indicando que sobre este soporte (original u oxidado) la dispersión que logra al depositar las partículas de Pt es algo menor. Asimismo, al aplicar el tratamiento de purificación se ve un aumento en la dispersión del Pt, posiblemente esto se deba a la presencia de grupos funcionales debidos al tratamiento oxidativo. Luego, al aplicar el tratamiento térmico de hidrógeno sobre el soporte, se observa un incremento en la velocidad de CHD, por lo que se podría decir que este tratamiento influyen de manera positiva en la dispersión de la fase metálica. Cabe destacar que cualquier cambio en la velocidad de CHD mayor en un orden de magnitud acompañado de una modificación significativa en la energía de activación estaría indicando que existiría una fuerte interacción electrónica. Por lo tanto, como no se verifica una modificación significativa de la energía de activación y la modificación en la velocidad de reacción resulta moderada se podría decir que no existen modificaciones electrónicas importantes entre metal-soporte para estos casos.

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano –CPH– es una reacción sensible a la estructura [21] la cual se lleva a cabo sobre un ensamble de átomos. A partir de los resultados de la Tabla 4.2 se puede observar un valor de velocidad inicial de reacción para CPH menor para los catalizadores tratados con nitrógeno respecto de sus homólogos sin tratar. Mientras que para los catalizadores soportados sobre los soportes tratados con hidrógeno la R_{CP}^0 resulta ligeramente mayor que la de sus pares sobre soportes sin tratar. Por otro lado, hay que destacar el hecho de que los catalizadores preparados sobre el soporte original CN (Pt/CN y [Pt/CN]-N₂700) poseen valores de velocidades de reacción aun menores que los valores correspondientes a los catalizadores preparados sobre los soportes funcionalizados CN-P, CN-N y CN-C. Este hecho estaría indicando una menor concentración de los ensambles necesarios para que se produzca la reacción y por consiguiente un cambio en la dispersión de la fase metálica en dichos catalizadores.

Resumiendo, los resultados de las reacciones test estarían indicando que existe una modificación de la estructura de la fase metálica debido a la naturaleza del soporte y a la presencia de impurezas tales como el Fe (el cual podría llegar a actuar como promotor) en el caso de los nanotubos de carbón. En este sentido los tratamientos de funcionalización realizados sobre el soporte y los tratamientos térmicos adicionales llevados a cabo sobre los catalizadores resultan tener influencia en el comportamiento catalítico posterior. Así la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de citral se podría relacionar con la presencia de promotores, la dispersión, la reducibilidad, y el grado de interacción de las fases metálicas con el soporte, factores que varían dependiendo del catalizador en estudio.

Los tratamientos oxidativos fuertes no sólo incrementan la concentración de grupos superficiales oxigenados, sino que también remueven el Fe presente como impureza en el soporte CN, mientras que los tratamientos térmicos remueven los grupos superficiales oxigenados y aumentan la interacción de las nanopartículas de Pt con el soporte.

4.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los experimentos de reducción a temperatura programada se llevaron a cabo con el objetivo de obtener más información acerca de la reducibilidad que presentan los catalizadores de platino soportados. En la Figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos

por TPR para los diferentes soportes (CN, CV, CN-P, CV-P, CN-N, CN-C) graficados conjuntamente con sus catalizadores respectivos. Además, a modo comparativo y teniendo presente el hecho de que el soporte CN sin purificar posee impurezas de Fe, se adicionó el perfil de TPR de Fe(1,5%)/CN-P para obtener información sobre el grado de interacción entre el Fe (agregado o como impureza presente) y el soporte, y el efecto que esto podría tener sobre el catalizador de Pt.

Se puede observar en la Figura 4.1 a) y b) que tanto los soportes CN y CN-P como el catalizador Fe(1,5%)/CN-P muestran una única zona de consumo de hidrógeno a temperaturas mayores a 400 °C. Esta zona tiene la particularidad de coincidir con la zona de desorción de CO en los soportes CN y CN-P, a partir de los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) que se presentaron en el Capítulo 3. Además, para el catalizador de Fe(1,5%)/CN-P, se puede observar que dicha zona corresponde a la zona de reducción del Fe. Particularmente, el perfil de TPR de Fe(1,5%)/CN-P muestra un pico ancho centrado en 510 °C con un hombro en 650 °C aproximadamente. La temperatura de reducción del hombro antes mencionado coincide con el máximo del pico ancho que presenta el perfil de TPR del soporte CN-P. Debido a que este soporte posee una muy baja concentración de Fe, por haber sido sometido a un tratamiento de purificación con lavados sucesivos de ácidos, el pico ancho de consumo de hidrógeno que presenta centrado en 650 °C estaría relacionado mayormente con la descomposición de los grupos funcionales presentes en el soporte.

Estos grupos generarían el desprendimiento de CO creando así sitios reactivos insaturados superficiales los que serían capaces de interactuar con el hidrógeno a altas temperaturas [22].

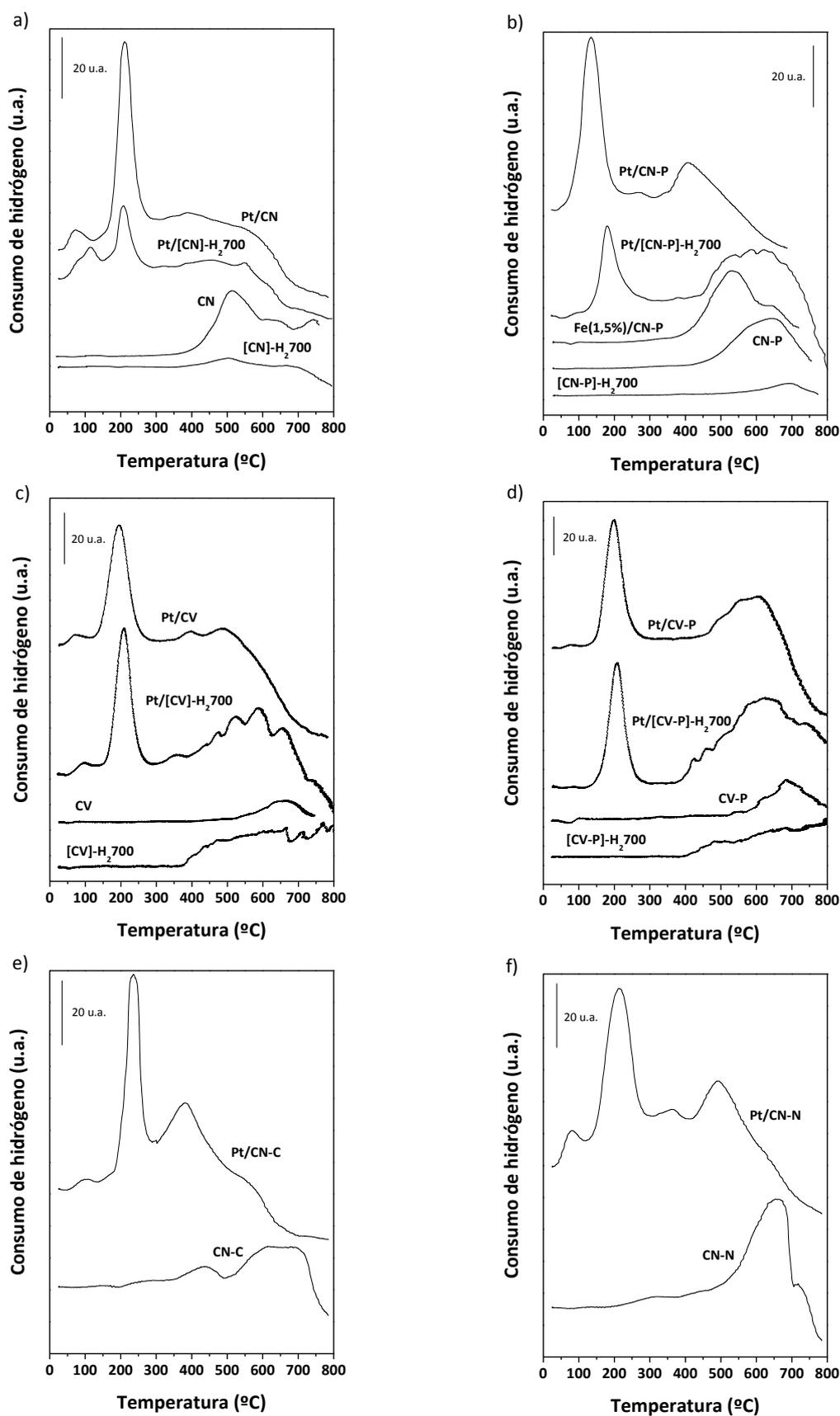


Figura 4.1. Perfiles de TPR de los distintos catalizadores monometálicos soportados sobre CN y CV con y sin tratamientos: a) serie de Pt/CN, b) serie de Pt/CN-P, c) serie de Pt/CV, d) serie de Pt/CV-P, e) serie de Pt/CN-C y f) serie de Pt/CN-N.

Cabe destacar que los perfiles de TPR del soporte CN y del Fe(1,5%)/CN-P son similares debido a que ambos poseen un contenido elevado de Fe y una concentración importante de grupos ácidos débiles (hecho que fue observado por experimentos de TPD en el Capítulo 3). En este sentido, el pico centrado en 510 °C que presentan ambos perfiles podría ser asignado a la reducción del Fe iónico. Esta temperatura estaría dentro del rango de temperaturas informadas para la reducción del Fe iónico soportados sobre diferentes materiales carbonosos [23]. Teniendo en cuenta que el pico a alta temperatura estaría ubicado en 510 °C en el perfil de TPR del catalizador Fe(1,5%)/CN-P se podría decir que una fracción importante del Fe presente como impureza en el soporte CN podría permanecer como especie iónica en el catalizador final, al ser la temperatura de reducción previa a la reacción de citral inferior a 510 °C (350 °C).

Por otro lado, en la Figura 4.1 a) y b) se muestran los perfiles de TPR de los soportes [CN]-H₂700 y [CN-P]-H₂700. La zona de consumo de hidrógeno de estas muestras resulta prácticamente indetectable, tal y como se pudo observar por los perfiles de TPD presentados en el Capítulo 3. Este hecho estaría indicando la ausencia casi total de grupos funcionales como una consecuencia directa del tratamiento con H₂ a 700 °C. Además se debe tener en cuenta que el Fe presente en el soporte CN original se encontraría totalmente reducido luego de aplicar el tratamiento reductivo de hidrógeno a 700 °C, lo que también quedaría demostrado por el hecho de no poder detectar consumo de hidrógeno en los experimentos de TPR.

En las Figuras 4.1 a) y b) también se incluyen los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt preparados sobre los soportes CN y CN-P. Teniendo en cuenta los perfiles de TPR de los soportes y los comentarios antes mencionados se pueden concluir algunos aspectos importantes respecto de los perfiles de TPR de los catalizadores. Por un lado, todos los catalizadores de Pt presentan un pico centrado en aproximadamente 200 °C, el que correspondería con la reducción del complejo de Pt depositado sobre el soporte. Este hecho resulta concordante con la literatura acerca de experimentos de TPR para catalizadores de Pt soportado sobre materiales carbonosos con diferentes grados de oxidación de su superficie [24,25]. Por otro lado, los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt soportados sobre CN y CN-P presentan picos adicionales correspondientes a otras zonas de consumo de hidrógeno a temperaturas mayores de 250 °C. Particularmente, el catalizador de Pt/CN-P muestra dos picos adicionales: un hombro pequeño entre 275 y 400 °C y otro pico importante a una

temperatura de alrededor de 470 °C. La presencia del hombro pequeño podría deberse a la interacción que existiría entre el H₂ con los sitios reactivos que aparecen luego de la desorción del CO₂ a bajas temperaturas la cual puede ser catalizada por la presencia del Pt [26]. Además, el perfil de TPR del soporte CN-P no muestra un consumo de hidrógeno a temperaturas menores de 400 °C, a pesar de que se observó una pequeña desorción de grupos ácidos fuertes en los perfiles de TPD presentados para el soporte en el Capítulo 3. Este hecho estaría indicando que la presencia de Pt reducido resulta necesaria para la disociación del hidrógeno en hidrógeno atómico con la consecuente reacción que se lleva a cabo en esos sitios reactivos que aparecen luego de la desorción de CO₂. Sin embargo, el otro pico de mayor importancia que se puede observar también en el perfil de TPR del soporte CN-P aparece corrido a mayores temperaturas. Este efecto podría estar indicando que existe un efecto catalítico del Pt sobre la descomposición de los grupos funcionales más débiles, los que a su vez desarrollarían nuevos sitios superficiales reactivos capaces de consumir hidrógeno.

Al tratarse del catalizador Pt/CN se puede observar en el perfil de TPR correspondiente una zona ancha de reducción entre los 275 y los 600 °C. Este hecho podría explicarse considerando la descomposición de grupos funcionales débiles presentes en el soporte CN (observados por TPD en el Capítulo 3) y a una fracción co-reducida de Pt-Fe (debido al Fe presente en este soporte como impureza). Este efecto podría estar indicando la existencia de especies metálicas diferentes y una cantidad elevada de especies de Fe iónico en las cercanías del Pt.

Cuando se analiza el perfil de TPR del catalizador Pt/[CN]-H₂700 se puede observar que no presenta un consumo de hidrógeno significativo en el rango de temperaturas de 275 a 600 °C. Este catalizador fue preparado sobre el soporte CN previamente tratado con hidrógeno a una temperatura tal que permitió la desorción de los grupos funcionales y la total reducción de las impurezas de Fe. Además de la ausencia de grupos funcionales y Fe iónico, se debe destacar que el pico correspondiente a la reducción de Pt presenta un área menor de consumo de hidrógeno respecto del catalizador de Pt/CN. Este hecho podría ser explicado teniendo en cuenta que todos los catalizadores fueron preparados con la misma carga de Pt, lo que conduciría a pensar que estos catalizadores presentan distintas reducibilidades del Pt correspondientes a interacciones diferentes con el soporte. Este hecho se verifica posteriormente al presentar los resultados de XPS respectivos. Además, para el catalizador

de Pt/[CN-P]-H₂700, se debe resaltar la presencia de una zona ancha de consumo de hidrógeno por encima de los 450 °C, lo que estaría relacionado con la desorción de los grupos funcionales que se generan a raíz del tratamiento oxidativo, tal como se puede observar en el perfil de TPR del soporte CN-P.

Se puede observar en las Figuras 4.1 c) y d) que tanto los soportes CV y CV-P como los tratados con hidrógeno [CV]-H₂700 y [CV-P]-H₂700 muestran una única zona de consumo de hidrógeno a temperaturas mayores a 350 °C. Para el soporte CV la concentración de grupos funcionales es baja por lo que el consumo de hidrógeno observado por encima de los 550 °C es poco significativo. Para el soporte CV-P, el pico de consumo de hidrógeno que se observa por encima de los 550 °C se debe principalmente a que el tratamiento oxidativo aplicado al soporte genera nuevos grupos funcionales sobre el mismo.

Por otro lado, en las Figuras 4.1 c) y d) se muestran los perfiles de TPR de los soportes [CV]-H₂700 y [CV-P]-H₂700. La zona de consumo de hidrógeno de estas muestras se da desde los 350-400 °C y con intensidad algo mayor a la presentada por los perfiles de TPR de los soportes CN y CN-P previamente analizados. Si bien el tratamiento térmico con hidrógeno sobre el soporte genera la remoción de los grupos funcionales presentes, podría además generar vacancias o sitios insaturados en los defectos o bordes de las capas gráficas de este soporte. Este hecho estaría indicando que dichos sitios insaturados presentarían un determinado consumo de hidrógeno.

En las Figuras 4.1 c) y d) también se pueden observar los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt/CV y Pt/CV-P. Para realizar el análisis de estos perfiles se deben tener en cuenta los perfiles de TPR de los soportes. Por un lado, tal como sucedía con los catalizadores soportados sobre CN y CN-P, todos los catalizadores de Pt presentan un pico centrado en 200 °C aproximadamente, el que correspondería con la reducción del complejo de Pt depositado sobre el soporte. Por otro lado, los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt soportados sobre CV y CV-P presentan picos adicionales correspondientes a otras zonas de consumo de hidrógeno a temperaturas mayores de 350 y 450 °C, respectivamente. Al igual que sucedía en los catalizadores de CN, estas zonas se corresponden con la desorción de los grupos funcionales más débiles presentes en el soporte, pero se vería corrido a menores temperaturas debido al efecto catalítico del Pt sobre los mismos. Además ambos perfiles presentan una zona de desorción de hidrógeno, la cual estaría relacionada con la

desorción del hidrógeno retenido por los nuevos sitios que se generan a raíz de la descomposición de los grupos presentes en los soportes.

Cuando se analizan los perfiles de TPR de los catalizadores Pt/[CV]-H₂700 y Pt/[CV-P]-H₂700 se puede observar un consumo de hidrógeno significativo para temperaturas mayores a los 300 ° C. Teniendo presente la estructura particular del CV discutida extensamente en el Capítulo 3, se podría pensar que el tratamiento de estos soportes con hidrógeno a altas temperaturas generaría la destrucción de los bordes de las capas gráficas, generando sitios π ácidos o insaturaciones, los que podrían retener hidrógeno a altas temperaturas.

En lo que respecta a las gráficas e) y f) de la Figura 4.1 correspondientes a los catalizadores preparados sobre los soportes CN-C y CN-N, se puede observar que en estos perfiles de TPR se presenta el pico característico de reducción del precursor de Pt a una temperatura aproximada de 200 °C, además de presentar otros picos a temperaturas mayores. Los perfiles de TPR correspondientes a los soportes CN-C y CN-N muestran una zona ancha de consumo de hidrógeno entre 200 y 500 °C y un pico ancho definido a temperaturas mayores a 500 °C. Estos perfiles de TPR estarían en concordancia con los perfiles de TPD presentados en el Capítulo 3, los que muestran una desorción importante de grupos funcionales en todo el rango de temperaturas (bajo, intermedio y alto). Así el consumo total de hidrógeno de estos soportes se vería correspondido con la interacción del hidrógeno con los sitios reactivos que aparecen luego de la desorción de grupos funcionales de diferentes grados de acidez. En el caso particular de los perfiles de TPR para el soporte CN-C, cabe recordar que el mismo posee aun impurezas de Fe provenientes del soporte original, las que no pudieron ser eliminadas durante el tratamiento de funcionalización. Este Fe iónico presente podría contribuir al consumo de hidrógeno observado en este soporte en particular. Además, los picos a altas temperaturas presentes tanto en Pt/CN-C como en Pt/CN-N se presentan a menores temperaturas respecto de los correspondientes a los soportes, lo que estaría indicando que el Pt podría tener un efecto catalítico en la descomposición de los grupos funcionales tal como fue mencionado para los catalizadores soportados sobre CN y CN-P.

Finalmente, de la observación realizada de todos los perfiles de TPR de los catalizadores, resulta importante destacar que: *i.* el pico correspondiente a la reducción del Pt, el cual aparece a 200 °C aproximadamente para todos los catalizadores, resulta más angosto en

aquellos catalizadores soportados sobre CN y CN-C que en aquellos soportados sobre CN-P, CN-N, CV y CV-P; *ii.* todos los perfiles de los catalizadores presentan una zona de desorción de hidrógeno a temperaturas mayores a 600 °C. Los picos más anchos correspondientes a los catalizadores de Pt/CN-P, Pt/CN-N, Pt/CV y Pt/CV-P podrían deberse a la presencia de diferentes especies de Pt. Además, para estos catalizadores el consumo de hidrógeno es mayor al que se esperaría teóricamente para la reducción de todo el platino desde Pt^{+4} a Pt^0 , cuando se trabaja con un contenido de Pt del 5%. Este efecto podría ser atribuido a un efecto de “spillover” del hidrógeno sobre la superficie carbonosa [27-29]. En efecto, las partículas de Pt^0 podrían actuar como sitios de adsorción para el hidrógeno que una vez que se disocia y migra sobre la superficie carbonosa para finalmente ser retenido sobre la misma u ocupar los sitios reactivos que se formaron luego de la desorción de los grupos superficiales oxigenados [22]. El ensanchamiento del primer pico de reducción coincidiría con lo antes mencionado sobre la influencia catalítica del Pt sobre la descomposición de dichos grupos funcionales, lo que llevaría a desarrollar sobre el soporte nuevos sitios superficiales reactivos insaturados capaces de consumir hidrógeno. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la zona de desorción de hidrógeno a temperatura mayor a 600 °C podría estar relacionada con la desorción del hidrógeno retenido sobre la superficie carbonosa o con el proceso de gasificación parcial del carbón lo que daría lugar a la formación de CH_4 [26]. Debido a que este efecto debería presentarse a temperaturas más elevadas (>700 °C), observando las gráficas podría inferirse un efecto catalítico del Pt en la formación del metano.

En conclusión, los tratamientos con hidrógeno estudiados mediante TPR de los distintos catalizadores, producen varios fenómenos que dejan en evidencia la complejidad de la interacción del Pt con los diferentes soportes, tales como la reducción de la fase metálica, la activación del hidrógeno molecular sobre el metal para producir hidrógeno atómico, el “spillover” del hidrógeno sobre la superficie carbonosa y el efecto catalítico del Pt sobre los sitios reactivos que surgen como consecuencia de la descomposición de los grupos funcionales. En este sentido, la presencia de diferentes grupos funcionales conduciría a dispersiones diversas del precursor metálico, y como consecuencia de este hecho se esperaría un comportamiento catalítico variable. Además, los experimentos de TPR serían una herramienta importante para explicar el por qué del hecho que la remoción de los grupos funcionales ayudaría a dispersar el Pt que presenta mayor interacción con el soporte.

Entonces, podría esperarse que una transferencia electrónica suceda desde el soporte hacia las nanopartículas de Pt [30].

4.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los datos de los espectros de XPS de los distintos catalizadores fueron usados para obtener mayor información acerca de las características de la fase metálica. La Figura 4.2 muestra las señales del Pt 4f de los catalizadores de Pt/CN y Pt/CN-N (antes y después del tratamiento reductivo en flujo de hidrógeno a 350 °C). Además, en la Tabla 4.3 se muestran las energías de enlace del Pt 4f, los porcentajes de las distintas especies de Pt y los valores de las relaciones atómicas superficiales de Pt/C y O/C. Vale la pena destacar que la deconvolución del espectro del Pt 4f se llevo a cabo asumiendo una relación de intensidad de Pt 4f_{7/2} a Pt 4f_{5/2} de 1:0,75 y una separación entre las señales que forman el doblete del Pt de 3,36 eV [31]. Además, en algunos casos fue necesario adicionar un pico extra correspondiente al Al 2p de las impurezas de óxidos de aluminio con el objetivo de obtener buenos ajustes de los espectros [26]. Las curvas de ajuste del espectro de Al 2p se obtuvieron teniendo en cuenta una relación de intensidad de Al 2s a Al 2p de 1:1,14, dato que fue encontrado a partir de los resultados obtenidos por XPS del soporte solo, presentado en el Capítulo 3.

A partir de la deconvolución de los espectros de XPS del Pt 4f de las muestras sin reducción: Pt/CN, Pt/CN-N, Pt/CV y Pt/CV-P (algunas de las cuales se representan en la Figura 4.2), en los catalizadores preparados sobre los soportes con diferente grado de oxidación debido a la funcionalización, se obtienen dos dobletes. El primer doblete aparece a bajas energías de enlace, un pico alrededor de los 73 eV para el Pt 4f_{7/2} y otro a los 76,4 eV para el Pt 4f_{5/2}, los que podrían asignarse a las especies de Pt(II). El segundo doblete aparece a mayores energías de enlace, el primer pico alrededor de los 75 eV para el Pt 4f_{7/2} y el segundo pico a los 78,7 eV para el Pt 4f_{5/2}, los que corresponderían a las especies de Pt(IV) [32].

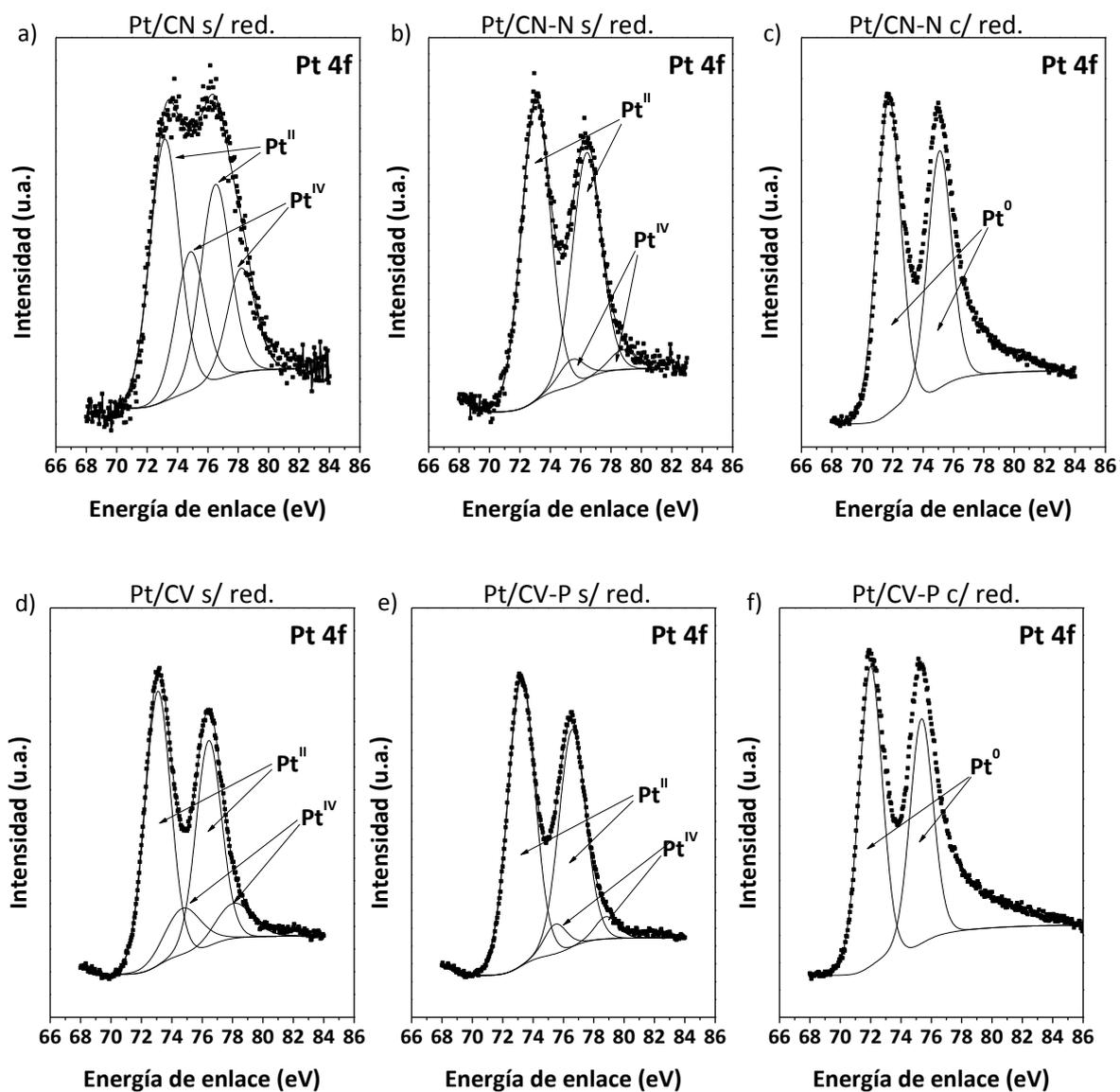


Figura 4.2. Espectros del Pt 4f obtenidos por XPS para los catalizadores: a) Pt/CN sin reducción, b) Pt/CN-N sin reducción, c) Pt/CN-N con reducción, d) Pt/CV sin reducción, e) Pt/CV-P sin reducción y f) Pt/CV-P con reducción.

Cabe destacar que la presencia de las especies de Pt(II) estaría indicando la reducción parcial de precursor PtCl_6^{-2} que podría deberse a la interacción con la superficie carbonosa. Además, las muestras de Pt/CN y Pt/CN-N presentan diferentes perfiles, lo que estaría indicando una importante diferencia en la proporción de las especies oxidadas de platino. El mismo efecto puede observarse en las muestras de Pt/CV y Pt/CV-P, lo cual estaría relacionado con el tratamiento de oxidación aplicado al soporte. De hecho, en la Tabla 4.3 se

muestran los porcentajes de las diferentes especies de Pt presentes en los catalizadores antes del tratamiento de reducción, es decir para las muestras oxidadas.

Tabla 4.3. Relaciones atómicas O/C y Pt/C determinada por XPS, energías de enlace y porcentajes de las especies del Pt 4f para los distintos catalizadores monometálicos antes del tratamiento de reducción con H₂ a 350 °C durante 3h.

Catalizador	Relación atómica		Pt 4f _{7/2-5/2}	Especies	%
	O/C	Pt/C	BE (eV)		
Pt/CN	4,90	0,23	73,16-76,51	Pt ⁺²	66,1
			74,86-78,21	Pt ⁺⁴	33,9
Pt/[CN]-H ₂ 700	5,27	0,18	71,74-75,09	Pt ⁰	13,8
			72,89-76,24	Pt ⁺²	55,8
			74,63-77,98	Pt ⁺⁴	30,4
Pt/CV	6,34	0,73	73,08-76,43	Pt ⁺²	80,52
			74,74-78,09	Pt ⁺⁴	19,49
Pt/CN-P	8,67	0,31	73,05-76,40	Pt ⁺²	92,8
			75,43-78,78	Pt ⁺⁴	7,2
Pt/CV-P	6,98	0,88	73,22-76,57	Pt ⁺²	92,17
			75,48-78,83	Pt ⁺⁴	7,83
Pt/CN-N	7,16	0,41	72,91-76,26	Pt ⁺²	91,8
			74,86-78,21	Pt ⁺⁴	8,2
Pt/[CN-N]-H ₂ 700	7,46	0,28	71,80-75,15	Pt ⁰	5,9
			72,97-76,32	Pt ⁺²	69,2
			74,42-77,76	Pt ⁺⁴	24,9
Pt/CN-C	7,79	0,27	72,93-76,28	Pt ⁺²	93,1
			75,16-78,51	Pt ⁺⁴	6,9

A partir de estos resultados se puede observar que el Pt(II) aparece en todas las muestras estudiadas, aunque en diferentes proporciones. Resulta importante destacar que varios autores han reportado en la bibliografía que podría producirse la reducción total o parcial de las especies oxidadas de Pt sobre diferentes materiales carbonosos, durante la etapa de

impregnación [33-35]. En general, los trabajos publicados reportan que el proceso redox que se lleva a cabo durante la impregnación con H_2PtCl_6 mediante el cual las especies de Pt(IV) se reducen a especies de Pt(II) o Pt(0) podría deberse probablemente a las propiedades reductoras que poseen los materiales carbonosos. Sin embargo, sobre este punto en particular la literatura resulta escasa y contradictoria muchas veces, acerca del efecto que tendrían los grupos oxigenados sobre la reducción de las diferentes especies iónicas del Pt.

Se ha informado en la literatura que los grupos $-\text{COOH}$ actuarían preferentemente como sitios reactivos para el intercambio iónico entre el Pt y este grupo [36] o bien estarían formando especies de Pt enlazadas a átomos de oxígeno del grupo carboxilo [37]. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la reducción del Pt podría ocurrir no solamente a partir de la interacción o adsorción iónica con los sitios oxidados presentes en el soporte sino también considerando el hecho de que los sitios ácidos fuertes podrían actuar como sitios de anclaje para las partículas de Pt, se podría observar que la dispersión del Pt se vería favorecida sobre todo en aquellos soportes funcionalizados con agentes oxidantes fuertes. Por lo tanto, parecería que la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados tendría un efecto fundamental en la obtención de una alta dispersión del Pt y diferentes reducibilidades del precursor de Pt durante el proceso de impregnación y secado.

Resulta importante destacar que los catalizadores Pt/[CN]-H₂700 y Pt/[CN-N]-H₂700 han sido preparados sobre soportes previamente reducidos con hidrógeno, por lo que dichos soportes no desorben grupos oxigenados superficiales, hecho que pudo observarse a partir de los resultados de TPD en el Capítulo 3. Además, los puntos isoeléctricos de estos soportes son mayores a los de los otros soportes, como puede observarse en el Capítulo 3. A pesar de que la adsorción de PtCl_6^{2-} podría verse favorecida por los valores elevados de punto isoeléctrico de los soportes tratados con hidrógeno con respecto al pH de la solución de impregnación [38], la ausencia de grupos oxigenados en estos soportes conduce a pensar que existirían otro tipo de sitios de anclaje para el precursor de platino. Estos nuevos sitios podrían estar conformados por sitios básicos π en los planos basales del soporte, los que serían capaces de actuar como dadores de electrones para formar enlaces de coordinación junto al precursor de platino [35]. Ciertos autores han propuesto un modelo para describir la química de la impregnación del H_2PtCl_6 sobre soportes carbonosos [39]. En ese modelo son considerados dos tipos de sitios ligando para el platino: estructuras π complejas en los planos basales del carbón y grupos funcionales que contienen oxígeno. El modelo además

considera que el Pt(IV) es reducido a Pt(II) por el soporte carbonoso, mientras que simultáneamente se forman grupos ácidos durante la oxidación del carbón por el Pt(IV).

A pesar de que algunos de los grupos superficiales creados químicamente durante la etapa de impregnación podrían llegar a tener una estabilidad térmica limitada a la temperatura de reducción del catalizador, los grupos remanentes podrían promover una distribución diferente de las especies de Pt, lo que conduciría a un cambio en la dispersión del Pt en el catalizador final, obtenido luego del tratamiento de reducción con hidrógeno a 350 °C. En la Tabla 4.4 se presentan las relaciones atómicas de Pt/C y O/C después del tratamiento de reducción de los catalizadores.

Así, se podría decir que durante el tratamiento de reducción se produce una redistribución de las especies de Pt mientras que simultáneamente, los grupos superficiales oxigenados menos estables se descomponen. Este efecto conduciría a mayores valores de dispersión del Pt en los catalizadores de Pt/CN-P y Pt/CN-N en comparación con aquellos que fueron preparados sobre los soportes CN y CN-C (ver Tabla 4.4, relaciones atómicas Pt/C). Estos resultados se encuentran en concordancia con otros encontrados en la bibliografía [22,25,35]. Sin embargo, para los catalizadores de Pt/CV y Pt/CV-P, los valores de Pt/C resultan ligeramente más elevados que para el resto de los catalizadores, lo cual estaría directamente relacionado con un efecto de soporte, considerando que en el soporte CV existirían mayor cantidad de defectos o insaturaciones en las que el Pt podría depositarse en forma más dispersa. Este hecho resulta de suma importancia debido a que la dispersión final de la fase metálica activa sobre la superficie carbonosa puede ser relacionada directamente con el comportamiento catalítico de cada catalizador.

Tabla 4.4. Relaciones atómicas O/C y Pt/C determinada por XPS, energías de enlace y porcentajes de las especies del Pt 4f para los distintos catalizadores monometálicos después del tratamiento de reducción con H₂ a 350 °C durante 3 h.

Catalizador	Relación atómica		Pt 4f _{7/2-5/2} BE (eV)	Especies	%
	O/C	Pt/C			
Pt/CN	3,22	0,36	71,74-75,09	Pt ⁰	76,4
			73,34-76,69	Pt ⁺²	23,6
Pt/[CN]-H ₂ 700	3,01	0,37	71,75-75,10	Pt ⁰	59,5
			72,94-76,29	Pt ⁺²	27,9
			74,22-77,57	Pt ⁺⁴	12,6
[Pt/CN]-N ₂ 700	2,81	0,30	71,72-75,07	Pt ⁰	78,1
			73,14-76,49	Pt ⁺²	21,9
Pt/CV	4,18	0,74	71,73-75,08	Pt ⁰	64,8
			73,22-76,57	Pt ⁺²	17,8
			73,41-79,76	Pt ⁺⁴	17,5
Pt/CN-P	4,91	0,55	71,67-75,02	Pt ⁰	63,6
			73,06-76,41	Pt ⁺²	23,6
			75,96-79,31	Pt ⁺⁴	12,8
Pt/[CN-P]-H ₂ 700	2,81	0,63	71,73-75,08	Pt ⁰	70,3
			73,52-76,87	Pt ⁺²	20,8
			76,16-79,51	Pt ⁺⁴	8,9
Pt/CV-P	5,76	0,75	71,89-75,25	Pt ⁰	65,7
			73,66-77,01	Pt ⁺²	17,7
			76,72-80,08	Pt ⁺⁴	16,6
Pt/CN-N	5,30	0,48	71,55-74,90	Pt ⁰	58,8
			72,71-76,06	Pt ⁺²	33,0
			74,94-78,29	Pt ⁺⁴	8,2
Pt/[CN-N]-H ₂ 700	2,85	0,54	71,73-75,08	Pt ⁰	67,5
			73,29-76,64	Pt ⁺²	22,0
			75,60-78,95	Pt ⁺⁴	10,5
[Pt/CN-N]-N ₂ 700	2,92	0,40	71,58-74,93	Pt ⁰	66,2
			72,80-76,15	Pt ⁺²	19,9
			74,74-78,09	Pt ⁺⁴	13,9
Pt/CN-C	5,14	0,37	71,72-75,07	Pt ⁰	76,0
			73,20-76,55	Pt ⁺²	15,1
			75,35-78,70	Pt ⁺⁴	8,9
[Pt/CN-C]-N ₂ 700	2,95	0,36	71,83-75,18	Pt ⁰	77,9
			73,65-76,99	Pt ⁺²	15,2
			75,66-79,01	Pt ⁺⁴	6,9

En la Tabla 4.4 se presentan también los valores de relaciones atómicas de Pt/C y O/C de los catalizadores a los que se les aplicó el tratamiento térmico con nitrógeno luego de la impregnación y reducción. Es importante destacar que este tratamiento térmico se lleva a cabo con un objetivo diferente al del tratamiento térmico con hidrógeno sobre el soporte. El tratamiento con hidrógeno sobre el soporte se realizó para lograr eliminar los grupos superficiales oxigenados y para modificar el proceso de impregnación del precursor metálico de Pt. Sin embargo, el tratamiento de reducción con hidrógeno sobre el catalizador, lo cual involucra al soporte y a la fase metálica, también puede conducir a la oxidación del soporte durante la impregnación y a la desorción parcial (incompleta o selectiva) de los grupos superficiales oxigenados junto a un aumento en el valor de dispersión de la fase metálica. Por otro lado, el objetivo del tratamiento con nitrógeno fue modificar la concentración de los grupos superficiales remanentes luego de la etapa de reducción y además se induce a la sinterización. En este caso, el aumento en el tamaño de las partículas durante el tratamiento con N₂ conduce a una disminución en el valor de dispersión final, lo que resultaría en un efecto contrario al que se genera con el tratamiento de H₂ sobre el soporte (ver Tabla 4.4, relación atómica Pt/C). Además, para estos catalizadores los valores de relaciones atómicas de O/C resultan menores incluso que los obtenidos para el catalizador Pt/CN. Cabe destacar que desde un punto de vista termodinámico [35], se podría esperar que las partículas de platino más pequeñas presentes en Pt/CN-P y Pt/CN-N se sinterizarían más fácilmente que las partículas más grandes presentes en Pt/CN y Pt/CN-C. Sin embargo, no se observó un cambio importante en estos catalizadores luego del tratamiento con nitrógeno. Por lo tanto, los resultados podrían ser explicados teniendo en cuenta el grado de interacción alcanzado entre las partículas y la superficie del soporte o con los grupos oxigenados previo al tratamiento y la disponibilidad de los sitios básicos π . Luego de la reducción con hidrógeno, las muestras Pt/CN-N y Pt/CN-P presentan una mayor cantidad de grupos oxigenados según el valor de la relación atómica O/C de la Tabla 4.4, con respecto al catalizador Pt/CN. Este hecho probablemente se deba a la presencia de grupos oxigenados más estables (creados durante la etapa de impregnación o debidos a la génesis del material) en el soporte.

Con respecto al grado de reducibilidad de los catalizadores de Pt soportados, las señales del Pt 4f_{7/2} a los 71,6-71,7 eV y del Pt 4f_{5/2} a los 75,0-75,1 eV, observadas en todos los catalizadores de Pt reducidos (ver Tabla 4.4) como la fracción mayoritaria, fue asignada al Pt en estado metálico. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 4.2 para el Pt/CN-N,

que existe una asimetría en el nivel de Pt 4f a los 78 eV. Este catalizador fue seleccionado a modo de ejemplo pero esta asimetría fue observada en todos los catalizadores reducidos, tal como puede observarse también para el catalizador de Pt/CV-P en la misma Figura 4.2. Este hecho estaría indicando una pequeña concentración de especies iónicas de Pt(II) o Pt(IV) que se vería enmascarada por la presencia de una señal mucho mayor proveniente del Pt metálico. La presencia de especies iónicas del Pt en el catalizador reducido final se podría explicar teniendo en cuenta que el Pt podría formar especies estables con los grupos oxigenados superficiales las que podrían permanecer sin reducirse aún a la temperatura utilizada para la obtención del catalizador final. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura por muchos autores que han informado la presencia de especies oxidadas de Pt en una relación Pt(0):Pt(ox) de alrededor de 75:25 en catalizadores preparados sobre materiales carbonosos [40-44]. A partir de los resultados de los porcentajes de Pt reducido para los distintos catalizadores, los que se muestran en la Tabla 4.4, se podría decir que a mayor dispersión, correspondería un porcentaje de reducción algo inferior. Cabe destacar que el mayor porcentaje de Pt reducido fue hallado para el catalizador de [Pt/CN]-N₂700, mientras que los catalizadores Pt/CN-N, Pt/CN-P y Pt/[CN]-H₂700 presentan los menores porcentajes de reducción de Pt. Este hecho parecería estar relacionado con una interacción diferente del Pt con los grupos oxigenados en los catalizadores soportados sobre materiales ácidos en comparación con el catalizador Pt/[CN]-H₂700 en el cual se podría decir que la mayor interacción se presenta entre el Pt y el soporte. Así, en ambos casos hay interacción con el soporte pero con sitios diferentes. En el caso de los catalizadores de Pt/CV y Pt/CV-P, la reducibilidad del Pt parece no verse afectada por el tratamiento oxidativo sobre el soporte, probablemente esto se deba a que sobre el soporte CV se generen grupos funcionales más bien básicos débiles los que generan un aumento en la reducibilidad del Pt.

4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A modo de determinar el tamaño medio de las partículas metálicas y su distribución en los diferentes catalizadores, se realizaron medidas de TEM. En la Figura 4.3 se muestran las micrografías junto a sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de

partículas para los diferentes catalizadores. El tamaño medio de partícula fue calculado a partir de los histogramas y los valores correspondientes se resumen en la Tabla 4.5.

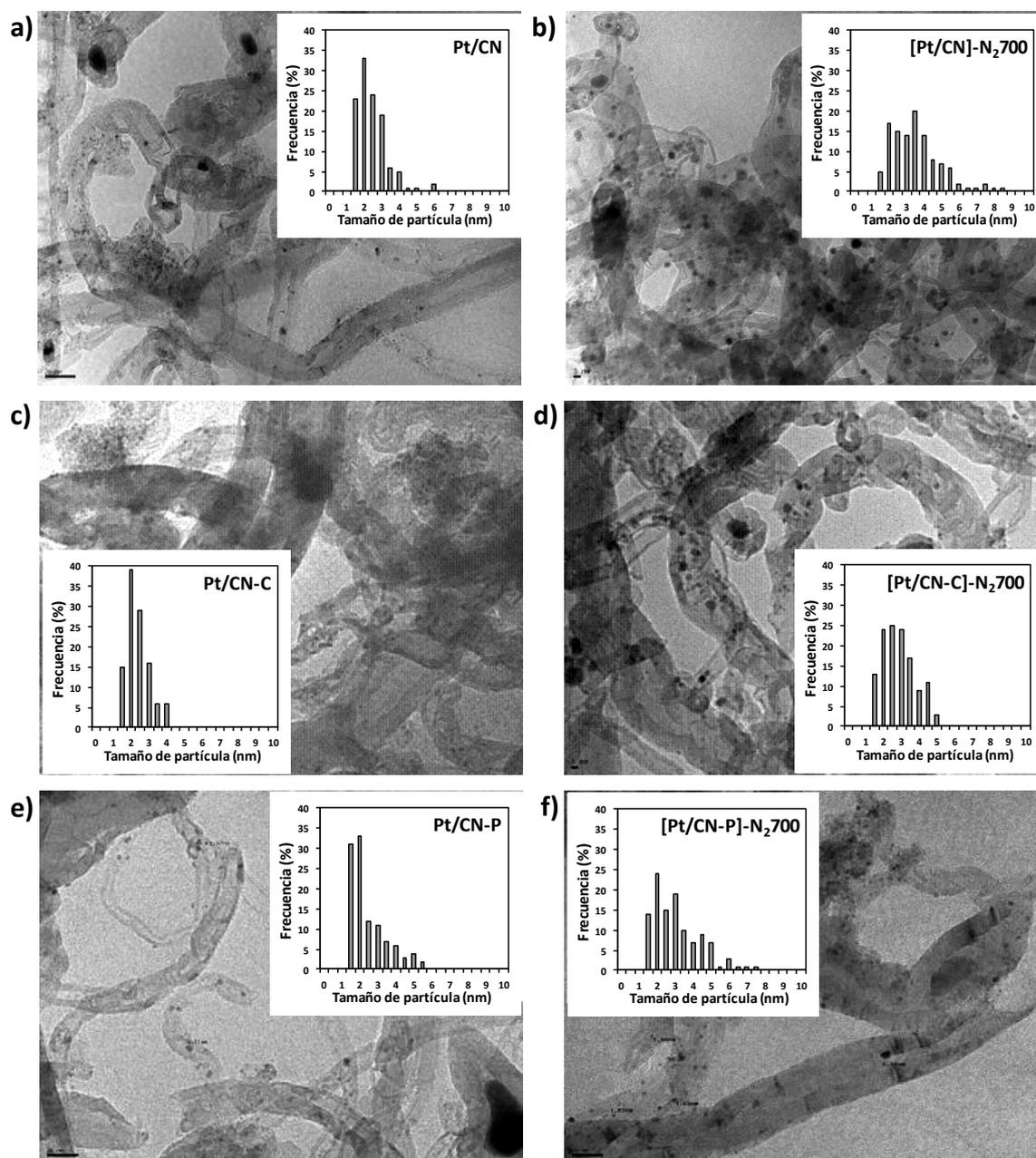


Figura 4.3. Imágenes de TEM y sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para los diferentes catalizadores: a) Pt/CN, b) [Pt/CN]-N₂700, c) Pt/CN-C, d) [Pt/CN-C]-N₂700, e) Pt/CN-P, f) [Pt/CN-P]-N₂700.

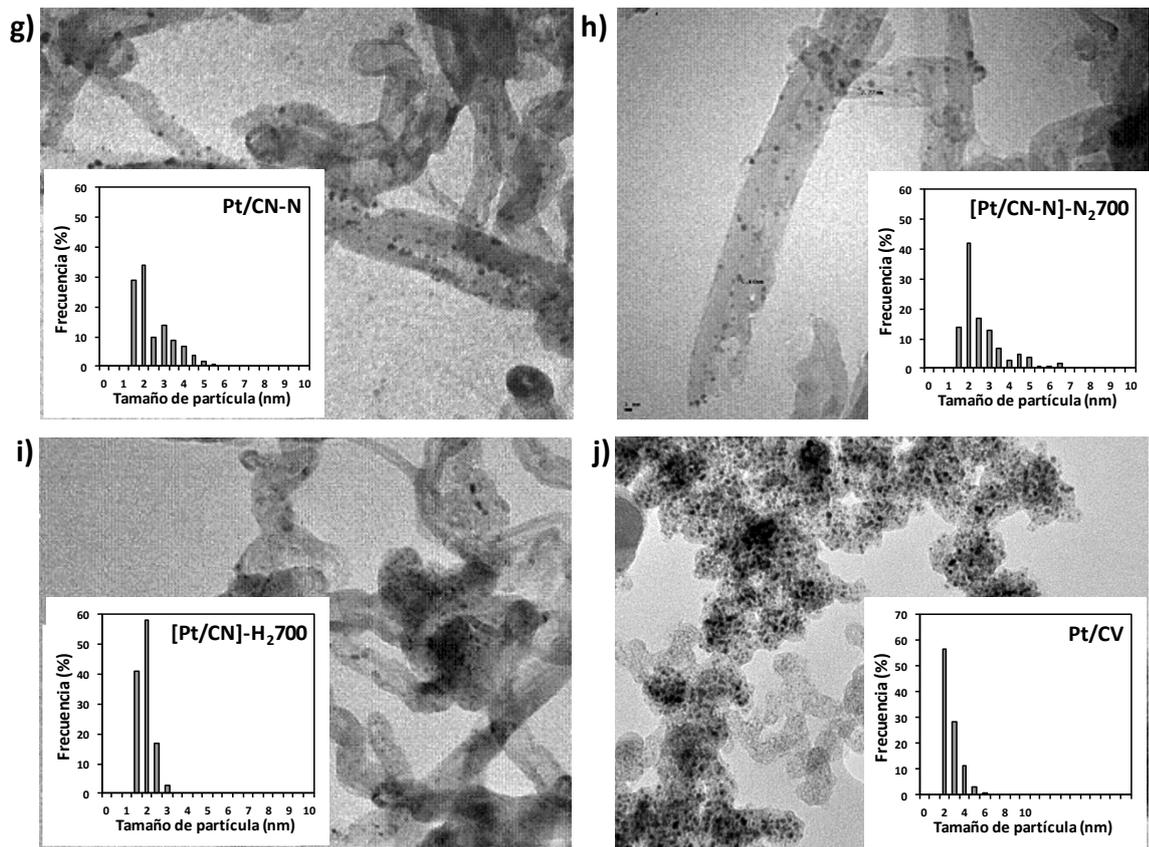


Figura 4.3. (continuación) Imágenes de TEM y sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para los diferentes catalizadores: g) Pt/CN-N, h) [Pt/CN-N]-N₂700, i) Pt/[CN]-H₂700, j) Pt/CV.

Se puede observar a partir de estos resultados que los tamaños promedio de las partículas de Pt para los catalizadores Pt/CN, Pt/CN-C, Pt/CN-N, Pt/CN-P, Pt/CV y Pt/CV-P resultan muy similares entre sí (alrededor de 2,1-2,2 nm), lo que puede verificarse a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Tamaño medio de partícula para los catalizadores monometálicos de Pt calculados por TEM.

Catalizador	Tamaño medio de partícula (nm)
Pt/CN	2,20
Pt/[CN]-H ₂ 700	1,70
[Pt/CN]-N ₂ 700	3,35
Pt/CV	2,10
Pt/[CV]-N ₂ 700	2,87
Pt/CN-P	2,25
[Pt/CN-P]-N ₂ 700	2,87
Pt/CV-P	2,18
Pt/[CV-P]-N ₂ 700	2,98
Pt/CN-N	2,26
[Pt/CN-N]-N ₂ 700	2,45
Pt/CN-C	2,00
[Pt/CN-C]-N ₂ 700	2,75

Sin embargo, a partir de los tamaños medios de partícula presentados en la Tabla 4.5, se pueden observar ligeros cambios en este valor dependiendo de los tratamientos oxidativos o térmicos que se apliquen. Asimismo, los histogramas de la Figura 4.3 a) y c) presentan una distribución mucho más angosta y homogénea que los histogramas de la Figura 4.3 e) y g). Además, el catalizador Pt/CN-N parecería tener una distribución bimodal con un rango de tamaño de partícula de entre 1 a 6 nm, con una frecuencia mayor al 60% para partículas de tamaño entre 1 a 2 nm. Estos resultados estarían indicando una importante contribución de partículas pequeñas al área total de Pt, consecuentemente una mayor dispersión en los catalizadores Pt/CN-P y Pt/CN-N con respecto a Pt/CN y Pt/CN-C.

Por otro lado, para el catalizador Pt/[CN]-H₂700 y el Pt/CV se verifican las distribuciones más angostas y homogéneas de todas las series, con tamaño de partícula en el rango entre 1-3 nm y 1-6 nm, respectivamente (ver Figuras 4.3 i) y j)). Este resultado estaría indicando una elevada dispersión de las partículas de Pt. En consecuencia, para los catalizadores preparados sobre soportes reducidos con H₂, en los que la eliminación de los grupos

funcionales genera sitios π sobre la superficie del soporte, se podría decir que la interacción de las partículas de Pt con dichos sitios favorecería la formación de partículas de Pt más bien pequeñas en el catalizador final. Con respecto al soporte CV, al no poseer prácticamente grupos funcionales, se podría pensar que la distribución de las partículas de Pt se haría en forma más bien homogénea, como puede observarse a simple vista en la Figura 4.3 j).

Además, las medidas de TEM se llevaron a cabo para estudiar el efecto que el Fe (presente como impureza) ejerce sobre la dispersión metálica resultante en los catalizadores preparados sobre el soporte CN. En la Figura 4.3 se pueden observar distribuciones más estrechas para Pt/CN y Pt/CN-C con respecto a Pt/CN-P y Pt/CN-N. Este hecho estaría indicando que las impurezas de Fe generarían un cambio en la distribución del tamaño de partículas. Este cambio podría ser explicado teniendo en cuenta que las especies de Fe estarían envenenando los sitios ácidos del soporte, induciendo la deposición del Pt en sitios diferentes de adsorción respecto del catalizador preparado sobre el soporte CN-P y CN-N.

En relación a los catalizadores que fueron tratados térmicamente con N_2 los resultados de los experimentos de TEM dan lugar a importantes conclusiones. A partir de los resultados presentados en la Tabla 4.5 se puede observar que existe un incremento en el tamaño medio de partícula para los catalizadores tratados con N_2 a alta temperatura. Sin embargo, vale la pena destacar que estos cambios resultan más marcados en aquellos catalizadores preparados sobre los soportes CN y CN-C. De hecho el diámetro promedio cambia significativamente de 2,2 a 3,35 cuando el catalizador Pt/CN es tratado con nitrógeno a alta temperatura. Esto podría deberse a un efecto de sinterización inducido sobre las partículas metálicas debido a la elevada temperatura aplicada con el tratamiento de nitrógeno (700 °C). En estos catalizadores la presencia de Fe sobre el soporte podría favorecer la migración de las especies de Pt sobre la superficie del soporte y por ende la sinterización de la fase metálica. Por otro lado, en los catalizadores de Pt/CV y Pt/CV-P la variación en el tamaño medio de partícula para los catalizadores tratados con N_2 no es tan significativa, probablemente debido a la estructura del soporte CV.

4.4. Evaluación catalítica: Hidrogenación de citral

Todos los catalizadores pre-reducidos a 350 °C resumidos en la Tabla 4.1 fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de citral a una temperatura de 70 °C y a presión atmosférica en un equipo de reacción volumétrico discontinuo y bajo las condiciones indicadas en el Capítulo 2. El cálculo de la actividad y selectividad se realizó mediante el método de normalización interna o área porcentual. La conversión total, considerada la actividad catalítica, fue definida como el porcentaje de citral convertido en la cantidad total de productos. Se calculó la selectividad a cada producto i como la relación entre la cantidad total de producto i respecto a todos los productos de la reacción.

Con respecto a la preparación del catalizador cabe destacar que se han considerado dos parámetros. El primero de ellos es el contenido de Fe presente en el soporte CN como una impureza, el otro está dado por la presencia de grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del soporte. Debido a esto se aplicaron diferentes tratamientos oxidativos (funcionalización) a los soportes con el objetivo de purificar (eliminar impurezas) y desarrollar cantidades significativas de grupos ácidos superficiales oxigenados lo que estarían involucrados con el anclaje del precursor metálico. Además, se realizaron diferentes tratamientos reductivos sobre los soportes con el objetivo de reducir la concentración de dichos grupos funcionales. Los soportes obtenidos a partir de los tratamientos oxidativos y los soportes originales fueron utilizados para la preparación de catalizadores monometálicos de Pt, los que fueron evaluados en la hidrogenación de citral. Además, se evaluaron los catalizadores que incluyen los tratamientos térmicos de H₂ y N₂ a altas temperaturas.

El desempeño catalítico en la reacción de hidrogenación de citral de todos los catalizadores preparados sobre los diferentes soportes tratados y sin tratar, se resumen en la Tabla 4.6 (resultados de tiempos de reacción para alcanzar un 95 % de conversión de citral). Cabe recordar que antes de llevar a cabo la reacción los catalizadores fueron reducidos “in situ” en flujo de H₂ a una temperatura de 350 °C durante 3 h y luego fueron enfriados a la temperatura de reacción.

Tabla 4.6. Tiempo de reacción al alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95% para todos los catalizadores monometálicos.

Catalizador	Tiempo de reacción (h)
Pt/CN	1,2
Pt/[CN]-H ₂ 700	1,7
[Pt/CN]-N ₂ 700	4,2
Pt/CV	3,3
Pt/[CV]-H ₂ 700	0,8
[Pt/CV]-N ₂ 700	1,3
Pt/CN-P	7,0
Pt/[CN-P]-H ₂ 700	3,0
[Pt/CN-P]-N ₂ 700	1,0
Pt/CV-P	20,0 (66 %)*
Pt/[CV-P]-H ₂ 700	5,0
[Pt/CV-P]-N ₂ 700	2,0
Pt/CN-N	11,0
Pt/[CN-N]-H ₂ 700	7,5
[Pt/CN-N]-N ₂ 700	1,5
Pt/CN-C	0,8
Pt/[CN-C]-H ₂ 700	1,4
[Pt/CN-C]-N ₂ 700	1,7

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversiones menores al 95 %.

Además, en la Figura 4.4 se muestran los resultados de la conversión de citral hacia todos los productos en función del tiempo de reacción para las series catalíticas de Pt/CN, Pt/CV, Pt/CN-P, Pt/CV-P, Pt/CN-N y Pt/CN-C. Resulta importante mencionar que con el objetivo de mostrar en detalle el comportamiento catalítico de los catalizadores en el inicio de la reacción, se graficaron las actividades de los distintos catalizadores en función del tiempo de reacción hasta 5 h solamente.

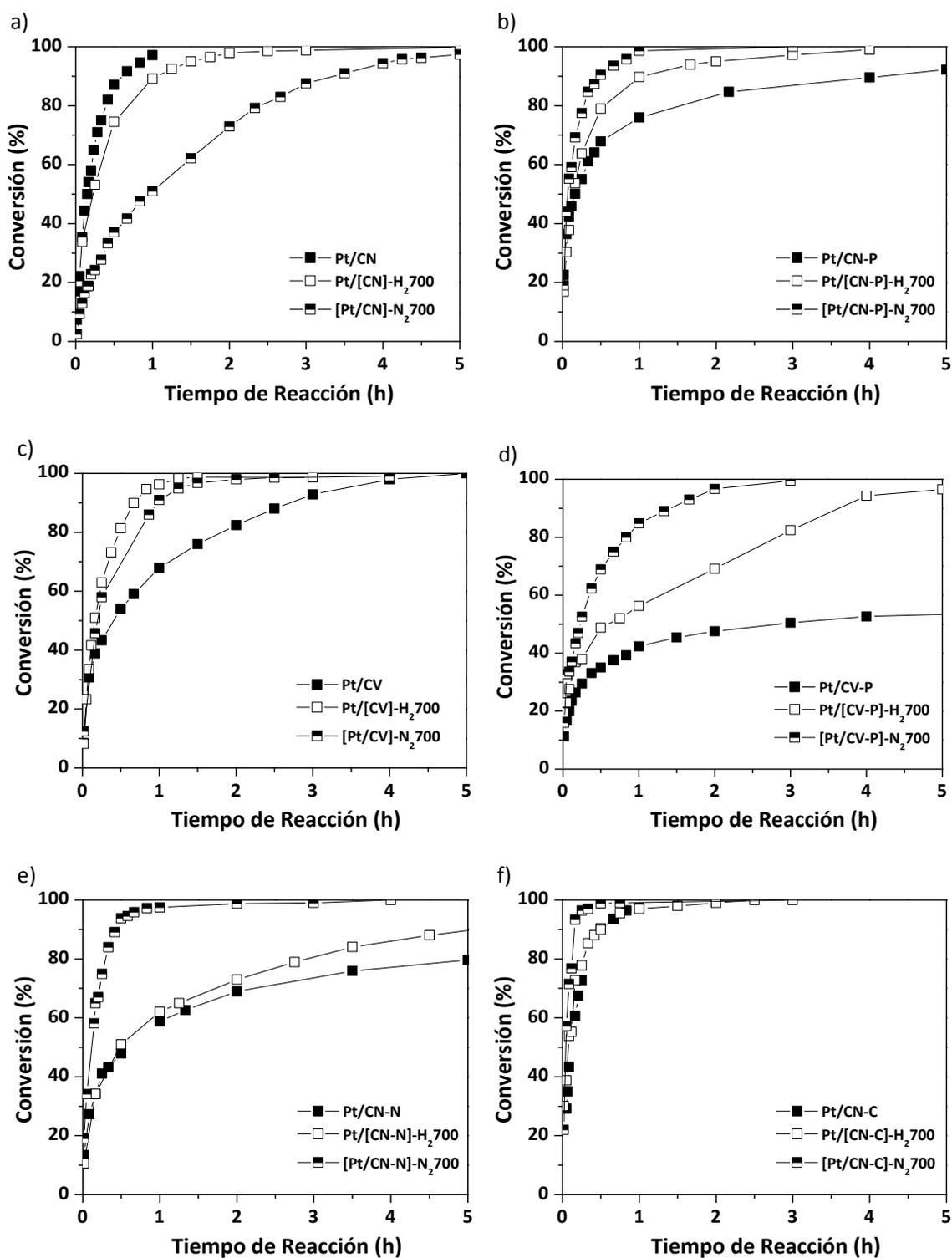


Figura 4.4. Conversión de citral en función del tiempo de reacción para las diferentes series catalíticas: a) Pt/CN, b) Pt/CV, c) Pt/CN-P y d) Pt/CV-P, e) Pt/CN-N, f) Pt/CN-C.

Al comparar los resultados de las distintas las series catalíticas se puede observar que los catalizadores de Pt/CN-P y Pt/CN-N resultan mucho menos activos que los catalizadores de Pt/CN y Pt/CN-C, verificándose diferencias de hasta 10 h en el tiempo de reacción requerido en el caso del catalizador sobre el soporte original con respecto del catalizador sobre el soporte funcionalizado con ácido nítrico. Mientras que para los catalizadores de Pt/CV la actividad catalítica resulta bastante mayor que para los catalizadores de la serie Pt/CV-P. En este caso, la diferencia en las actividades catalíticas llega a ser de casi 20 h en el tiempo de reacción requerido. Además, para cada catalizador de las series preparadas sobre los soportes CN-N y CN-P, la actividad catalítica se incrementa al aplicarle cualquier tratamiento térmico (con N_2 o H_2 , al catalizador o al soporte respectivamente) respecto de los catalizadores preparados sobre los soportes sin tratamientos térmicos, verificándose cambios importantes desde 7 h hasta 1 h cuando el catalizador de Pt/CN-P es tratado con nitrógeno. Este hecho se puede verificar además en el comportamiento de las series preparadas sobre CV y CV-P, existiendo una marcada disminución en el tiempo de reacción desde 20 h para el catalizador Pt/CV-P hasta 2 h para el [Pt/CV-P]- N_2 700. Todo lo contrario ocurre para las series catalíticas preparadas sobre los soportes CN y CN-C, como por ejemplo para el catalizador [Pt/CN]- N_2 700 se verifica en incremento en el tiempo de reacción de 3 h con respecto al catalizador Pt/CN. Este hecho podría estar relacionado con las reacciones laterales (decarbonilación, isomerización, ciclización, etc.) que se desarrollarían en competencia con la reacción de hidrogenación del grupo carbonilo, lo cual conduciría a la formación de productos secundarios principalmente en aquellos catalizadores con cierto tipo de sitios ácidos o básicos en su superficie. Además, las series de Pt/CN-N, Pt/CN-P, Pt/CV y Pt/CV-P tienen la particularidad de no poseer Fe como impureza presente en sus soportes, ya sea porque originalmente no estaba presente (CV) o bien fue removido por algún tratamiento de funcionalización (CN-N y CN-P). Mientras que en las series de Pt/CN y Pt/CN-C, en las que la actividad se ve desfavorecida por los tratamientos térmicos (de H_2 al soporte o de N_2 al catalizador), el Fe no ha sido eliminado y permanece iónico sobre el soporte, lo que podría estar generando un efecto negativo en la actividad catalítica.

Los soportes CN-N y CN-P resultan marcadamente ácidos de acuerdo a lo que indican sus respectivos puntos isoeléctricos, presentados en el Capítulo 3. Estos soportes además, poseen una gran cantidad de grupos funcionales, tal como fue observado a partir de los experimentos de TPD (ver Capítulo 3). Por lo tanto, los catalizadores obtenidos sobre estos soportes presentan el mayor porcentaje de productos secundarios en la reacción de

hidrogenación de citral como se verifica al presentar los resultados de selectividad. Por otro lado, los catalizadores preparados sobre estos mismos soportes pero con alguno de los dos tratamientos térmicos de hidrógeno (antes o después de la etapa de impregnación) presentan una menor cantidad de grupos funcionales, menor desarrollo de las reacciones laterales, mejor actividad y selectividad hacia Al, tal como se verá más adelante. Por el contrario, en el caso de las series catalíticas preparadas a partir de los soportes CN y CN-C, aquellos catalizadores con algún tratamiento térmico presentan un cambio poco significativo en sus actividades con respecto a los catalizadores sin tratamiento térmico. Además, resulta importante destacar que ningún catalizador de estas dos series catalíticas muestra una formación significativa de productos secundarios. Este comportamiento particular podría atribuirse a la presencia de Fe (impureza en el soporte CN original y remanente en el soporte funcionalizado CN-C), el cual podría haber influenciado la dispersión de la fase metálica y/o produciría el envenenamiento de los sitios ácidos [45].

En el caso particular de los soportes CV y CV-P, los mismos presentan una acidez diferente, según lo expresado en el Capítulo 3 acerca de sus puntos isoeléctricos. Por un lado, el soporte CV ($pI=7,4$) posee un carácter relativamente neutro, esto indica que en su superficie no se encontrarían grandes cantidades de sitios ácidos, hecho que además se verifica por experimentos de TPD (ver Capítulo 3) en los que no se observa desorción alguna de grupos funcionales. Esta sería la posible causa de la buena actividad encontrada para estos catalizadores. Por otro lado, el soporte CV-P ($pI=5,7$) posee más bien un carácter ácido el que podría tener una influencia sobre la dispersión del Pt. Sin embargo, la causa más importante del comportamiento catalítico de estos catalizadores parece ser la estructura particular que presenta el soporte CV, el cual al ser purificado sufre la destrucción parcial de las capas de grafeno que lo componen.

La Figura 4.5 muestra los valores de selectividad de los diferentes productos de reacción medidos a distintos niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para todos los catalizadores correspondientes a las series catalíticas de Pt/CN, Pt/CV, Pt/CN-P, Pt/CV-P, Pt/CN-N y Pt/CN-C.

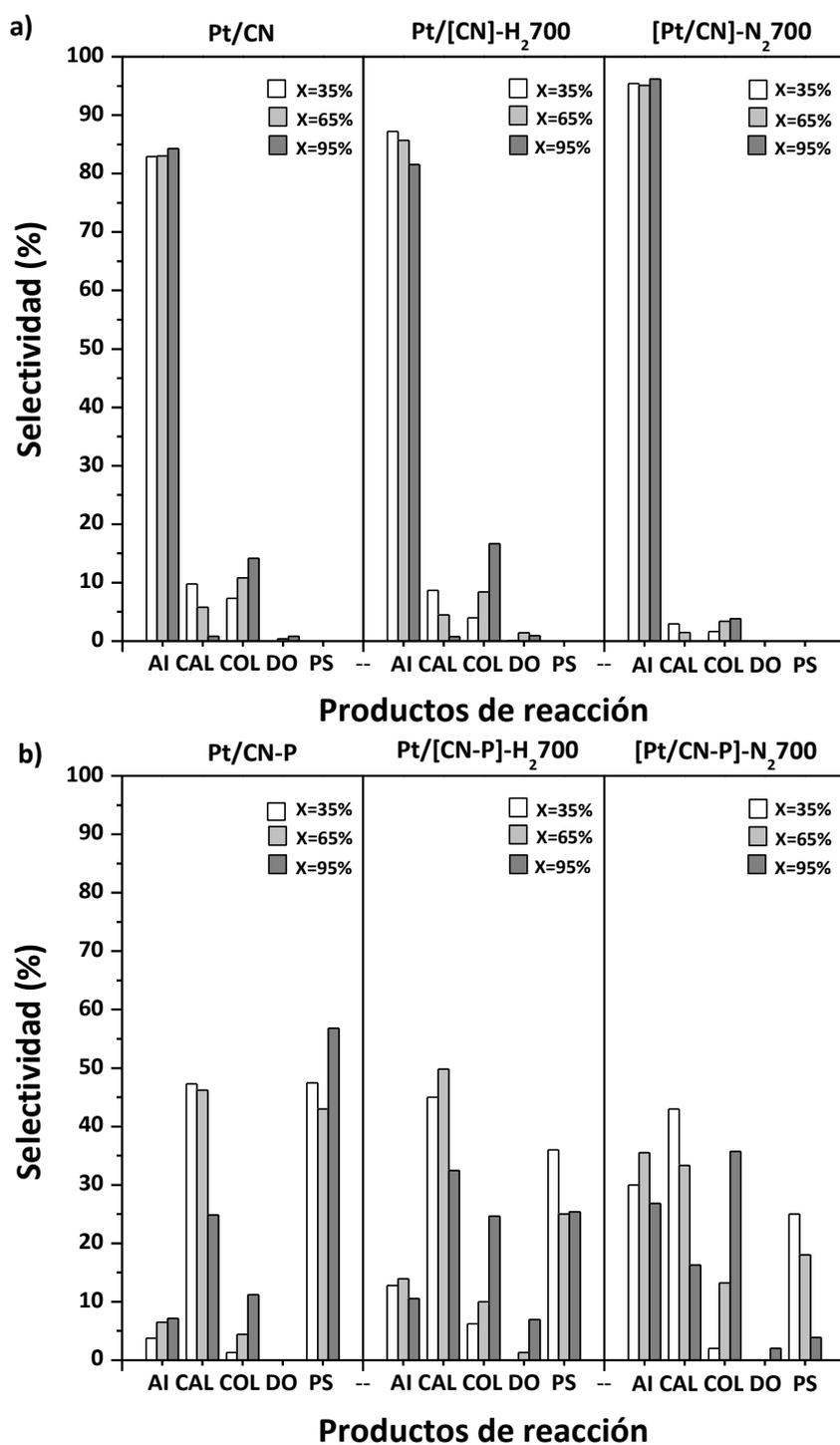


Figura 4.5. Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión (35%, 65% y 95%) para catalizadores monometálicos de Pt(5%) soportado sobre los diferentes carbones: a) serie catalítica de Pt/CN, b) serie catalítica de Pt/CN-P. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

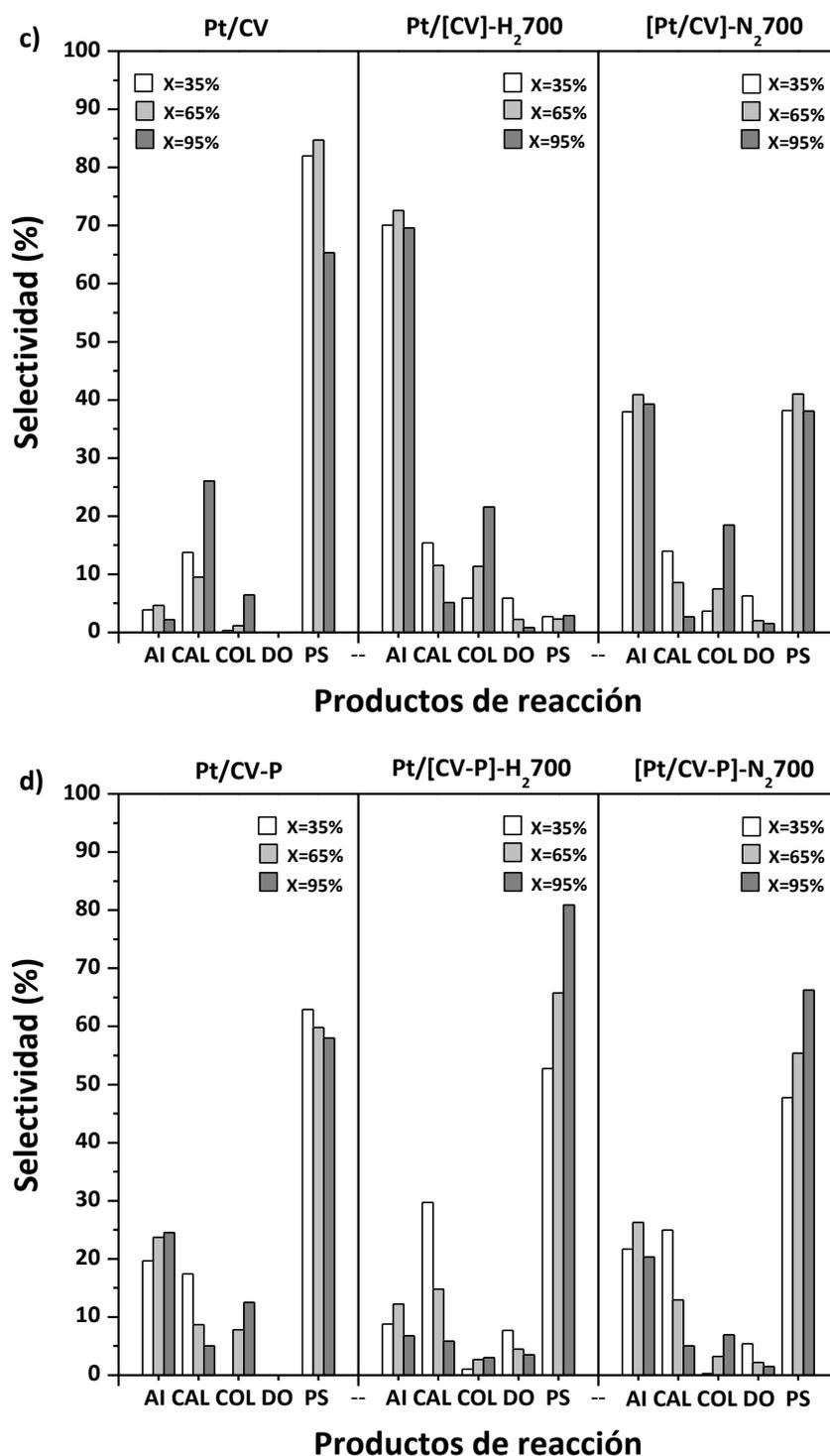


Figura 4.5. (continuación) Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión (35%, 65% y 95%) para catalizadores monometálicos de Pt(5%) soportado sobre los diferentes carbones: c) serie catalítica de Pt/CV, d) serie catalítica de Pt/CV-P. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

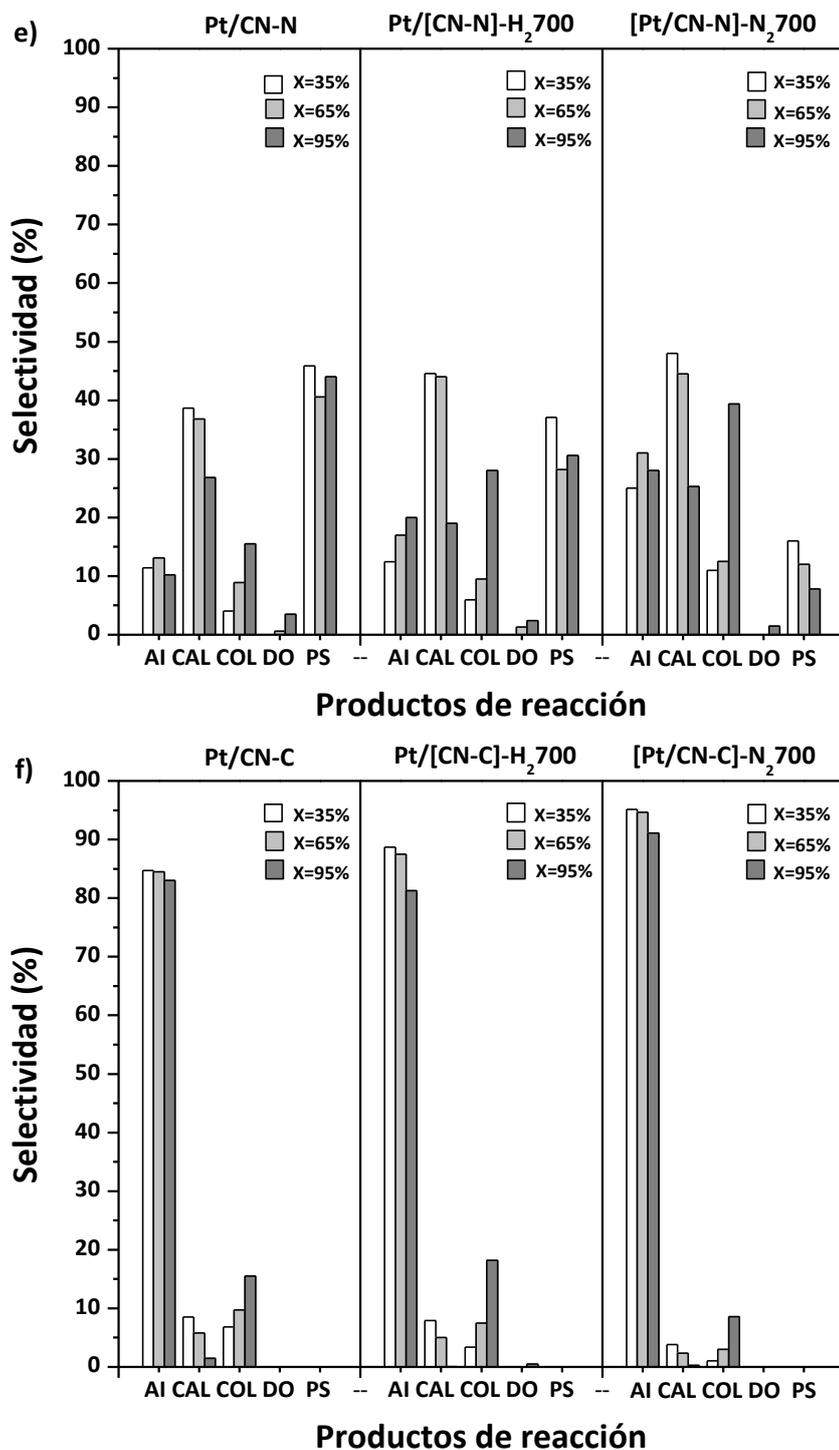


Figura 4.5. (continuación) Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión (35%, 65% y 95%) para catalizadores monometálicos de Pt(5%) soportado sobre los diferentes carbones: e) serie catalítica de Pt/CN-C, f) serie catalítica de Pt/CN-N. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

A partir de estos resultados se puede observar que las series catalíticas preparadas sobre el soporte CN purificado y sobre el soporte tratado con agentes oxidantes fuertes (series catalíticas de Pt/CN-P y Pt/CN-N) presentan una muy baja selectividad hacia alcoholes insaturados (AI) con respecto al resto de las series de CN cuyos catalizadores fueron preparados sobre los soportes sin tratar y sobre los soportes tratados con ácido cítrico (series catalíticas de Pt/CN y Pt/CN-C). Este hecho tan importante podría deberse a la presencia de una gran cantidad de grupos ácidos oxigenados (remanentes sobre el soporte luego de la reducción del catalizador) los que además ayudarían a dispersar la fase metálica produciendo partículas de Pt muy pequeñas. Estas partículas tendrían un arreglo geométrico que resultaría inadecuado para la adsorción del grupo carbonilo [6,10,12]. Por el contrario, para los catalizadores de Pt/CN y Pt/CN-C la dispersión encontrada es mucho más baja, por lo que la selectividad a AI tan elevada podría ser explicada teniendo en cuenta una menor disponibilidad de sitios para la activación del enlace C=C con respecto al grupo C=O sobre partículas de mayor tamaño [14,36]. Además, la presencia de Fe en estos catalizadores, el cual podría estar actuando como promotor del Pt, se estarían formando sitios de Lewis de adsorción para los átomos de oxígeno del grupo carbonilo incrementando así la hidrogenación de dicho grupo. Este hecho resulta en una mayor selectividad a AI en los catalizadores de Pt/CN y Pt/CN-C con respecto a los de Pt/CN-N y Pt/CN-P.

Por otro lado, los catalizadores de Pt/[CN-N]-H₂700 y Pt/[CN-P]-H₂700 no muestran un cambio significativo en los valores de selectividad hacia AI con respecto a los catalizadores homólogos Pt/CN-N y Pt/CN-P. Cabe destacar que estos catalizadores fueron preparados sobre los soportes reducidos, por lo que la cantidad de grupos funcionales presentes en los mismos es mucho menor en comparación a los catalizadores preparados sobre los soportes sin reducción, por lo que se podría verificar que la concentración de los grupos funcionales no tendrían un efecto directo sobre la selectividad en la reacción. Además, en estos catalizadores el contenido de Fe es bajo por lo que es poco significativa su contribución a la formación de AI.

Sin embargo, los catalizadores tratados térmicamente luego de la impregnación, [Pt/CN-N]-N₂700 y [Pt/CN-P]-N₂700 (ambos con bajo contenido de Fe), muestran una mejor selectividad hacia AI con respecto a sus pares sin tratamiento con nitrógeno. Asimismo, los valores de selectividad para dichos catalizadores no resultan tan altos como los que se obtuvieron para los catalizadores de Pt/CN y Pt/CN-C. A pesar de mejorar su

comportamiento catalítico, estos catalizadores presentan una menor selectividad a AI con respecto a [Pt/CN]-N₂700 y [Pt/CN-C]-N₂700 (ambos con alto contenido de Fe), lo cual no puede ser atribuido sólo a la falta de la activación preferencial del grupo carbonilo. En estos catalizadores también se verifica que la formación de productos secundarios no resulta totalmente suprimida, lo que conduciría a pensar que existen sobre el soporte sitios ácidos remanentes. Para los catalizadores [Pt/CN]-N₂700 y [Pt/CN-C]-N₂700 parecería ser que la sinterización resulta más favorable lo que se traduce en mejores resultados catalíticos.

En el caso particular de los catalizadores de Pt/CV y Pt/CV-P, se puede observar una muy baja selectividad hacia AI para el catalizador sin tratamiento Pt/CV (2,18 %), mientras que el catalizador preparado sobre el soporte funcionalizado CV-P muestra un leve incremento en la selectividad a AI (23,7 %) pero sin llegar a una conversión completa del citral. Este leve incremento podría deberse a los grupos superficiales ácidos presentes en el soporte CV-P los que estarían generando un cambio en la dispersión de las partículas de Pt. Esto se puede verificar por medio de los valores obtenidos para CHD en los que se puede observar una ligera variación en la velocidad inicial de reacción. Por otro lado, al aplicar cualquier tratamiento térmico en estos catalizadores los efectos sobre la selectividad resultan opuestos. En los catalizadores de Pt/CV-P se verifica una disminución en los valores de selectividad para los catalizadores con tratamientos térmicos (ya sea sobre el soporte o sobre el catalizador), observándose una disminución hasta un valor de selectividad a AI de 6,75 % para el catalizador Pt/[CV-P]-H₂700. Mientras que en los catalizadores de Pt/CV el efecto de los tratamientos térmicos en la selectividad resulta positivo, siendo llamativo el valor que alcanza la selectividad a AI para el catalizador de Pt/[CV]-H₂700 de 69,6 % para una conversión del 95 % de citral en 50 min de reacción. Con estos resultados puede observarse claramente que el tratamiento de purificación no resulta efectivo ni necesario en el soporte CV, debido a que el aumento de sitios ácidos generados por el tratamiento de funcionalización tendrían un efecto negativo global sobre el desempeño catalítico en estos casos. Cabe destacar que los resultados obtenidos para el soporte CV resultan de suma importancia, ya que este soporte no necesitaría de tratamientos oxidativos para lograr muy buenos resultados en selectividad y actividad. Este efecto probablemente esté relacionado con la estructura determinada del CV, la cual es muy diferente a la del soporte CN, tal como se analizó en detalle en el Capítulo 3. En el soporte CV se desarrollarían tanto grupos funcionales fuertes como débiles por el tratamiento de purificación, siendo que los grupos funcionales fuertes no resultan favorables para el desarrollo de AI.

En los catalizadores tratados con nitrógeno, el tratamiento térmico fue aplicado luego de la impregnación, por lo que se aplicó sobre la fase metálica y no solamente sobre el soporte, por lo que la remoción de los grupos oxigenados superficiales podría estar seguida de la modificación de la distribución del tamaño de partícula (por sinterización) en el caso de que ciertos grupos funcionales actúen como centros para el anclaje del precursor metálico. Por lo tanto, el incremento en la selectividad en los catalizadores [Pt/CN-N]-N₂700 y [Pt/CN-P]-N₂700 estaría indicando que la presencia de grupos funcionales sobre la superficie del soporte afectaría indirectamente y de manera negativa a la selectividad hacia Al debido a que estarían favoreciendo la dispersión de la fase metálica generando una distribución diferente de los sitios activos en el catalizador. Acerca de estos resultados, cabe destacar que no existe una opinión común en la bibliografía sobre el efecto que tendrían los grupos funcionales en la selectividad hacia Al. Se puede afirmar que los resultados encontrados están en concordancia con aquellos autores que han reportado que la performance catalítica de las nanopartículas metálicas podría verse modificada al cambiar la química superficial del soporte, por lo que la selectividad podría presentar mejoras al remover los grupos superficiales oxigenados de los soportes carbonosos utilizados [12,46,47].

Además, cabe destacar que los valores de selectividad para todos los catalizadores de las series catalíticas preparadas sobre los soportes CN y CN-C (ver Figuras 4.5 a) y f)) resultan marcadamente similares y mucho mayores a los valores obtenidos para las otras series catalíticas. En estos dos casos particulares el tratamiento térmico con N₂ luego de la impregnación permite obtener valores de selectividades hacia Al muy elevados, siendo el mayor valor encontrado de 96,2 % a un nivel de conversión de citral del 95 % para el catalizador de [Pt/CN]-N₂700.

Es importante notar que para ambas series catalíticas (sobre CN y CN-C) el catalizador final mantiene un contenido remanente de Fe de alrededor 2,7 %. Por lo tanto, los valores obtenidos de selectividad a Al tan elevados podrían ser atribuidos a la presencia de Fe como impureza, ya que a partir de la bibliografía se conoce que este elemento en su estado iónico podría actuar como promotor del metal activo [4,7,8,48]. Sin embargo, se deben tener en cuenta dos consideraciones: el estado de oxidación de las impurezas de Fe (iónico o reducido) y la posible interacción con el Pt en el catalizador final. En los catalizadores Pt/CN, [Pt/CN]-N₂700, Pt/CN-C y [Pt/CN-C]-N₂700 el Fe permanece en estado iónico, mientras que en los catalizadores Pt/[CN]-H₂700 y Pt/[CN-C]-H₂700 se asume que el Fe remanente estaría

en estado reducido debido a que se realiza una reducción del soporte con H₂ a 700 °C previa a la preparación del catalizador.

En todos estos casos, las partículas de Fe de mayor tamaño localizadas en las puntas de los nanotubos y dentro de las cavidades de los mismos presentes como una especie iónica habrían sido disueltas en alguna proporción dentro de la solución de impregnación, para coimpregnarse luego junto al Pt sobre la superficie del soporte. Por este motivo se llevaron a cabo más experimentos para obtener mayor información sobre el efecto del Fe presente en los catalizadores sobre la selectividad hacia Al. A partir de los resultados del análisis de contenido de Fe en la solución impregnante durante la preparación del catalizador se podría concluir que cierta cantidad de Fe es disuelta en esta solución para los catalizadores preparados sobre los soportes CN y CN-C sin tratamiento de H₂ previo. Este hecho podría ayudar a justificar que el Fe se depositaría en las vecindades del Pt para los catalizadores de Pt/CN, [Pt/CN]-N₂700, Pt/CN-C y [Pt/CN-C]-N₂700. En consecuencia, este hecho podría ayudar a explicar los valores de selectividad a Al tan elevados hallados para estos catalizadores con respecto a los catalizadores de Pt/CN-P y Pt/CN-N.

De hecho, para confirmar esta hipótesis, se evaluó el comportamiento catalítico de catalizadores bimetálicos de PtFe preparados por coimpregnación sobre el soporte CN-P (que sería el soporte original purificado). Se obtuvieron los siguientes resultados: los valores de selectividad hacia Al para un nivel de conversión de citral del 95 % fueron de 15 % y 81 % para los catalizadores de PtFe/CN-P con cargas de 0,35 % y 1,5% respectivamente. A partir de estos resultados se podría concluir que el Fe estaría actuando fundamentalmente como promotor, siendo éste un efecto muy importante en el desempeño catalítico de los catalizadores de Pt/CN, [Pt/CN]-N₂700, Pt/CN-C y [Pt/CN-C]-N₂700.

En lo que se refiere a los catalizadores de Pt/[CN]-H₂700 y Pt/[CN-C]-H₂700, sumada a la presencia del Fe como promotor, es posible que se presenten otros efectos necesarios para explicar los valores de selectividad tan elevada obtenida para los mismos. La selectividad tan elevada obtenida para el catalizador Pt/[CN]-H₂700 podría ser explicada considerando también un aumento en la densidad electrónica de las partículas metálicas (causada por transferencia electrónica desde el soporte hacia dichas partículas). Este hecho estaría promoviendo la activación del grupo C=O mientras que inhibiría los enlaces C=C tal y como fue sugerido por otros autores [12,14,47].

A partir de los resultados descriptos relacionados con la actividad y selectividad a Al en la hidrogenación de citral, se podría concluir que la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo y la inhibición de la hidrogenación del enlace C=C de la molécula de citral requiere de una estructura determinada de los sitios reactivos sobre la superficie. Además, la fase metálica y probablemente la densidad de los sitios reactivos para la hidrogenación del grupo C=O y el enlace C=C en los catalizadores de las distintas series catalíticas parecerían ser muy diferentes entre sí, dependiendo del soporte, del tratamiento del soporte y de la preparación del catalizador final. En este sentido, la presencia de Fe como promotor incrementaría de manera importante la selectividad hacia Al, por lo que el Fe tendría un rol muy importante en el resultado final de los catalizadores preparados sobre los soportes CN y CN-C. Por el contrario, para los catalizadores preparados sobre los soporte CN-N y CN-P se verifica una relación inversa entre actividad/selectividad a Al y la presencia de grupos oxigenados superficiales. Por un lado, este hecho podría deberse probablemente a que estos grupos ayudarían a dispersar la fase metálica pero con una distribución de los sitios reactivos inapropiada para la hidrogenación del grupo carbonilo. Por otro lado, estos grupos estarían promoviendo reacciones indeseables tales como isomerización, decarbonilación y ciclización.

Finalmente, el tratamiento con N₂ luego de la impregnación produce la remoción de los grupos funcionales, seguido de la sinterización de la fase metálica. Esta modificación del tamaño de las partículas de Pt, verificada por los experimentos de TEM, afectaría positivamente la selectividad a Al al verse modificada la dispersión de la fase metálica. De hecho, la selectividad a Al (a un nivel de conversión de citral del 95 %) aumenta desde 17 % hasta 33 % cuando los catalizadores soportados sobre CN funcionalizado con ácidos inorgánicos se comparan con sus homólogos con tratamiento de nitrógeno. Se concluye que tanto la presencia de impurezas de Fe como promotor como la dispersión del Pt (en menor proporción) tienen mucha influencia sobre la selectividad a Al en la hidrogenación de citral. En el caso de los catalizadores sobre CV, el tratamiento de nitrógeno resulta favorable debido a que se verifica un aumento del tamaño de las partículas por TEM el cual favorece la selectividad a Al. Sin embargo, para los catalizadores soportados sobre CV-P el tratamiento de nitrógeno no produce grandes cambios, probablemente la sinterización de las partículas esté acompañada de un cambio importante en la estructura gráfica del soporte, debida a la remoción de los grupos funcionales. Cabe recordar lo expuesto en el Capítulo 3 acerca de la

estructura particular del CV, la cual al ser oxidada por medio del tratamiento de purificación sufre una acidificación importante perdiendo su forma, la que luego del tratamiento de térmico de nitrógeno no recupera.

Finalmente, cabe destacar que se realizó un estudio para seleccionar el tiempo del tratamiento térmico de N_2 sobre el catalizador monometálico Pt/CN luego de su preparación. Así el tiempo de 12 h seleccionado no es casual y surgió a partir de una solución de compromiso entre la actividad catalítica y la selectividad hacia Al obtenida en cada caso. De hecho, se realizaron varias experiencias con catalizadores de Pt/CN a varios períodos de tiempo para obtener el tiempo óptimo de tratamiento. En la Figura 4.6 se presentan los resultados de conversión de citral hacia todos los productos para catalizadores de Pt/CN y [Pt/CN]- N_2 700 (tratados con N_2 a diferentes períodos de tiempo) en función del tiempo de reacción.

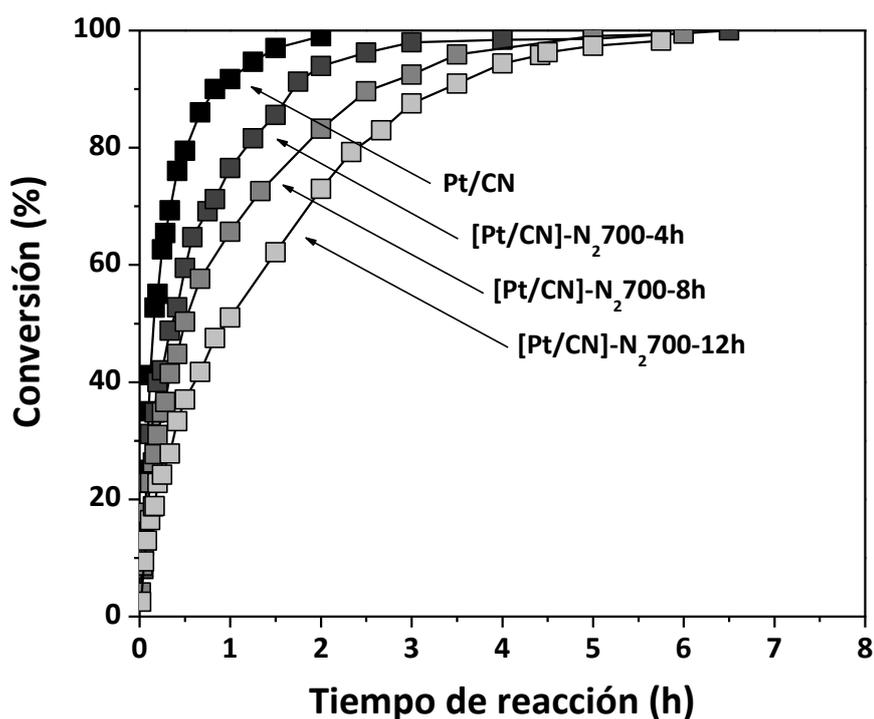


Figura 4.6. Conversión de citral en función del tiempo de reacción para los siguientes catalizadores de Pt(5%): Pt/CN, [Pt/CN]- N_2 7004h, [Pt/CN]- N_2 7008h, [Pt/CN]- N_2 70012h.

De la Figura 4.6 se puede observar que la actividad catalítica estaría fuertemente afectada por el tiempo de exposición al N_2 durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, al aumentar el tiempo de tratamiento, disminuye la velocidad total de hidrogenación de citral. Este hecho se debe a la posible sinterización de las partículas de Pt, como consecuencia directa de la elevada temperatura del tratamiento aplicado, probablemente generando un mayor aumento del tamaño de las partículas de Pt a medida que el período de tiempo del tratamiento se incrementa.

En la Figura 4.7 se muestran los valores de selectividad hacia Al medidos a un nivel de conversión de citral del 95 % para estos catalizadores en función del tiempo de exposición con N_2 .

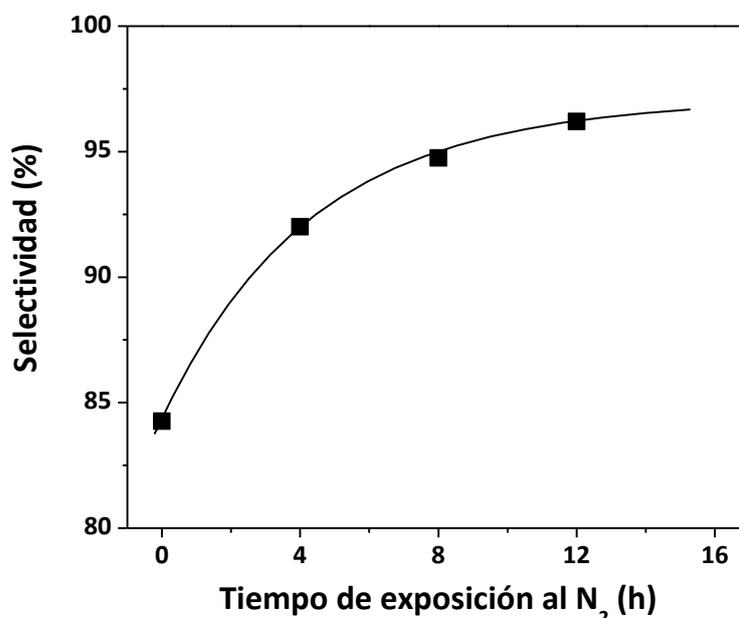


Figura 4.7. Selectividad hacia Al en función del tiempo de exposición a N_2 para los siguientes catalizadores de Pt(5%): Pt/CN, [Pt/CN]- N_2 7004h, [Pt/CN]- N_2 7008h, [Pt/CN]- N_2 70012h.

Se puede observar que a mayor tiempo de exposición utilizado para obtener el catalizador final, mayor es la selectividad que se obtiene en la hidrogenación de citral hacia alcoholes insaturados. Además, la curva presenta una meseta para los tiempos más altos de

exposición con N_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que se seleccionó un tiempo de exposición de 12 h teniendo en cuenta una solución de compromiso entre actividad y selectividad a Al. Así, se logró obtener mejoras importantes en la selectividad para todas las series catalíticas monometálicas estudiadas manteniendo valores de actividad adecuados.

4.5. Conclusiones acerca de los catalizadores monometálicos

Se ha investigado exhaustivamente el efecto de los grupos superficiales oxigenados sobre ambos soportes y del Fe presente como una impureza en los nanotubos de carbón, sobre el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de citral. Los resultados obtenidos arrojan importantes conclusiones que vale la pena destacar.

Los tratamientos de funcionalización sobre los soportes producen el desarrollo de grupos funcionales de diferente naturaleza dependiendo del método de funcionalización utilizado. El tratamiento térmico con H_2 que se llevó a cabo sobre los soportes funcionalizados y sin funcionalizar producen la eliminación de los grupos oxigenados y la reducción del Fe iónico a Fe metálico en el caso particular de los nanotubos de carbón. Tanto los tratamientos de funcionalización como los tratamientos térmicos generan diferentes efectos sobre los distintos soportes, los que dependen básicamente de las estructuras particulares de cada caso.

Los grupos superficiales oxigenados influyen de manera significativa al momento del proceso de impregnación. En esta etapa se verifica una reducción parcial del Pt (IV) sobre los soportes con diferentes concentraciones de grupos superficiales oxigenados. Este hecho parecería estar directamente relacionado con la presencia de grupos ácidos de fuerza moderada a débil. Además, los grupos ácidos más fuertes podrían afectar los sitios de anclaje formando especies enlazadas a átomos de oxígeno. Por otro lado, para aquellos catalizadores preparados sobre soportes previamente tratados con H_2 se podría proponer un mecanismo de reducción del Pt diferente, que surge a raíz de la disponibilidad de los sitios π básicos. Este mecanismo parecería estar en competencia con el mecanismo clásico de intercambio iónico. Así, la interacción entre el soporte carbonoso y una solución acuosa de H_2PtCl_6 provoca un incremento en el contenido de oxígeno en el soporte. La oxidación del

carbón se produce a partir de una reacción redox con el precursor del metal y con el oxígeno disuelto en la solución acuosa. Esta oxidación es relativamente más importante en aquellos soportes en los que la cantidad de grupos funcionales es baja y/o en los que se verifica un alto contenido de sitios insaturados.

La dispersión del platino en el catalizador final depende fuertemente de la naturaleza y la cantidad de los grupos oxigenados y de la disponibilidad de los sitios π básicos presentes en el soporte luego de la impregnación. Además, la dispersión depende fuertemente de la estructura que presenten las capas grafiticas que componen el material carbonoso.

A pesar de que la temperatura de reducción de los catalizadores (350 °C en flujo de H_2) es mayor que la temperatura correspondiente al pico de reducción del Pt observada por TPR, una fracción de entre 22-39 % de la fase metálica permanece sin reducir, es decir, como especie iónica. Cabe destacar que se verifica para todas las series catalíticas que a mayor dispersión de la fase metálica, menor resulta ser el porcentaje de reducción del Pt. Este hecho podría deberse a que las partículas metálicas, al estar más dispersas sobre el soporte, podrían llegar a formar especies con mayor estabilidad.

Los catalizadores soportados sobre CN y CN-C presentan actividades y selectividades hacia Al muy elevadas, esto estaría relacionado con la presencia en estos soportes, y por lo tanto en el catalizador final, de Fe como impureza el cual estaría ejerciendo un efecto promotor sobre el platino. Además, se podría decir que el Fe tendría la función de bloquear o envenenar los sitios ácidos, con lo cual las reacciones indeseables se verían desfavorecidas. Particularmente, en estos catalizadores el tratamiento térmico con nitrógeno luego de la impregnación genera además la remoción de los grupos funcionales oxigenados, así como también la sinterización de las partículas de platino. Estos efectos sumados darían como resultado una elevada selectividad hacia Al en la reacción de citral. Por consiguiente, la mejor performance catalítica se obtuvo con el catalizador monometálico de Pt/[CN]-N₂700, alcanzando un valor de selectividad a Al de 96,2 %.

Aquellos catalizadores soportados sobre los soportes funcionalizados con ácidos inorgánicos fuertes y además sin ningún tratamiento térmico posterior presentan actividades y selectividades a Al poco significativas, conjuntamente con una elevada selectividad hacia productos indeseables. Una explicación probable para este hecho podría

ser la falta de Fe iónico en los soportes CN-P y CN-N sumada a una gran concentración de sitios ácidos los que catalizarían las reacciones indeseables.

En los catalizadores soportados sobre CV se pudieron observar valores muy significativos en cuanto a actividad y selectividad a Al. En este sentido, para el catalizador de Pt/[CV]-H₂700 se obtuvo una selectividad a Al de aproximadamente 70 % para una conversión del 95 % de citral en 50 min de reacción. Este hecho estaría relacionado con la estructura particular que presenta el CV, el cual no posee gran cantidad de grupos funcionales, pero sí defectos en los bordes de las capas gráficas las que se pliegan sobre sí mismas, formando un aglomerado granular. Así, al aplicar el tratamiento con hidrógeno al soporte, por un lado se limpia la superficie de los pocos grupos funcionales ácidos que contiene y por otro se generan insaturaciones (sitios ácidos π) capaces de servir como sitios de anclaje para las partículas de Pt. De esta manera, al depositarse el Pt sobre la superficie limpia podría sufrir cambios en su densidad electrónica debidos al soporte, lo que facilitaría la hidrogenación del grupo carbonilo, desfavoreciendo la hidrogenación del doble enlace, por lo que la cantidad presente de productos secundarios es baja. Por otro lado, el tratamiento térmico con nitrógeno genera una mejora importante en la selectividad a Al respecto del catalizador sin tratamiento, logrando 40 % de selectividad en 1,25 h de reacción.

4.6. Bibliografía

- [1] K.N.C. Bauer, D. Garbe, *Common Fragrance and Flavor Materials*, VCH, Weinheim, 1985.
- [2] P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard. W. Pascoe (Ed.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1991, pp. 1.
- [3] F.V. Wells, M. Billot. *Perfumery Technology*, E. Horwood Publishers, Chichester, UK, 1981, pp. 149.
- [4] V. Ponec. *App. Catal. A: Gen.* 149 (1997) 27.
- [5] J. Qiu, Z. Hong, N. Xiu, H. Han, H. Liang, C. Li. *React. Kinet. Catal. Lett.* 88 (2006) 269.
- [6] P. Gallezot, D. Richard. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81.
- [7] T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec. *J. Catal.* 151 (1995) 431.
- [8] M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 121 (1997) 69.
- [9] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. *App. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 337.
- [10] Z.-T. Liu, C.-X. Wang, Z.-W. Liu, J. Lu. *App. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 114.
- [11] H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian. *Catal. Commun.* 8(2007) 452.
- [12] H. Vu, F. Goncalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp. *J. Catal.* 240 (2006) 18.
- [13] Y. Li, P.-F. Zhu, R.-X. Zhou. *App. Surf. Sci.* 254 (2008) 2609.
- [14] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp. *J. Catal.* 278 (2011) 59.
- [15] E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. *Carbon* 44 (2006) 804.
- [16] F. Qin, W. Shen, C. Wang, H. Xu. *Catal. Commun.* 9 (2008) 2095.
- [17] Y. Tang, D. Yang, F. Qin, J. Hu, C. Wang, H. Xu. *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2279.
- [18] J. Khanderi, R.C. Hoffmann, J. Engstler, J.J. Schneider, J. Arras, P. Claus, G. Cherkashinin. *Chem. – A Eur. J.* 16 (2010) 2300.
- [19] J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 253 (2008) 159.
- [20] D.N. Blakely, G.A. Somorjai. *J. Catal.* 42 (1976) 181.
- [21] M. Boudart. *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.

- [22] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 150 (1997) 165.
- [23] A.B. da Silva, E. Jordão, M.J. Mendes, P. Fouilloux. *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1997) 253.
- [24] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O.A. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 247.
- [25] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 247.
- [26] S.R. de Miguel, M.C. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, O.A. Scelza. *J. Catal.* 184 (1999) 514.
- [27] Y. Li, G.-H. Lai, R.-X. Zhou. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4978.
- [28] N. Mahata, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 159.
- [29] A.D. Lueking, R.T. Yang. *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 259.
- [30] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmchen, C. Roy. *Carbon* 39 (2001) 1147.
- [31] S.A. Bocanegra, S.R. de Miguel, I. Borbath, J. Margifalvi, O.A. Scelza. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 301 (2009) 52.
- [32] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co., Physical Electronics, 1979.
- [33] S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, A. Linares Solano. *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 93.
- [34] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, H. Yamashita, M. Anpo. *Carbon* 33 (1995) 3.
- [35] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Langmuir* 10 (1994) 750.
- [36] G. Guo, F. Qin, D. Yang, C. Wang, H. Xu, S. Yang. *Chem. Mater.* 20 (2008) 2291.
- [37] R.V. Hull, L. Li, Y. Xing, C.C. Chusuei. *Chem. Mater.* 18 (2006) 1780.
- [38] G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña Jiménez, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. A: Gen.* 161 (1997) 213.
- [39] H.E. van Dam, H. van Bekkum. *J. Catal.* 131 (1991) 335.
- [40] N.H. Tran, M.A. Wilson, A.S. Milev, J.R. Bartlett, R.N. Lamb, D. Martin, G.S.K. Kannangara. *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 23.
- [41] A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde. *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111.

- [42] C.-H. Li, Z.-X. Yu, K.F. Yao, S.-F. Ji, J. Liang. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 101.
- [43] Z. Liu, J.Y. Lee, W. Chen, M. Han, L.M. Gan. *Lagmuir* 20 (2004) 181.
- [44] J.R.C. Salgado, R.G. Duarte, L.M. Ilharco, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, M.G.S. Ferreira. *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 496.
- [45] Y. Liu, W. Jiang, L. Xu, X. Yang, F. Li. *Mater. Lett.* 63 (2009) 2526.
- [46] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp. *Carbon* 46 (2008) 1194.
- [47] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang. *J. Catal.* 276 (2010) 314.
- [48] B. Coq, F. Figueras. *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1753.

Capítulo 5:
Reacción de hidrogenación de citral
Evaluación de catalizadores bimetálicos soportados
sobre diferentes materiales carbonosos

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 5:

Reacción de hidrogenación de citral – Evaluación de catalizadores bimetálicos soportados sobre diferentes materiales carbonosos

5.1. Introducción

El uso de materiales carbonosos como soportes de catalizadores está en continuo crecimiento debido a su gran versatilidad con respecto a los materiales oxídicos [1-3]. El rol principal del soporte es el de dispersar finamente, además de estabilizar, pequeñas partículas metálicas para generar una mayor cantidad de sitios catalíticamente activos. La posibilidad de modificar, dentro de ciertos límites, el área superficial, la porosidad y desarrollar grupos superficiales oxigenados, que modificarían los sitios de anclaje del precursor metálico, hacen evidente la importancia de las propiedades de estos materiales para el diseño de catalizadores. Sin embargo, la morfología o la estructura de los materiales carbonosos tendría también un papel muy importante sobre la distribución y ubicación de los sitios de anclaje, ya sean intrínsecos o generados a partir del método de obtención del soporte [4], y sobre el grado de interacción entre el soporte y las diferentes especies metálicas presentes en las diferentes etapas de obtención del catalizador final [1,3,5]. Tal como ha sido informado por muchos autores, este último efecto es muy importante, debido a que el diseño y la estructura geométrica de los sitios activos resulta ser un factor esencial que determina las propiedades catalíticas del catalizador final. [6-12].

Los metales de transición soportados sobre catalizadores de carbón son utilizados principalmente en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación u oxidación en Química Fina. Una de estas reacciones es la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados para producir alcoholes insaturados, los que son utilizados como intermediarios en la obtención de saborizantes, fragancias e intermediarios de productos farmacéuticos con valor industrial muy importante [13,14]. Para esta reacción, varios metales de transición han sido puestos a prueba, tales como Ir, Ru, Os, Pd, Ni, Co y Pt [15]. A pesar de la importancia que

tienen estos metales en la producción de sitios activos para la adsorción de hidrógeno atómico el cual reaccionaría con los enlaces insaturados, estos metales no resultan selectivos para la hidrogenación del enlace C=O hacia alcoholes insaturados. Termodinámicamente hablando, se ve favorecida la hidrogenación del enlace C=C con respecto al enlace C=O [12]. En general, se podría decir que usando catalizadores monometálicos se obtienen aldehídos saturados, por lo que surge la necesidad de modificar dichos catalizadores, ya sea mediante diferentes efectos del soporte así como también a través de la adición de un segundo metal como promotor. Todas las modificaciones que podrían llevarse a cabo sobre el catalizador monometálico se hacen en busca de mejores resultados en cuanto a valores de selectividad hacia la hidrogenación de los enlaces C=O [15-19]. En este sentido, se han desarrollado formulaciones catalíticas bimetalicas sobre diferentes materiales carbonosos para ser ensayadas en hidrogenaciones selectivas de distintos aldehídos α,β -insaturados [20-30]. Al examinar en detalle los trabajos publicados sobre catalizadores bimetalicos se puede observar que la mayoría ha sido enfocado hacia el estudio de la naturaleza del precursor metálico (tanto el metal activo como el promotor) y hacia las variables de los métodos de preparación de los catalizadores, correlacionando finalmente estos efectos con los resultados obtenidos en actividad y selectividad de hidrogenaciones de diferentes sustratos. Cabe destacar que el rol específico que presenta la naturaleza de los materiales carbonosos, como el carbón Vulcan y los nanotubos de carbón, utilizados como soportes en la obtención de catalizadores bimetalicos ha sido relativamente poco estudiado.

Se deben tener en cuenta dos aspectos importantes relacionados con las características del soporte: *i.* el estado de oxidación del promotor en el catalizador final y *ii.* la posibilidad de formación de aleaciones. Referido a este tema se ha informado en la bibliografía que el uso de un soporte relativamente inerte como es el carbón podría inhibir las interacciones entre metal/promotor y soporte. Este hecho conduciría a que la interacción entre el metal activo y el promotor se vea favorecida, lo que facilitaría la reducción del promotor y por consiguiente la formación de fases aleadas [5,29,31]. Sin embargo, a pesar de todos los aspectos teóricos observados, la mayoría de los estudios indican que en la práctica, independientemente del soporte y del promotor utilizado, los compuestos que contienen cationes (tales como Fe, Sn, Ga, Ge, In, etc.) permanecen mayormente sin reducir en la superficie del soporte como especies receptoras de electrones y actúan como sitios de

adsorción coordinando el oxígeno atómico del aldehído insaturado y facilitando así la hidrogenación del grupo carbonilo a través de los átomos de hidrógeno quimisorbidos en las cercanías del metal activo [16-19,22,23,29,30]. Por lo tanto, la mayoría de los resultados parecerían estar enfocados en la hipótesis de que las especies correspondientes al promotor permanecen mayoritariamente en estado iónico, las que conjuntamente con la fase metálica activa conllevan a la comprensión del aumento en la selectividad hacia alcoholes insaturados en los catalizadores bimetálicos.

Con el trabajo realizado se busca lograr un mejor entendimiento del rol que tiene la naturaleza de los materiales carbonosos sobre las interacciones metal-soporte y sus posibles efectos en la actividad y selectividad en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. Los precursores metálicos: H_2PtCl_6 , FeCl_3 , SnCl_2 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, conjuntamente con dos materiales carbonosos (nanotubos de carbón y carbón Vulcan) han sido seleccionados para preparar catalizadores bimetálicos de PtFe, PtSn, PtGa y PtIn. Además, se seleccionó la reacción de hidrogenación de citral debido a que este sustrato es un aldehído α,β -insaturado muy interesante teniendo en cuenta sus dobles enlaces insaturados $\text{C}=\text{C}$, uno de ellos aislado y el otro conjugado con el grupo $\text{C}=\text{O}$.

Asimismo, a pesar de que ya se han utilizado catalizadores de PtFe y PtSn en reacciones de hidrogenación selectiva [12], es importante destacar que estas cuplas bimetálicas han sido muy poco estudiadas sobre negros de carbón y materiales gráfiticos en reacciones de hidrogenación [6,7,12,32-34]. En este sentido, también resulta válido remarcar que tanto el carbón Vulcan como los nanotubos de carbón presentan propiedades electrónicas y estructurales muy distintas a las del carbón activado [35-39]. Además, a pesar de que el Vulcan es un negro de carbón particulado con muy bajo costo de producción, buena disponibilidad y propiedades texturales aptas para la deposición de metales, llama la atención de que prácticamente no se utilice en estudios de reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. De acuerdo a la bibliografía consultada, sólo se hallaron dos trabajos sobre el tema utilizando catalizadores monometálicos soportados sobre carbón Vulcan [40,41]. Por otro lado, los nanotubos de carbón constituyen un tipo de material nanoestructurado de aparición reciente [42] los que poseen propiedades fisicoquímicas que los hacen muy interesantes para su uso y estudio como soportes de todo tipo de catalizadores [43,44]. Este tipo de materiales ha sido poco utilizado en el área de las hidrogenaciones selectivas [45-51].

Respecto a las cuplas de PtGa y PtIn, las mismas no han sido estudiadas sistemáticamente en este tipo de reacciones ni mucho menos sobre estos soportes. Se han encontrado trabajos en la bibliografía sobre la hidrogenación de citral con catalizadores de Ru soportados sobre óxidos de Ga(III) y óxidos de In(III) [52], encontrando que los compuestos de Ga⁺³ presentaban los mejores efectos como soportes respecto de los compuestos de In⁺³ para lograr mejorar la actividad catalítica y la selectividad hacia nerol y geraniol. Además, existen estudios sobre la utilización de compuestos de Ga tanto como promotor como de soporte en otras reacciones de hidrogenación [53-55]. Relativamente poco es lo que se conoce acerca de la interacción del Ga con el Pt como para saber a ciencia cierta de qué manera estos dos metales interaccionan para dar un efecto promotor favorable, mientras que de la cupla PtGa soportada sobre materiales gráficos no se ha encontrado estudio alguno en la bibliografía. La cupla PtIn ha sido más bien utilizada en estudios de deshidrogenación al igual que la cupla PtGa [56-60], en algunos casos se presenta la posibilidad de formación de aleaciones de estas cuplas con el Pt [61]. Por lo expuesto, estas cuplas resultan de sumo interés para su investigación a fin de aportar nuevos y originales resultados en el área.

En este capítulo se evalúan y caracterizan catalizadores bimetálicos (de PtFe, PtSn, PtGa y PtIn) soportados sobre dos tipos de materiales carbonosos en la reacción de hidrogenación selectiva de citral. Con este estudio se busca lograr una elevada producción de los alcoholes insaturados (geraniol y nerol) a partir del citral con altos valores de selectividad, buscando determinar cómo afecta la presencia del segundo metal como promotor en la selectividad hacia alcoholes insaturados con catalizadores bimetálicos considerando los efectos que los distintos soportes ejercen sobre las fases bimetálicas.

5.2. Preparación de los catalizadores bimetálicos

5.2.1. Soportes utilizados

Los soportes originales son carbones comerciales, uno estructurado y otro granular, ambos gráficos sin activar:

- Carbón Vulcan XC-72: carbón granular de Cabot Corp., pureza > 99%, se lo denominó CV.
- Nanotubos de carbón de pared múltiple: Sunnano, pureza > 90 %, diámetro 10-30 nm, longitud 1-10 μm , se lo denominó CN.

El carbón Vulcan se utilizó en su forma original debido a que su nivel de impurezas es poco significativo (de alrededor del 0,45 %), el cual no generaría un efecto contraproducente sobre el catalizador final. A dicho soporte se lo denominó CV. Sin embargo, los nanotubos de carbón debieron ser purificados ya que dentro de las impurezas presentes en los mismos (de alrededor del 6 %) se encontraron metales y otros componentes que podrían producir modificaciones en la performance catalítica buscada. A dicho soporte se lo denominó CN-P.

5.2.2. Obtención de los catalizadores bimetálicos

Tal como fue explicado en detalle en el Capítulo 3, los catalizadores bimetálicos de PtSn, PtGa y PtIn fueron obtenidos por impregnación convencional sucesiva de los catalizadores monometálicos, mientras que los catalizadores bimetálicos de PtFe fueron obtenidos por coimpregnación de los precursores correspondientes.

Los catalizadores bimetálicos de PtSn, PtGa y PtIn se prepararon a partir de los soportes (CV y CN-P) con solución de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), de manera tal de obtener una carga de Pt del 5%p/p. Las cargas de los segundos metales (Sn, Ga e In) fueron aplicadas a los catalizadores como para obtener diferentes relaciones molares entre el Pt y el promotor.

Los catalizadores bimetálicos de PtFe fueron preparados por coimpregnación con los correspondientes precursores (H_2PtCl_6 y FeCl_3) bajo las mismas condiciones operativas antes mencionadas. Las concentraciones de los precursores metálicos en las soluciones impregnantes fueron calculadas para obtener una carga de Pt de 5 %p/p y diferentes cargas de Fe, las que dependieron de las relaciones molares que se quisieran lograr.

Luego de su correspondiente impregnación, todos los catalizadores fueron reducidos a 350 °C en flujo de H_2 durante 3 h. Adicionalmente, los mejores catalizadores de cada dupla metálica fueron sometidos a un tratamiento térmico a 700 °C en flujo de N_2 durante 12 h, a modo de inducir la sinterización de la fase metálica.

Se analizarán en la primera parte del presente capítulo los catalizadores de PtFe y PtSn, realizando todas las comparaciones y conclusiones correspondientes en cada caso. En la segunda parte, se analizarán los catalizadores de PtGa y PtIn, siendo estos resultados de suma importancia debido a que resultan innovadores en el área.

5.3. Catalizadores bimetálicos de PtFe y PtSn

En esta sección se han seleccionado las cuplas de PtFe y PtSn para ser estudiadas en la reacción de hidrogenación de citral, buscando comprender las diferentes interacciones metal-metal y metal-soporte con los distintos soportes seleccionados. Por un lado, el Fe se ha utilizado ampliamente como promotor junto a varios metales preciosos en reacciones de hidrogenación, tales como Ru [20], Pd [62] e Ir [63] al igual que el Sn, el cual resulta un promotor comúnmente utilizado en el área [64-66]. Sin embargo, tal como fuera mencionado previamente, no existen trabajos que relacionen la génesis de los soportes carbonosos seleccionados con el efecto de los diferentes promotores en la obtención de alcoholes insaturados.

Es por esto que resulta de gran interés la caracterización de este tipo de catalizadores bimetálicos, mediante la cual se pueda lograr una mejor comprensión acerca de las interacciones presentes, así como también estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de citral. Todas las características de la preparación de los catalizadores de PtFe y PtSn se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Formas de preparación y contenidos de los catalizadores bimetálicos de PtFe y PtSn. En todos los catalizadores la carga de Pt es del 5 %. M: Fe o Sn, según corresponda.

Catalizador	Método de preparación	M (%)	Relación atómica M/Pt
Pt/CN-P Pt/CV	i) Impregnación convencional ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C	----	----
PtFe(X%)/CN-P PtFe(X%)/CV	i) Coimpregnación de los precursores metálicos ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C	X=0,35; 0,95; 1,5; 1,8; 2,5 o 3,55	0,25; 0,66; 1; 1,25; 1,75 o 2,5, según el valor de X
[PtFe(X%)/CN-P]-N ₂ [PtFe(X%)/CV]-N ₂	i) Coimpregnación de los precursores metálicos ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C iii) Tratamiento térmico en N ₂ a 700 °C	X=2,5	1,75
PtSn(Y%)/CN-P PtSn(Y%)/CV	i) Impregnación sucesiva de los precursores metálicos ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C	Y=0,5; 1; 2; 3 o 4	0,16; 0,33; 0,66; 0,99 o 1,31, según el valor de Y
[PtSn(Y%)/CN-P]-N ₂ [PtSn(Y%)/CV]-N ₂	i) Impregnación sucesiva de los precursores metálicos ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C iii) Tratamiento térmico en N ₂ a 700 °C	Y=1 o 3	0,33 o 0,99

5.3.1. Caracterización de los catalizadores bimetálicos de PtFe y PtSn

Se realizaron las siguientes caracterizaciones sobre los catalizadores en estudio: reacciones sondas de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano –CHD– e hidrogenólisis de ciclopentano –CPH–) y medidas de quimisorción de hidrógeno. En estos casos los catalizadores fueron previamente reducidos “in situ” en flujo de H₂ a 350 °C. Además, los catalizadores fueron también caracterizados por reducción a temperatura programada –TPR– y por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X –XPS–. Finalmente, la distribución del tamaño de partícula fue determinada por microscopía electrónica de transmisión –TEM–. Los fundamentos de estas técnicas así como sus técnicas operatorias y los esquemas de los equipos utilizados fueron detallados en el Capítulo 2.

5.3.1.1. Reacciones sonda de la fase metálica (CHD y CPH) y quimisorción de hidrógeno

Las reacciones sonda de la fase metálica y las medidas de quimisorción de hidrógeno se emplearon para estudiar la interacción entre el Pt y el promotor de los catalizadores preparados sobre los soportes CN-P y CV. Las Tablas 5.2 y 5.3 muestran los resultados obtenidos de estas técnicas de caracterización para las series catalíticas de PtFe y PtSn, todas las series preparadas sobre los dos soportes seleccionados. En las tablas se detallan: para la deshidrogenación de ciclohexano, la velocidad inicial de reacción (R_{CH}^0) y la energía de activación (E_{aCH}); para la hidrogenólisis de ciclopentano, la velocidad inicial de reacción (R_{CP}^0); y para la quimisorción de hidrógeno, las capacidades quimisorptivas (H). La CHD es una reacción insensible a la estructura que involucra sólo un sitio expuesto conformado por un átomo de Pt metálico, mientras que la CPH es una reacción sensible a la estructura que se desarrolla sobre ensambles de un número determinado de átomos activos. Para la CHD dos parámetros resultan importantes: la velocidad de reacción (que puede ser considerada como una medida indirecta de los átomos de Pt expuestos superficialmente) y la energía de activación (debido a que su valor puede variar si la naturaleza de los sitios metálicos se ve modificada de alguna manera, como por ejemplo por la presencia de un segundo metal o por las distintas propiedades de los soportes). Para la CPH puede existir un cambio en la velocidad de reacción si se modifica la fase metálica por algún efecto geométrico o

electrónico, ya sea proveniente del segundo metal o de las interacciones con el soporte. En efecto, se puede producir por ejemplo una disminución en la velocidad de reacción de CPH cuando al agregar un segundo metal al Pt se diluyen los ensambles necesarios para esta reacción.

Tabla 5.2. Velocidades iniciales de reacción de CHD (R_{CH}^0) y de CPH (R_{CP}^0), energía de activación en CHD (E_{aCH}) y capacidad quimisorbitiva de hidrógeno (H) para la serie catalítica de PtFe.

Catalizador	R_{CH}^0 (mol/h gPt)	E_{aCH} (kcal/mol)	R_{CP}^0 (mol/h gPt)	H (mol/g cat)
Pt/CN-P	1,78	41	8,87	38,05 ^a (D=29,8)
PtFe(0,35%)/CN-P	1,68	43	7,69	26,42
PtFe(0,95%)/CN-P	1,41	44	6,55	n.d.
PtFe(1,5%)/CN-P	1,35	46	5,40	4,08
PtFe(2,5%)/CN-P	0,85	43	4,92	2,64
PtFe(3,55%)/CN-P	0,49	48	n.d.	<0,1
[PtFe(2,5%)/CN-P]-N ₂	0,28	48	0,72	<0,1
Pt/CV	0,71	40	6,30	34,75 ^a (D=27,2)
PtFe(0,35%)/CV	0,51	65	4,24	21,48
PtFe(1,5%)/CV	0,62	60	4,15	11,40
PtFe(2,5%)/CV	0,61	59	4,54	3,60
PtFe(3,55%)/CV	0,62	60	n.d.	<0,1
[PtFe(2,5%)/CV]-N ₂	0,27	52	0,32	1,72

n.d.: no determinado - ^a D=dispersión de Pt

La Tabla 5.2 muestra los comportamientos en las reacciones sondas y sus capacidades quimisorbitivas de las series catalíticas de PtFe tanto sobre CV como sobre CN-P. A partir de estos resultados se puede observar que la adición de Fe al Pt en los catalizadores soportados sobre CN-P genera una modificación importante tanto en las velocidades de reacción de CHD e CPH como en la capacidad quimisorbitiva. En este sentido, los valores de R_{CH}^0 y R_{CP}^0 para los catalizadores con el más alto contenido de Fe disminuyen en un 72 y 45 %, respectivamente,

con respecto al catalizador Pt/CN-P, a lo que se sumaría una disminución aún mayor en la capacidad quimisorptiva de estos catalizadores (de alrededor del 93 %) en comparación con el catalizador monometálico. Además, en estos catalizadores se puede destacar que las velocidades de reacción disminuyen proporcionalmente con el aumento de la carga del promotor de Fe agregada al Pt, mientras que la disminución en los valores de quimisorción es más abrupta. Con respecto a las energías de activación de CHD se puede observar un pequeño incremento en las mismas en la medida que se aumenta la cantidad de Fe agregada al Pt. Teniendo en cuenta el carácter insensible a la estructura de la reacción de CHD, una modificación poco significativa en los valores de las energías de activación en conjunto con una importante disminución en la actividad inicial estarían indicando una leve modificación electrónica del Pt provocada por el agregado del Fe. Por lo tanto, la disminución en R_{CH}^0 , R_{CP}^0 y H serían una evidencia de la existencia de una modificación geométrica importante de la fase metálica, ya sea por dilución o bloqueo de los átomos de Pt superficiales en esta serie (PtFe sobre CN-P).

La Tabla 5.2 también muestra los resultados de la serie catalítica de PtFe soportado sobre CV. Se puede observar a partir de los valores de la tabla que tanto la R_{CH}^0 como la R_{CP}^0 no se ven modificadas significativamente conforme se aumenta la carga de Fe sobre el Pt, sólo se verifica un 15 a un 30 % de disminución con respecto al catalizador Pt/CV. En cuanto a las energías de activación para los catalizadores de PtFe sobre CV, se puede observar un aumento importante respecto al catalizador monometálico, y este valor prácticamente no se modifica al modificar la cantidad de Fe en el catalizador bimetalico, siendo este comportamiento muy diferente al que se observó para la serie catalítica de PtFe sobre CN-P. Este hecho estaría indicando principalmente un efecto electrónico, debido a que las partículas Fe ubicadas en las cercanías del Pt lo modifican de manera tal que las partículas metálicas resultan más activas. Además, un leve efecto geométrico estaría presente tanto de dilución como de bloqueo, lo que se puede mencionar a partir de las modificaciones en la velocidad inicial de CH.

La serie PtFe sobre CV también muestra una marcada disminución en los valores de quimisorción de hidrógeno con el aumento de la carga de Fe. Esto hace que la capacidad quimisorptiva para una carga de Fe de 3,55 % se mida con poca precisión. Por otro lado, debido a que las energías de activación no sufren modificaciones significativas entre los catalizadores bimetalicos pero sí un aumento pronunciado respecto al correspondiente

catalizador monometálico, se podría pensar que la presencia de Fe estaría generando un cambio en la estructura electrónica de los sitios catalíticos, por lo que la adición de Fe sobre Pt estaría indicando que existe una interacción muy importante entre ambos metales (Fe y Pt) dejando abierta la posibilidad a la formación de aleaciones. En este sentido, es importante remarcar que en general, el promotor iónico o reducido genera un efecto geométrico en la fase metálica debido a que estas especies no resultan activas en reacciones de deshidrogenación e hidrogenólisis, esto se vería reflejado en el cambio en las velocidades iniciales de reacción [24-27]. Sin embargo, los resultados obtenidos estarían indicando que, además de la probabilidad de que existan especies de Fe iónico inactivas en las cercanías del Pt en la fase metálica, los pocos nuevos sitios que se generarían por medio de la interacción del Fe con el Pt resultarían activos para las reacciones sondas estudiadas, debido a que los valores de las velocidades iniciales correspondientes disminuyen muy poco. Estos resultados también fueron confirmados por CHD, la que fue llevada a cabo sobre muestras de Fe iónico o reducido soportado sobre los carbones estudiados, en estos casos los valores de velocidad de reacción resultaron despreciables. Además, teniendo en cuenta los valores de las capacidades quimisorptivas de estos catalizadores, se puede observar una disminución mucho más marcada en estos valores en comparación a lo que se observa para los valores de actividad de CHD. Al considerar lo mencionado anteriormente, resaltando el efecto geométrico producido por las especies de Fe, se podrían explicar estos resultados pensando que existirían requerimientos estructurales determinados para la quimisorción de hidrógeno (por ejemplo átomos de Pt contiguos, lo que permitirían la adsorción disociativa), los que serían diferentes a los requeridos para la deshidrogenación de ciclohexano.

Por otro lado, en la Tabla 5.3 se detallan: para la deshidrogenación de ciclohexano, velocidad inicial de reacción (R_{CH}^0) y energía de activación (E_{aCH}); para la hidrogenólisis de ciclopentano, velocidad inicial de reacción (R_{CP}^0); y las capacidades quimisorptivas de hidrógeno (H), para los catalizadores bimetálicos de PtSn preparados sobre ambos soportes.

Tabla 5.3. Velocidades iniciales de reacción de CHD (R_{CH}^0) y de CPH (R_{CP}^0), energía de activación en CHD (E_{aCH}) y capacidad quimisorbitiva de hidrógeno (H) para la serie catalítica de PtSn.

Catalizador	R_{CH}^0 (mol/h gPt)	E_{aCH} (kcal/mol)	R_{CP}^0 (mol/h gPt)	H (mol/g cat)
Pt/CN-P	1,78	41	8,87	38,05 ^a (D=29,8)
PtSn(0,5%)/CN-P	0,75	47	1,63	5,28
PtSn(1%)/CN-P	0,74	49	0,77	2,70
PtSn(2%)/CN-P	n.d.	n.d.	0,38	0,97
PtSn(3%)/CN-P	0,13	58	0,21	0,37
[PtSn(1%)/CN-P]-N₂	<0,1	n.d.	0,28	<0,1
Pt/CV	0,71	40	6,30	34,75 ^a (D=27,2)
PtSn(1%)/CV	0,54	48	1,55	21,26
PtSn(2%)/CV	0,36	53	0,21	10,99
PtSn(3%)/CV	0,17	55	0,29	3,75
PtSn(4%)/CV	<0,1	n.d.	0,26	0,39
[PtSn(3%)/CV]-N₂	<0,1	n.d.	0,26	0,54

n.d.: no determinado -^a D=dispersión de Pt

Mediante el análisis de los resultados de la Tabla 5.3 se puede observar que tanto la serie de PtSn sobre CN-P como la serie de PtSn sobre CV presentan un comportamiento similar entre sí a medida que se adiciona Sn al Pt, con respecto a cada catalizador monometálico (Pt/CN-P y Pt/CV, respectivamente). Así, el agregado de Sn al catalizador de Pt base produce un brusco descenso en ambas velocidades de reacción (R_{CH}^0 y R_{CP}^0), siendo este descenso de alrededor de 10 veces para el más alto contenido de Sn. Más aún, las energías de activación de la CHD para estos catalizadores bimetalicos se incrementan significativamente con el aumento de la carga de Sn sobre el Pt. De la Tabla 5.3 se puede observar que los valores de quimisorción de hidrógeno también disminuyen con el agregado de Sn con respecto al catalizador monometálico. Cabe destacar que esta disminución se verifica en ambas series (PtSn/CV y PtSn/CN-P) y alcanza valores de más de un orden de magnitud para la mayor carga de Sn. Teniendo en cuenta la abrupta disminución en la actividad específica en CHD y el aumento importante que sufren las energías de activación en los catalizadores de PtSn en

comparación al catalizador de Pt correspondiente, se podría decir que existiría una fuerte interacción electrónica entre los dos metales (Sn y Pt). Además, el abrupto descenso en la actividad catalítica de CPH indicaría que existe una gran disminución en la concentración de los ensambles de átomos de Pt requeridos para esta reacción. Entonces, de acuerdo a estos resultados, los efectos de dilución y/o bloqueo del Sn sobre las partículas de Pt estarían asociados con la formación de aleaciones en ambas series catalíticas de PtSn, como también se podría inferir a partir de los resultados obtenidos en las medidas de quimisorción de hidrógeno [67,68].

Todos estos resultados se encuentran en concordancia con los experimentos de TPR que se muestran a continuación. Resulta importante destacar que la posible presencia de fases aleadas en los catalizadores de PtSn no implica que estas especies tengan actividad catalítica en las reacciones sondas [69,70].

Las Tablas 5.2 y 5.3 también muestran los resultados para los catalizadores tratados con nitrógeno a 700 °C durante 12 h, luego del tratamiento de reducción del catalizador en hidrógeno a 350 °C durante 3 h: [PtFe(2,5%)/CN-P]-N₂, [PtFe(2,5%)/CV]-N₂, [PtSn(1%)/CN-P]-N₂ y [PtSn(3%)/CV]-N₂. Cabe destacar que el tratamiento térmico con N₂ se llevó a cabo para modificar la concentración de los grupos oxigenados remanentes luego de la etapa de reducción a la vez que se inducía la sinterización de la fase metálica, tal como fue descrito en el Capítulo 4 sobre catalizadores monometálicos. En estos casos, el incremento en el tamaño de las partículas que se produce como consecuencia de la aplicación del tratamiento térmico con N₂ también disminuiría la concentración de los átomos de Pt expuestos. Entonces, teniendo en cuenta que la reacción de CHD brinda una medida indirecta de los átomos de Pt expuestos en la superficie, es de esperarse que se obtengan valores de velocidades iniciales de reacción de CHD menores en estos catalizadores con respecto a sus homólogos sin tratamiento. Este hecho es comparable con lo que sucede en la reacción de CPH, al disminuir los ensambles necesarios para esta reacción como consecuencia directa de la sinterización y efectos adicionales de bloqueo y/o intercalación que sufren las partículas de Pt durante el tratamiento con nitrógeno, la actividad inicial de CPH decrece en estos catalizadores respecto de sus homólogos correspondientes. En efecto, para los catalizadores [PtFe(2,5%)/CN-P]-N₂ y [PtFe(2,5%)/CV]-N₂ los valores de R_{CH}^0 y R_{CP}^0 resultan menores respecto de los catalizadores correspondientes sin el tratamiento posterior con nitrógeno. Este hecho puede ser evidenciado a través de medidas de TEM, donde se puede observar un

cambio en el tamaño medio de las partículas de 2,2 a 2,7 nm al tratar el catalizador PtFe(2,5%)/CN-P con N₂ a alta temperatura. De la misma manera, los catalizadores [PtSn(1%)/CN-P]-N₂ y [PtSn(3%)/CV]-N₂ sufren una importante disminución en su actividad inicial para CPH. En concordancia a estos resultados, las capacidades de quimisorción de H₂ también decrecen para todos los catalizadores: [PtFe(2,5%)/CN-P]-N₂, [PtFe(2,5%)/CV]-N₂, [PtSn(1%)/CN-P]-N₂ y [PtSn(3%)/CV]-N₂, respecto de sus homólogos sin tratar.

5.3.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Se llevaron a cabo las determinaciones de los perfiles de TPR para todos los catalizadores para poder dilucidar sobre la reducibilidad de las diferentes fases metálicas formadas en los diferentes catalizadores. La Figura 5.1 presenta todos los perfiles de TPR obtenidos para los diferentes catalizadores de PtFe y PtSn soportados sobre CN-P y CV. Además, en estas gráficas se pueden observar los perfiles de TPR de los soportes utilizados y de catalizadores preparados sólo con el promotor (sin Pt) con el fin de realizar la comparación correspondiente.

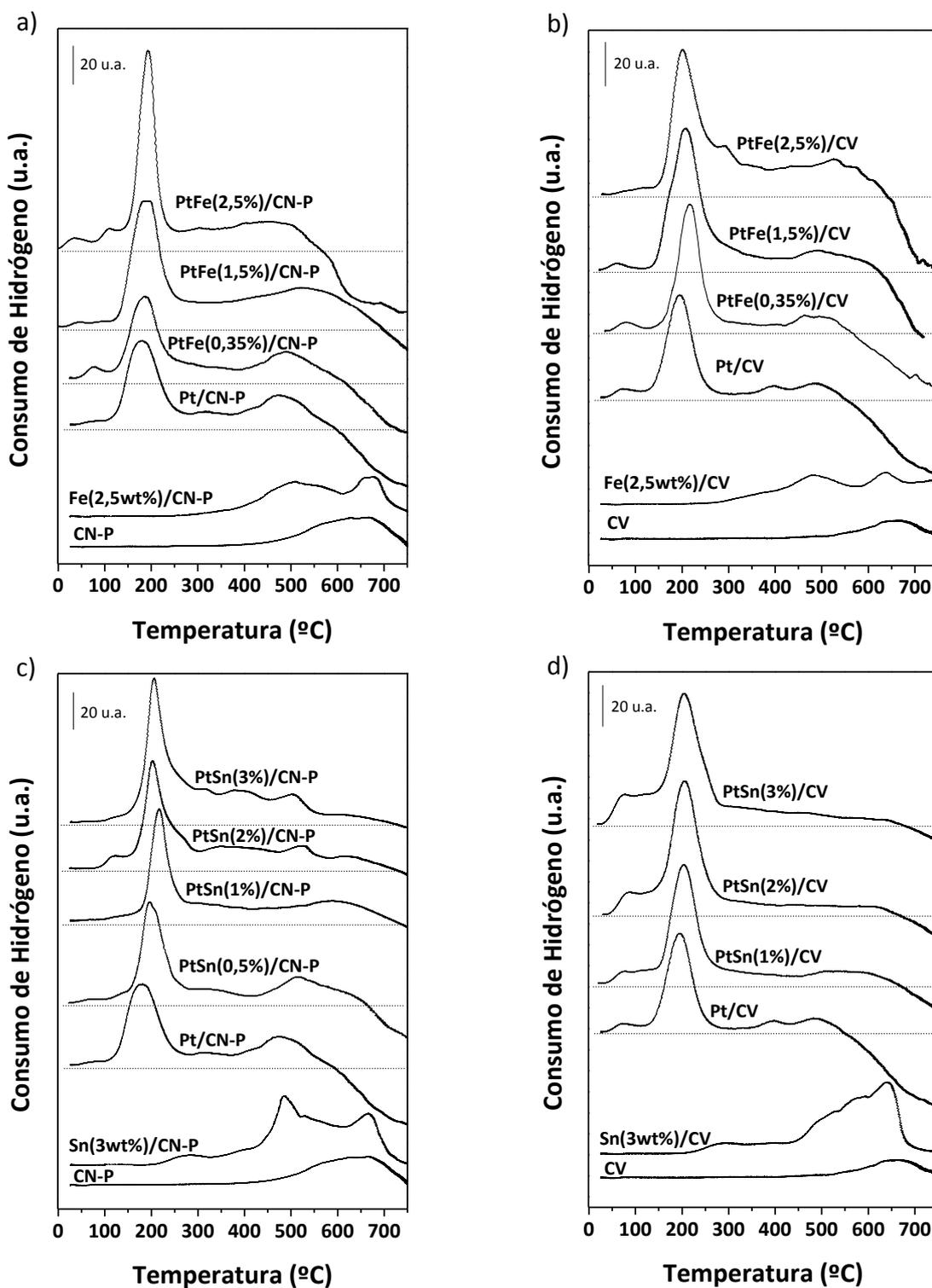


Figura 5.1. Perfiles de TPR de las distintas series catalíticas bimetalicas: a) serie de PtFe/CN-P, b) serie de PtFe/CV, c) serie de PtSn/CN-P, d) serie de PtSn/CV.

Se puede observar a partir de las Figuras 5.1 a) y c) que el perfil de TPR del soporte CN-P presenta sólo un área de consumo de hidrógeno a altas temperaturas ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$), que concuerda con la zona de desorción de CO en los experimentos de TPD presentados en el Capítulo 3. Por lo tanto, este pico ancho de consumo de H_2 estaría relacionado con la descomposición de los grupos funcionales del soporte los que generarían la desorción de CO mientras que simultáneamente se crearían sitios superficiales insaturados los que resultarían capaces de interactuar con el hidrógeno a altas temperaturas [26,65,71-74]. Por otro lado, el perfil del soporte CV que se puede ver en las Figuras 5.1 b) y d) también presenta sólo una zona ancha de consumo de hidrógeno a altas temperaturas ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$), pero la intensidad de esta zona es mucho menor en este soporte que en el soporte CN-P. A pesar de que el CV muestra un pequeño consumo de hidrógeno en los perfiles de TPR, en los experimentos de TPD presentados en el Capítulo 3 se puede observar que este soporte no muestra ninguna desorción de grupos funcionales ácidos. Este hecho podría estar relacionado con otros sitios (básicos o ácidos débiles) que no se desorberían en forma de CO, pero sí estarían interaccionando con el hidrógeno a altas temperaturas [75,76].

En las Figuras 5.1 a) y b) también se presentan los perfiles de TPR para las series catalíticas de PtFe sobre ambos soportes, CN-P y CV respectivamente. Se puede observar que los perfiles de TPR de todos los catalizadores de PtFe sobre CN-P resultan similares a los catalizadores de PtFe sobre CV debido a que todos estos perfiles muestran un pico de reducción importante entre los 180 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y zonas adicionales de consumo de hidrógeno a temperaturas entre 250 y $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una zona de desorción de hidrógeno a temperaturas mayores a los $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, se puede observar que los perfiles de los catalizadores que contienen sólo el promotor (sin Pt), $\text{Fe}(2,5\%)/\text{CN-P}$ y $\text{Fe}(2,5\%)/\text{CV}$, revelan la existencia de dos zonas similares entre sí a altas temperaturas: un pico ancho entre 350 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un hombro entre los 625 y $675\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura de reducción del segundo pico en las dos muestras que contienen sólo Fe resulta coincidente con el máximo del pico ancho descrito anteriormente en los perfiles de TPR de los soportes correspondientes. Cabe destacar que el primer pico ancho presenta un máximo alrededor de los $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el perfil del catalizador $\text{Fe}(2,5\%)/\text{CV}$, mientras que para el catalizador de $\text{Fe}(2,5\%)/\text{CN-P}$ el máximo de dicho pico aparece aproximadamente a los $510\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este hecho podría estar relacionado con la existencia de diferentes especies iónicas de Fe en cada soporte. Todas estas zonas de consumo de hidrógeno fueron asignadas a la reducción de las distintas especies de Fe presentes [20,77,44]. Por otro lado, los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos

de Pt soportados sobre CN-P y CV presentan un pico de reducción con su máximo ubicado entre los 180 y 200 °C que se correspondería a la reducción del complejo metálico depositado al estado cerivalente [20,21,28,77]. Además, estos perfiles muestran zonas de consumo de H₂ a temperaturas mayores a 250 °C los que podrían estar relacionados con la existencia de otros efectos generados a partir del tratamiento térmico con H₂ durante los experimentos de TPR [26,72,73]. En este sentido, resulta importante destacar que las zonas de consumo de hidrógeno entre 375 y 550 °C para ambos catalizadores monometálicos también se observaron en los perfiles de TPR de los soportes correspondientes, sólo que en esos casos estas zonas se verifican a mayores temperaturas. Este hecho estaría indicando que la presencia de Pt generaría un efecto catalítico sobre la descomposición de los grupos funcionales presentes en cada soporte. Además, el hombro pequeño que aparece entre los 275 y 375 °C en el catalizador de Pt/CN-P también estaría relacionado con un efecto catalítico ya que al observar el perfil del soporte CN-P no se verifica el consumo de H₂ por debajo de los 400 °C, a pesar de que mediante los experimentos de TPD (en el Capítulo 3) se muestra una señal pequeña correspondiente a la desorción de grupos ácidos fuertes.

Los perfiles de TPR de todos los catalizadores de PtFe sobre CN-P y CV presentan un pico de reducción importante en la misma zona de temperaturas en la que aparece el pico de reducción del Pt en los catalizadores monometálicos (alrededor de 180-210 °C). Sin embargo, se debe diferenciar entre las dos series (PtFe/CN-P y PtFe/CV) debido a que sólo en la serie soportada sobre CV se verifica un corrimiento, aunque poco significativo, de la temperatura de reducción del Pt. Además, para ambas series se puede decir que mientras mayor es la carga de Fe adicionada al catalizador monometálico, mayor resulta el consumo de hidrógeno para esta zona. Este efecto estaría relacionado con dos factores: la reducción del Pt y un efecto catalítico del Pt sobre la reducción del Fe, ya sea a un estado de oxidación menor o bien hacia el estado cerivalente. Asimismo, se debe mencionar que todas las muestras bimetalicas de PtFe presentan un pico pequeño y ancho adicional a temperaturas elevadas (por encima de 400-500 °C) y una zona intermedia de reducción entre este pico pequeño y la zona de reducción del Pt. El consumo de H₂ de estas zonas aumenta al aumentar la carga de Fe en estas muestras. La zona intermedia de reducción podría deberse no sólo al efecto catalítico de reducción de Pt con alguna fracción de Fe (el que estaría depositado en la proximidades del Pt), sino también debido a la reducción de los sitios insaturados generados al descomponerse los grupos funcionales de los soportes. La zona de

reducción a mayores temperaturas está en concordancia con la zona de reducción del Fe, indicando que a mayor contenido de Fe presente en el catalizador bimetalico, mayor es la fracción de Fe que podría permanecer como especies iónicas estables sobre el soporte a la temperatura de reducción del catalizador de unos 350 °C previo a la reacción de citral.

En las Figuras 5.1 c) y d) se presentan los perfiles de TPR de las series catalíticas de PtSn soportado sobre CN-P y CV, respectivamente. Los perfiles de TPR de los catalizadores de PtSn sobre CN-P y CV presentan algunas diferencias con respecto de los catalizadores de PtFe. En el caso de los catalizadores de Sn (sin Pt), Sn(3%)/CN-P y Sn(3%)/CV, se puede notar que los perfiles de reducción comienzan a bajas temperaturas (alrededor de 250 °C) con poca intensidad y terminan a temperaturas muy elevadas con un importante incremento en su intensidad. La zona de reducción a altas temperaturas se superpone con las zonas de consumo de hidrógeno observadas para los soportes correspondientes. Por otro lado, al comparar los perfiles de los catalizadores bimetalicos de PtSn con los de los catalizadores monometalicos correspondientes de Pt o Sn se pueden concluir aspectos importantes. De un primer análisis, se puede observar que en ambas series catalíticas, PtSn/CN-P y PtSn/CV, el pico de reducción del Pt de las muestras bimetalicas aparece corrido a valores de temperatura más elevados con respecto al correspondiente catalizador monometalico. Cabe destacar que este corrimiento es más marcado para la serie de PtSn/CN-P (de 180 a 215 °C) que para la serie PtSn/CV (de 190 a 210 °C). En un segundo análisis, para ambas series de PtSn se verifica que el consumo de H₂ aumenta con el aumento de la cantidad de Sn adicionado. Además, en todas las muestras bimetalicas sobre CV se puede observar una zona ancha de poca intensidad sin ningún máximo aparente. Esta zona ancha a temperaturas medias y elevadas se puede verificar también en los catalizadores bimetalicos de PtSn/CN-P pero se presenta con mayor intensidad, desde los 300 °C hasta unos 650-700 °C. Finalmente, los perfiles de TPR de las series catalíticas de PtSn presentan una zona de desorción de H₂ poco significativa a altas temperaturas, volviéndose prácticamente despreciable para la carga más alta de Sn. Este hecho resulta totalmente opuesto a lo observado para las series de PtFe y para los catalizadores bimetalicos.

En consecuencia, todos los aspectos detallados para las series de PtSn indicarían que podría existir una fracción importante de los metales (Pt y Sn) que se co-reducen, lo que daría lugar a pensar que el Sn reducido podría estar presente sobre la fase metálica lo que posibilitaría la formación de fases aleadas entre el Pt metálico y el Sn metálico. Este efecto

de co-reducción parecería ser más significativo en las muestras soportadas sobre CV, teniendo en cuenta que estos catalizadores presentan una zona de consumo de hidrógeno prácticamente despreciable para temperaturas a las que se reduciría normalmente el Sn. Igualmente, se debe tener en cuenta que se podría verificar la presencia de diferentes especies de Sn (iónico o reducido) ubicadas en las proximidades del Pt y sobre el soporte como especies libres de Sn. Sin embargo, se podría decir que la cantidad del Sn libre sobre el soporte CV es mucho menor a la cantidad que se podría encontrar sobre el soporte al CN-P. Como es sabido, las partículas de Pt tienen la capacidad de actuar como sitios de adsorción de H₂, el cual una vez disociado migra (“fenómeno de spillover”) sobre la superficie del carbón, existiendo la posibilidad de que el mismo quede retenido sobre el carbón o que ocupe los sitios reactivos formados a partir de la desorción de los grupos superficiales oxigenados [21,72,73,78,79]. Por otro lado, también existe la posibilidad de que ese H₂ retenido sea utilizado para reducir las especies iónicas de Sn presentes [80]. En este sentido, la reducción parcial del soporte podría tener un rol muy importante en las interacciones metal-soporte, por ejemplo modificando la interacción del Sn con el carbón para favorecer la reducción del Sn y/o la movilidad de estas especies desde el soporte hacia las proximidades de las partículas de Pt [26,78]. Por lo tanto, para las series bimetálicas de PtSn se podría postular que el hidrógeno disociado por el Pt reducido durante los experimentos de TPR se utiliza mayormente para la reducción del soporte y del Sn, por lo que resultaría menos retenido sobre la superficie del carbón. De hecho, la cantidad de hidrógeno desorbido en los catalizadores bimetálicos resulta menor que la correspondiente a los catalizadores monometálicos respectivos.

5.3.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros de XPS correspondientes a los niveles básicos: Pt 4f, Fe 2p, Sn 3d y C 1s, de los diferentes catalizadores bimetálicos junto a sus catalizadores monometálicos soportados sobre CN-P y CV, fueron utilizados para obtener mayor información acerca de las características de las distintas fases metálicas. En la Tabla 5.4 se informan las energías de enlace (BE) de los niveles de Pt 4f_{7/2} y Fe 2p_{3/2}, los porcentajes de las especies tanto oxidadas como reducidas y las relaciones molares superficiales de Pt/C y Fe_T/Pt (Fe_T: moles totales de Fe) para las dos series catalíticas de PtFe soportadas sobre CN-P y CV. En la Tabla 5.5 se

presentan los valores obtenidos por XPS para las series bimetálicas de PtSn sobre CN-P y CV, los valores de BE de los niveles de Pt 4f_{7/2} y Sn 3d_{5/2}, los porcentajes de las especies reducidas y oxidadas, las relaciones molares superficiales de Pt/C y Sn_T/Pt (Sn_T: moles totales de Sn).

La Figura 5.2 muestra los espectros de XPS de Pt 4f y Fe 2p para las series de PtFe, mientras que la Figura 5.3 muestra los espectros de XPS de Pt 4f y Sn 3d para las series de PtSn. Se puede observar a partir de estas figuras que existe una asimetría en el nivel de Pt 4f de estas muestras entre los 76-80 eV. Esta asimetría fue encontrada en todos los catalizadores bimetálicos los que fueron previamente reducidos (a 350 °C en H₂), lo que estaría indicando que una cierta cantidad de especies iónicas de Pt(II) o Pt(IV) se vería enmascarada por una señal de mayor importancia del Pt metálico a los 71-72 eV. Este hecho estaría relacionado con lo que se explicó en el Capítulo 4 para el caso de los catalizadores monometálicos, en los que el Pt puede llegar a formar especies estables interaccionando con los grupos superficiales oxigenados y con otros sitios del soporte, o con especies cloradas las que podrían permanecer sin reducirse aún luego de la etapa de reducción para obtener el catalizador final. Estos resultados están en concordancia con los que se encuentran en la literatura, en la que muchos autores han informado acerca de la presencia de especies oxidadas de Pt en una relación de Pt(0):Pt(ox) de alrededor de 75:25 para catalizadores preparados sobre nanotubos de carbón o sobre carbón Vulcan [81,82].

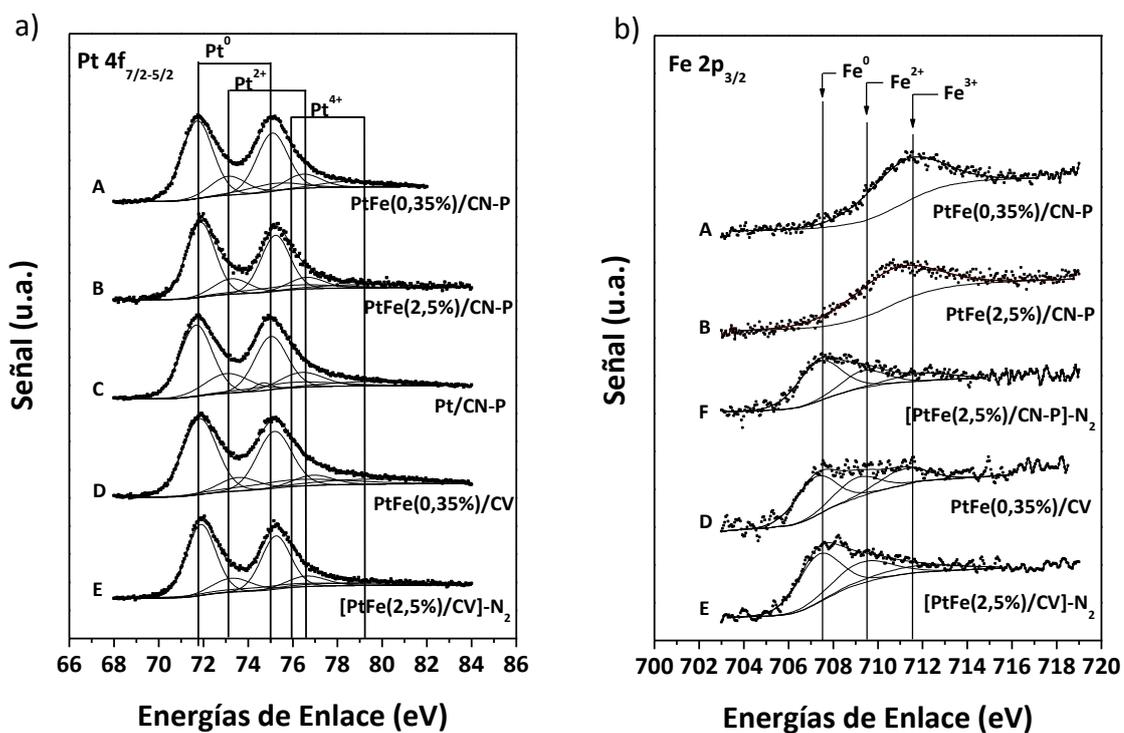


Figura 5.2. Espectros de XPS de Pt y Fe para las series bimetalicas de PtFe: a) Pt 4f y b) Fe 2p.

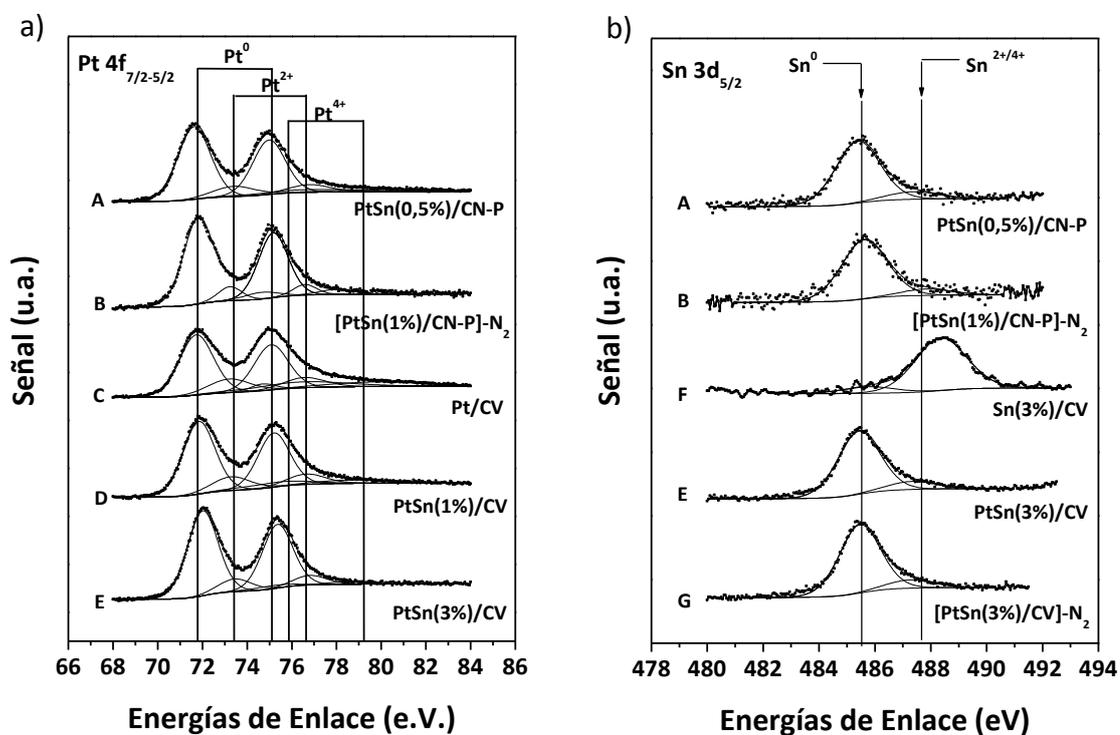


Figura 5.3. Espectros de XPS de Pt y Sn para las series bimetalicas de PtSn: a) Pt 4f y b) Sn 3d.

A partir de la deconvolución del espectro de XPS para el Pt 4f en todos los catalizadores analizados, se obtuvieron tres dobletes: i) el primero a bajas BE a los 71,6-72,0 eV para el Pt 4f_{7/2} y los valores correspondientes para el Pt 4f_{5/2} corridos hacia mayores BE unos 3,36 eV, asignado al Pt cerovalente; ii) el segundo doblete a los 73,1-73,5 eV para el Pt 4f_{7/2} y los valores correspondientes para el Pt 4f_{5/2} corridos hacia mayores BE unos 3,36 eV, asignado al Pt(II); iii) el tercero ubicado a altas BE de alrededor de 74,6-76,7 eV para el Pt 4f_{7/2} y los correspondientes valores para el Pt 4f_{5/2} corridos unos 3,36 eV hacia mayores BE, asignado a las especies de Pt(IV). Todos estos valores están listados en las Tablas 5.4 y 5.5. Cabe destacar que tanto sobre CV como sobre CN-P, el agregado de un segundo metal al Pt aumenta la reducibilidad del metal activo, efecto que es más pronunciado cuando el segundo metal es Sn.

A partir de los resultados de la Tabla 5.4 se puede observar que los porcentajes del Pt reducido para los catalizadores bimetálicos de PtFe en ambas series soportados sobre CN-P y CV resultan algo mayores que los valores correspondientes a los catalizadores monometálicos, a pesar de que no se verifique una modificación significativa a medida que aumenta la carga de Fe adicionada. En la Figura 5.2 se pueden observar las diferentes contribuciones tanto del Fe iónico como del Fe cerovalente para ambas series de PtFe. Los porcentajes correspondientes a dichas especies se muestran en la Tabla 5.4. Del análisis de esos resultados, se puede observar que el Fe presente en los catalizadores bimetálicos se presenta con distintos grados de oxidación dependiendo del soporte sobre el que esté depositado. Para los catalizadores de PtFe/CN-P, se verifica por los resultados de XPS que el Fe está presente sólo en estado iónico, excepto para el catalizador con el tratamiento térmico de nitrógeno, [PtFe(2,5%)/CN-P]-N₂, mientras que para los catalizadores de PtFe/CV, se encuentra que una fracción importante del Fe está presente en estado cerovalente. Cabe destacar que los valores de BE para el Fe cerovalente están en el rango de los 707,2-707,8 eV, siendo estos valores apenas más altos que los correspondientes al Fe metálico del nivel 2p_{3/2} el que se encuentra a los 706,8 eV [83]. Este corrimiento hacia mayores valores de BE podría atribuirse a la posible formación de aleaciones de PtFe sobre CV, tal como fue informado en la literatura [50,84].

Tabla 5.4. Resultados de XPS de la serie bimetálica de PtFe soportado sobre CN-P y CV.

Catalizador	Rel. atómica		Pt 4f _{7/2-5/2}			Fe 2p _{3/2}		
	Pt/C	Fe/Pt	BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%
Pt/CN-P	0,60	----	71,67	Pt ⁰	63,6	----	----	----
			73,06	Pt ⁺²	23,6			
			75,95	Pt ⁺⁴	12,8			
PtFe(0,35%)/CN-P	0,53	0,89	71,73	Pt ⁰	69,2	711,12	Fe ⁺³	100
			73,12	Pt ⁺²	19,0			
			75,09	Pt ⁺⁴	11,8			
PtFe(2,5%)/CN-P	0,57	0,76	71,83	Pt ⁰	68,2	710,54	Fe ⁺³	100
			73,47	Pt ⁺²	20,4			
			76,55	Pt ⁺⁴	11,4			
[PtFe(2,5%)/CN-P]-N ₂	0,34	0,75	71,87	Pt ⁰	69,1	707,37	Fe ⁰	59,7
			73,26	Pt ⁺²	17,5	709,35	Fe ⁺²	25,4
			75,80	Pt ⁺⁴	13,5	711,97	Fe ⁺³	14,9
Pt/VC	0,74	----	71,73	Pt ⁰	64,8	----	----	----
			73,22	Pt ⁺²	17,8			
			76,41	Pt ⁺⁴	17,5			
PtFe(0,35%)/CV	0,76	0,25	71,83	Pt ⁰	67,5	707,20	Fe ⁰	49,2
			73,56	Pt ⁺²	13,7	709,06	Fe ⁺²	27,0
			76,01	Pt ⁺⁴	18,9	711,14	Fe ⁺³	23,8
PtFe(2,5%)/CV	0,63	0,52	71,94	Pt ⁰	67,3	707,39	Fe ⁰	50,4
			73,22	Pt ⁺²	17,4	709,32	Fe ⁺²	32,5
			75,69	Pt ⁺⁴	15,3	711,47	Fe ⁺³	17,1
[PtFe(2,5%)/CV]-N ₂	0,50	0,48	71,89	Pt ⁰	67,0	707,34	Fe ⁰	53,4
			73,27	Pt ⁺²	17,7	709,27	Fe ⁺²	31,3
			76,62	Pt ⁺⁴	15,3	711,79	Fe ⁺³	15,3

Tabla 5.5. Resultados de XPS de la serie bimetálica de PtSn soportado sobre CN-P y CV.

Catalizador	Rel. atómica		Pt 4f _{7/2-5/2}			Sn 3d _{5/2}		
	Pt/C	Sn/Pt	BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%
Pt/CN-P	0,60	----	71,67	Pt ⁰	63,61	----	----	----
			73,06	Pt ⁺²	23,61			
			75,95	Pt ⁺⁴	12,77			
PtSn(0,5%)/CN-P	0,68	0,49	71,63	Pt ⁰	76,74	485,39	Sn ⁰	87,59
			73,42	Pt ⁺²	13,90	487,35	Sn ^{+2/+4}	12,41
			76,69	Pt ⁺⁴	9,35			
PtSn(1%)/CN-P	0,56	1,57	72,05	Pt ⁰	82,29	485,52	Sn ⁰	87,02
			73,44	Pt ⁺²	8,45	487,45	Sn ^{+2/+4}	12,98
			75,10	Pt ⁺⁴	9,27			
[PtSn(1%)/CN-P]-N ₂	0,37	1,66	71,82	Pt ⁰	82,31	485,62	Sn ⁰	89,50
			73,23	Pt ⁺²	10,56	487,85	Sn ^{+2/+4}	10,50
			74,64	Pt ⁺⁴	7,12			
Pt/VC	0,74	----	71,73	Pt ⁰	64,76	----	----	----
			73,22	Pt ⁺²	17,80			
			76,41	Pt ⁺⁴	17,45			
PtSn(1%)/CV	0,61	0,66	71,85	Pt ⁰	73,72	485,51	Sn ⁰	86,19
			73,29	Pt ⁺²	16,72	487,55	Sn ^{+2/+4}	13,81
			75,30	Pt ⁺⁴	9,48			
PtSn(3%)/CV	0,57	1,48	72,01	Pt ⁰	82,43	485,43	Sn ⁰	87,38
			73,45	Pt ⁺²	13,43	487,14	Sn ^{+2/+4}	12,62
			75,13	Pt ⁺⁴	4,15			
[PtSn(3%)/CV]-N ₂	0,48	1,39	72,02	Pt ⁰	83,11	485,46	Sn ⁰	87,93
			73,42	Pt ⁺²	13,33	487,25	Sn ^{+2/+4}	12,07
			74,91	Pt ⁺⁴	3,55			
Sn(3%)/CV	----	----	----	----	----	485,82	Sn ⁰	11,08
						488,36	Sn ^{+2/+4}	88,92

En cuanto a la relación atómica superficial de Pt/C, dicho valor puede ser tomado como una estimación de la cantidad de átomos de Pt superficiales. Para ambas series de PtFe se puede observar que este valor disminuye muy poco al aumentar el contenido de Fe sobre el catalizador, exceptuando aquellos catalizadores tratados con N₂ en los que la disminución de este valor es más significativa, lo que podría llegar a ser una consecuencia de la sinterización de las partículas metálicas provocada por el tratamiento térmico. Al analizar la relación atómica superficial de Fe/Pt en estas series, se puede observar que no existe un enriquecimiento superficial importante de Fe aún en las cargas más elevadas del mismo (el

cual involucra una relación molar del bulk de $\text{Fe/Pt} \gg 1$). Entonces, los resultados de las relaciones molares de Pt/C y Fe/Pt para los catalizadores de PtFe estarían indicando que se necesitaría una carga de Fe mucho mayor para lograr una modificación geométrica significativa (por dilución o por bloqueo) de la fase metálica de Pt . Además, se debe remarcar que la existencia de una fracción de Fe^0 en los catalizadores tratados con N_2 podría estar relacionada con un cambio en la composición química superficial del soporte CN-P durante el tratamiento con N_2 que podría producir una mejor interacción entre Pt-Fe .

Los datos de XPS para la serie de los catalizadores de PtSn (Tabla 5.5) resultan bastante diferentes a los obtenidos para PtFe . A partir de la deconvolución de los espectros correspondientes al $\text{Sn } 3d_{5/2}$ para todos los catalizadores bimetálicos se obtuvieron dos picos: uno a bajas energías de enlace, alrededor de 485,4-485,6 eV, y otro alrededor de 487,2-487,8 eV. El primer pico obtenido se puede asignar al Sn cerovalente, mientras que el segundo pico se puede atribuir a las especies oxidadas de $\text{Sn}^{+2/+4}$. Se debe tener en cuenta que de acuerdo a la literatura, el Sn^{+2} no puede ser discriminado del Sn^{+4} ya que sus energías de enlaces resultan muy similares [26,28,65]. A través del análisis de los valores de la Tabla 5.5, se puede observar que al adicionar Sn al Pt se produce un aumento en la reducibilidad del Pt para ambas series de PtSn (PtSn/CN-P y PtSn/CV). Además, el porcentaje del Pt reducido en estos casos se incrementa con el agregado de Sn al catalizador, alcanzando valores de hasta 82-83 %. Cabe destacar que el Pt al ser impregnado, puede pasar de Pt^{+4} en el precursor metálico a Pt^0 o Pt^{+2} en el catalizador final [2,3,26,72,73]. En este sentido, se debe mencionar que en el Capítulo 4 referido a catalizadores monometálicos, se informó acerca de la reducción del precursor de Pt^{+4} a Pt^{+2} sobre los nanotubos de carbón. Sobre el carbón Vulcan podría suceder lo mismo o también reducirse totalmente, ya que la superficie del mismo no ha sido modificada por ningún tratamiento ácido y este soporte podría contener sitios específicos en la estructura de los planos basales del carbón los que servirían para reducir el Pt^{+4} del precursor durante la etapa de impregnación [74,85]. En este sentido, la reacción redox que tendría lugar involucraría la oxidación del soporte carbonoso así como también la oxidación del Sn^{+2} proveniente del precursor metálico a Sn^{+4} [6,7,26]. Por lo tanto, una cierta cantidad de Pt podría ser reducido a Pt^0 o parcialmente reducido a Pt^{+2} durante la etapa de impregnación. Si la reducción del precursor metálico resulta de Pt^{+4} a Pt^{+2} , estas especies serían más fáciles de reducir a Pt^0 que las especies de Pt^{+4} bajo flujo de hidrógeno. De cualquier manera, esta fracción de Pt reducida parcial o totalmente como

consecuencia de la reacción redox del Sn podría contribuir al incremento del Pt metálico encontrado para estos catalizadores. Por otro lado, la reducción de las especies de Sn^{+4} al estado cerivalente bajo flujo de hidrógeno no resultaría tan fácil de producirse. Sin embargo, en los catalizadores de PtSn/CN-P y Pt/Sn/CV antes de la etapa de reducción se encontraron grandes cantidades de Sn^0 , desde 86 a 90 % para cargas de Sn de 0,5 a 3 %, respectivamente. Teniendo en cuenta que ambos soportes presentan una cierta cantidad de grupos ácidos débiles (ver resultados de TPD en el Capítulo 3), los que podrían no ser los más adecuados para el anclaje de especies iónicas [6,7], este efecto podría explicarse teniendo en cuenta que las especies de $\text{Sn}^{+2/+4}$ tendrían muy poca tendencia a depositarse sobre el soporte, manteniendo así la interacción metal-metal luego de la etapa de reducción. En este sentido, resultan muy importantes los resultados obtenidos a partir del análisis del catalizador de Sn (sin Pt) tratado con hidrógeno a la misma temperatura que los catalizadores de PtSn, en el que se puede observar una relación muy baja de $\text{Sn}^0/\text{Sn}^{\text{iónico}}$ de alrededor de 0,11. Además, se puede observar un corrimiento en las BE para el catalizador de Sn(3%)/CV hacia mayores valores con respecto a los valores de los catalizadores bimetalicos. Este corrimiento podría ser asignado a la presencia de especies cloradas de Sn sobre el soporte [86]. Teniendo en cuenta lo antes mencionado, se debe notar que las especies cloradas y las especies oxidadas podrían tener diferencias significativas en los potenciales de oxidación-reducción de los materiales grafíticos utilizados como soportes para preparar los catalizadores. Entonces, podría parecer evidente que una pequeña cantidad de Sn tendría la capacidad de formar especies oxidadas a partir de la reducción del Pt, contribuyendo al aumento del porcentaje de las especies de Pt^0 en los catalizadores bimetalicos de PtSn con respecto a los monometalicos respectivos. Por otro lado, las especies cloradas de Sn en presencia de Pt presentarían mayor facilidad a ser reducidas bajo flujo de H_2 . Por lo tanto, al considerar el elevado porcentaje de reducción del Sn se deberían tener en cuenta ambos factores, ya sea el del soporte como el del método de reducción utilizado. Además, la reducción del Sn en estos catalizadores daría lugar a la formación de especies aleadas de PtSn. En este sentido, el corrimiento de las BE de Pt hacia valores algo más elevados a los observados en los catalizadores monometalicos podría relacionarse a la formación de aleaciones. Acerca de este hecho, se encontraron en la literatura datos obtenidos a partir de espectroscopía fotoelectrónica de alta resolución sobre aleaciones de PtSn [87]. En estos resultados se muestra cómo el Sn induce un corrimiento en el espectro de Pt 4f hacia mayores BE comparando con los valores de BE obtenidos para el Pt no aleado.

Por otro lado, los valores de BE que se informan para el pico de Sn $3d_{5/2}$ correspondiente a aleaciones no soportados de PtSn estarían alrededor de 484,8 eV [88], lo que coincidiría con los resultados obtenidos en este estudio. Con respecto a las relaciones atómicas superficiales de Pt/C y Sn/Pt en estas series, se podría decir que la relación de Pt/C decrece a medida que aumenta el contenido de Sn, mientras que la relación de Sn/Pt se incrementa hasta valores algo mayores a 1 (ver Tabla. Este hecho estaría indicando que existe un cierto enriquecimiento de Sn en la superficie. Estos resultados también indicarían que el Sn podría modificar geoméricamente la fase metálica por efectos de dilución y/o bloqueo mediante la presencia de diferentes especies de Sn (iónico, reducido o aleado). Este efecto parecería tener mayor importancia para los catalizadores de PtSn /CN-P. De hecho, el mayor porcentaje de Pt reducido y los cambios más importantes en las relaciones superficiales Pt/C y Sn/Pt son alcanzados mediante diferentes cargas de Sn en ambos soportes, siendo la carga necesaria menor para el soporte CN-P que para el soporte CV.

5.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizaron medidas de TEM sobre catalizadores seleccionados de las dos series catalíticas a modo de corroborar los resultados sobre el efecto del tamaño de las partículas metálicas. En la Figura 5.4 se muestran las micrografías junto a sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partículas para los catalizadores seleccionados, a partir de los cuales se calculó el tamaño medio de partícula.

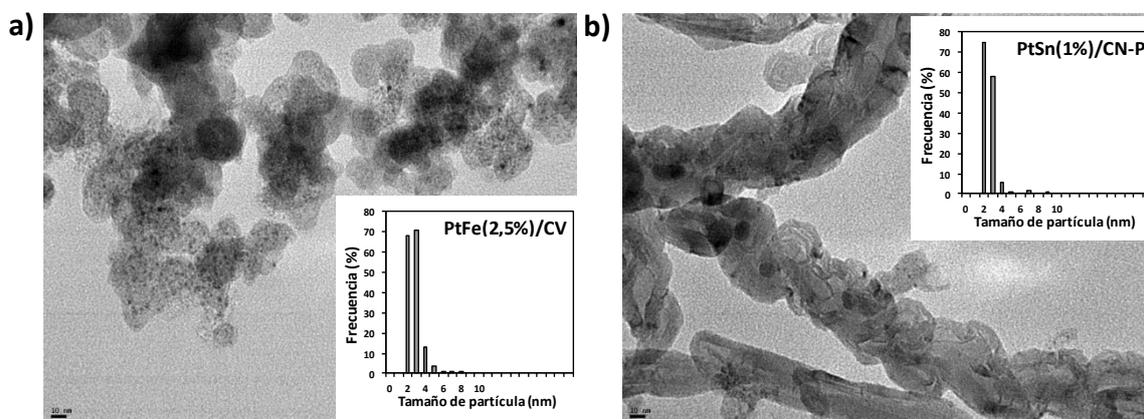


Figura 5.4. Imágenes de TEM y sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para los diferentes catalizadores: a) PtFe(2,5%)/CV, b) PtSn(1%)/CN-P.

Se puede observar a partir de estos resultados que los tamaños medios de las partículas de Pt para los catalizadores bimetálicos de PtFe(2,5%)/CV y PtSn(1%)/CN-P resultan muy similares entre sí (2,3 y 2,2 nm, respectivamente), presentando un valor muy similar al que presentaban los catalizadores monometálicos estudiados en el Capítulo 4.

Mediante el análisis de los histogramas se pueden observar distribuciones angostas y homogéneas. Además, el catalizador de PtFe muestra una frecuencia cercana al 70 % para partículas de tamaño entre 2 a 3 nm. Mientras que para el catalizador de PtSn se observa una frecuencia mayor al 70 % para partículas de 2 nm y una frecuencia menor al 60 % para partículas de 3 nm. Estos resultados estarían indicando una importante contribución de partículas pequeñas al área total de Pt en ambos catalizadores.

5.3.1.5. Discusión acerca de los resultados de caracterización para los catalizadores bimetálicos de PtFe y PtSn

A partir de los resultados de caracterización de la fase metálica se puede concluir que tanto el soporte como el segundo metal tienen un efecto muy importante en las características de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de citral. El segundo metal modifica la estructura de las partículas de Pt, pero pueden tener lugar diferentes efectos tales como dilución, bloqueo o formación de aleaciones, los que dependen del soporte (CN-P o CV) y del segundo metal que se utilice como promotor (Fe o Sn) para la preparación de los catalizadores.

Las actividades específicas de los catalizadores monometálicos en ambas reacciones sonda (CHD y CPH) resultan menores para el catalizador de Pt/CV con respecto a los valores del catalizador Pt/CN-P. Teniendo en cuenta que ambos catalizadores fueron preparados con la misma carga de Pt (5 %) y que la dispersión de Pt obtenida por quimisorción de H₂ resulta similar (29,8 % para Pt/CN-P y 27,2 % para Pt/CV), las diferencias halladas en las actividades iniciales para las reacciones sonda podrían deberse a un efecto del soporte debido a que la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos podría no ser la misma para ambos soportes. Por lo tanto, existiría menor impedimento estérico para los catalizadores soportados sobre CN-P.

Con respecto a los catalizadores de PtFe se podría decir que las fases bimetalicas son diferentes entre los dos soportes. En este sentido, los resultados de TPR muestran que el Pt y el Fe tendrían mejor interacción sobre el soporte CV, en tanto que por XPS se puede observar que en los catalizadores de PtFe/CV existe una fracción de Fe reducida. Además, los valores de $E_{a_{CH}}$ de la CHD indicarían que existe una mayor modificación electrónica en los catalizadores de PtFe/CV que en aquellos catalizadores de PtFe/CN-P. Todos estos resultados estarían indicando que existiría una cierta fracción de Fe formando fases aleadas con el Pt sobre el soporte CV, lo cual no parecería suceder sobre el soporte CN-P. Para estos aspectos, se deberían tener en consideración dos tipos de mecanismos de transferencia electrónica sobre estos materiales grafíticos, uno desde el soporte hacia el metal activo y el otro desde el promotor hacia el Pt. Entonces, como los nanotubos de carbón poseen una nanoestructura tridimensional particular con capas de grafeno que se desvían de la planaridad, podría producirse la transferencia de densidad electrónica desde el soporte hacia el Pt con mayor facilidad [43,44,47,48], así como también una buena estabilización de las partículas de Fe sobre el soporte [44,89,90]. Por otro lado, la deposición de las partículas metálicas sobre el carbón Vulcan tendría lugar preferentemente sobre los bordes o defectos de las estructuras de los planos basales del carbón donde comúnmente se ubican los grupos funcionales. En este sentido, los grupos funcionales podrían modificar la transferencia electrónica desde el soporte hacia el Pt, pero también podría suceder que las partículas de Fe iónico estén menos estabilizadas sobre el soporte. De esta manera, la transferencia electrónica desde el promotor hacia el Pt podría verse más favorecida sobre el carbón Vulcan con una alta probabilidad de formación de aleaciones, que sobre el CN-P. Con respecto a los catalizadores de PtSn soportados sobre CN-P y CV se pudo observar una modificación mucho más importante que para las series catalíticas de PtFe. En este sentido, se debe mencionar que existe un marcado incremento en los valores de $E_{a_{CH}}$ sumado a una mayor disminución en los valores de las velocidades iniciales de CHD e CPH en las series de PtSn con respecto a las series de PtFe. Estos resultados están relacionados con los encontrados por medio de experimentos de TPR y XPS. Los resultados de TPR muestran una mayor interacción entre Pt-Sn que la que puede observarse entre Pt-Fe. Los resultados de XPS muestran una fracción muy elevada de especies de Sn en estado cerovalente para ambas series sobre CN-P y CV. Por lo tanto, todos los resultados mencionados estarían indicando una fuerte modificación electrónica de la fase metálica con posible presencia de una fracción importante de especies aleadas de PtSn, las que podrían estar combinadas con

una pequeña fracción de especies de Sn iónicas y reducidas. Nuevamente, la influencia que tendría el soporte sobre las diferentes interacciones entre metal-metal y metal-soporte ayudaría a explicar estos resultados. Los materiales carbonosos poseen un carácter relativamente inerte lo que facilitaría la reducibilidad de los metales, evitando así las interacciones entre metal-soporte [1] y dando lugar a las interacciones metal-metal y a la formación de fases aleadas [3,5]. Sin embargo, la mayoría de los estudios de catalizadores bimetalicos sobre materiales carbonosos muestran que a pesar de que cierta fracción del promotor podría estar reducida, esta fracción nunca resulta mayor que la fracción iónica correspondiente [6,7,10,12,22,23,25-30]. Entonces, de acuerdo a los datos hallados en la bibliografía, estos resultados muestran que el grado de reducibilidad del segundo metal depende fuertemente del tipo de carbón y de la naturaleza del promotor utilizado para preparar los catalizadores bimetalicos. Así, el Fe presenta un comportamiento bastante típico en cuanto a la modificación de la fase metálica se refiere, introduciendo diferentes especies tanto sobre el soporte como sobre la fase metálica, mientras que el Sn presenta un comportamiento bastante diferente teniendo en cuenta la importante co-reducción del promotor con el Pt sobre estos materiales carbonosos. Se debe destacar que la interacción del Sn con el soporte es muy baja, hecho que podría explicarse considerando que los carbones poseen sitios de anclaje diferentes a los de los soportes oxídicos (tales como valencias insaturadas, sitios básicos del soporte y heteroátomos pertenecientes a distintos grupos funcionales presentes). Por otro lado, el mayor grado de estabilización que posee el Fe con respecto al Sn, tanto sobre CN-P como sobre CV, podría explicarse considerando que el Fe es un metal de transición del bloque d con propiedades electrónicas dador-aceptor muy diferentes a las correspondientes a un elemento del bloque s,p como es el Sn.

Otra diferencia importante acerca del rol del Fe y del Sn como promotores se puede observar a partir del rango de cargas estudiadas para cada uno (ver Tabla 5.1). Los resultados demuestran que se necesita una elevada relación molar de Fe/Pt ($\gg 1$) para modificar la fase metálica de Pt de manera significativa, lo que puede deberse a las interacciones entre promotor-soporte. Por otro lado, los resultados obtenidos para las series catalíticas de PtSn muestran que se necesita una muy baja cantidad de Sn (en una relación molar Sn/Pt $\ll 1$) para modificar de manera significativa la fase activa, siendo este efecto mucho más marcado para el soporte CN-P. Este hecho también demostraría que al utilizar Sn como promotor sobre los soportes en estudio, las interacciones entre metal-metal prevalecen.

5.3.2. Evaluación catalítica de catalizadores de PtFe y PtSn: Hidrogenación de citral

Todos los catalizadores que se mencionaron en las Tablas 5.6 y 5.7 fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de citral a una temperatura de 70 °C y a presión atmosférica en un equipo de reacción volumétrico discontinuo (ver esquema en el Capítulo 2). Cabe recordar que antes de llevar a cabo la reacción, los catalizadores fueron reducidos “in situ” en flujo de H₂ a una temperatura de 350 °C durante 3 h y luego fueron enfriados a la temperatura de reacción.

En el Capítulo 1 se mostró el esquema de reacción de la hidrogenación de citral. La molécula de citral posee tres grupos capaces de ser hidrogenados (un enlace C=C aislado, un enlace C=C conjugado con el grupo carbonilo y un enlace C=O), tal como fue mencionado en los capítulos anteriores. Por lo tanto, la hidrogenación no selectiva de citral resulta en la reducción de los dos grupos funcionales en paralelo con la consecuente formación del producto correspondiente totalmente hidrogenado (3,7-dimetiloctanol). Además, se podrían obtener los alcoholes insaturados (geraniol y nerol) y los aldehídos parcialmente insaturados (citronelal y 3,7-dimetil-2-octenal) como productos primarios de la monohidrogenación de citral. Luego, en una segunda etapa de hidrogenación se podrían formar 3,7-dimetil-2-octenol, citronelol y 3,7-dimetiloctenal. Cabe destacar que los aldehídos alifáticos como el citronelal y el dihidrocitronelal podrían llegar a reaccionar con un solvente tipo alcohol para dar lugar a la formación de acetales. Por otro lado, otras reacciones laterales como decarbonilación, isomerización, hidrogenólisis o ciclización del citronelal pueden conducir a la obtención de productos secundarios. Dichas reacciones laterales se pueden controlar seleccionando el precursor metálico, el soporte y el solvente adecuados [15,93]. En esta Tesis la hidrogenación de citral se llevó a cabo con 2-propanol como solvente para evitar dichas reacciones laterales [27].

Tabla 5.6. Tiempo de reacción para alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95% y las relaciones molares Fe/Pt correspondientes para las series catalíticas de PtFe. En todos los catalizadores la carga de Pt es del 5 %

Catalizador	Relación molar Fe/Pt	Tiempo de reacción (h)
Pt/CN-P	----	7,0
PtFe(0,35%)/CN-P	0,25	0,5
PtFe(1,5%)/CN-P	1,00	0,5
PtFe(1,8%)/CN-P	1,25	3,5
PtFe(2,5%)/CN-P	1,75	7,5
PtFe(3,55%)/CN-P	2,50	6,7 (85 %)*
[PtFe(2,5%)/CN-P]-N ₂	1,75	15,0 (73 %)*
Pt/CV	----	3,3
PtFe(0,35%)/CV	0,25	2,5
PtFe(1,5%)/CV	1,00	4,0
PtFe(2,5%)/CV	1,75	9,2 (77 %)*
PtFe(3,55%)/CV	2,50	9,5 (66 %)*
[PtFe(2,5%)/CV]-N ₂	1,75	11,0

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversiones menores al 95 %.

En la Figura 5.5 se muestran los resultados de la conversión de citral hacia todos los productos en función del tiempo de reacción para cada serie catalítica de PtFe y PtSn. Resulta importante mencionar que con el objetivo de mostrar en detalle el comportamiento catalítico de los catalizadores en el inicio de la reacción, se graficaron las actividades de los distintos catalizadores en función del tiempo de reacción hasta 5 h.

Tabla 5.7. Tiempo de reacción para alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95% y las relaciones molares Sn/Pt correspondientes para las series catalíticas de PtSn. En todos los catalizadores la carga de Pt es del 5 %

Catalizador	Relación molar Sn/Pt	Tiempo de reacción (h)
Pt/CN-P	----	7,0
PtSn(0,5%)/CN-P	0,16	0,5
PtSn(1%)/CN-P	0,33	3,0
PtSn(2%)/CN-P	0,66	----
PtSn(3%)/CN-P	1,00	10 (72 %)*
[PtSn(1%)/CN-P]-N ₂	0,33	7,0
Pt/CV	----	3,3
PtSn(1%)/CV	0,33	0,5
PtSn(2%)/CV	0,66	0,5
PtSn(3%)/CV	1,00	1,0
PtSn(4%)/CV	1,31	5
[PtSn(3%)/CV]-N ₂	1,00	0,2

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversiones menores al 95 %.

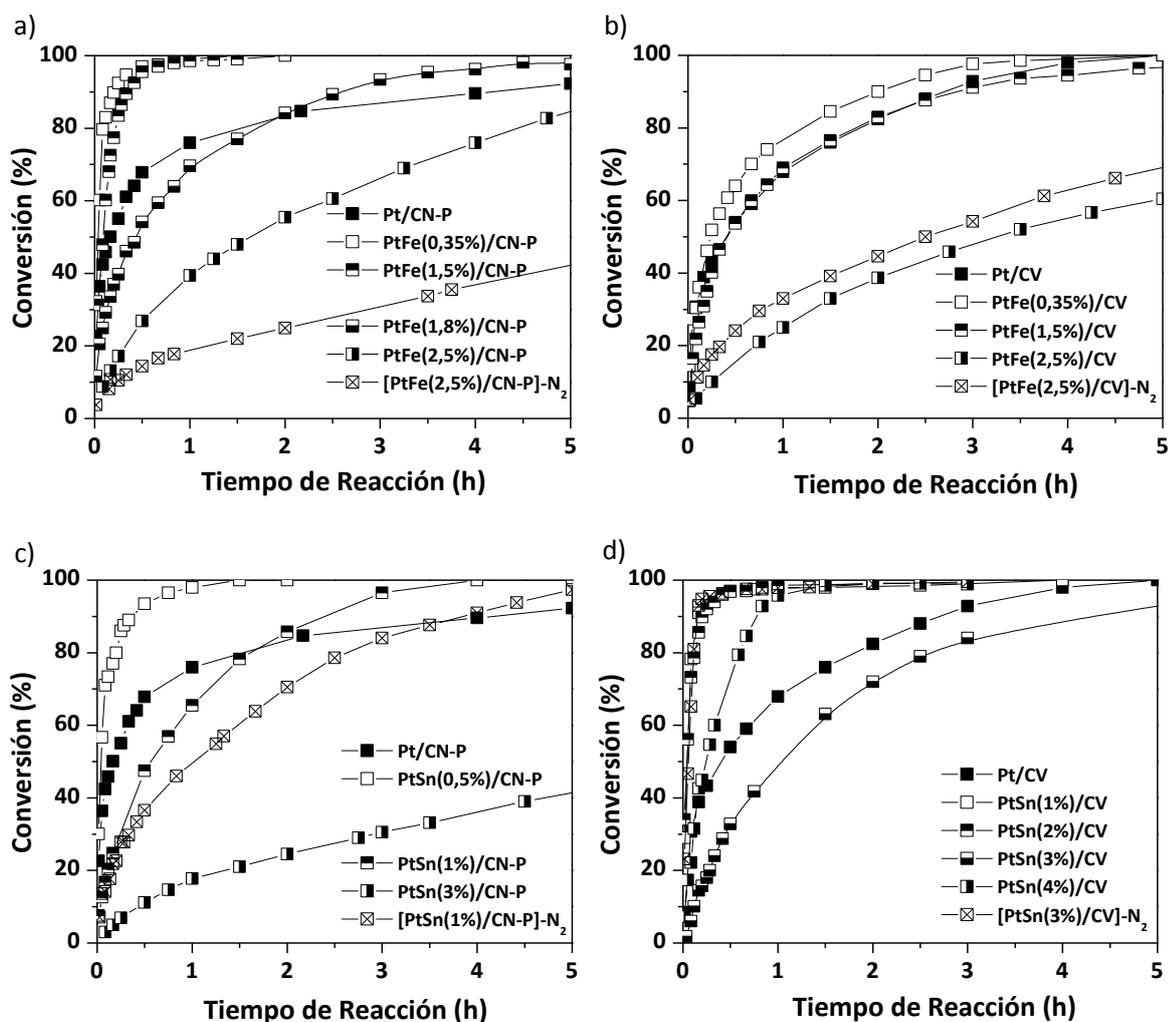


Figura 5.5. Conversión de citral en función del tiempo de reacción para las diferentes series bimetalicas catalíticas: a) PtFe/CN-P, b) PtFe/CV, c) PtSn/CN-P y d) PtSn/CV.

En la Figura 5.6 se presenta la actividad relativa en función del contenido de Fe o Sn para las series catalíticas correspondientes. En este sentido, se define la actividad relativa como la relación $\theta_{Pt} / \theta_{Pt-M}$, teniendo en cuenta que θ_{Pt} es el tiempo requerido por el catalizador monometálico y θ_{Pt-M} es el tiempo correspondiente para cada catalizador bimetalico para alcanzar una conversión de citral del 95 %.

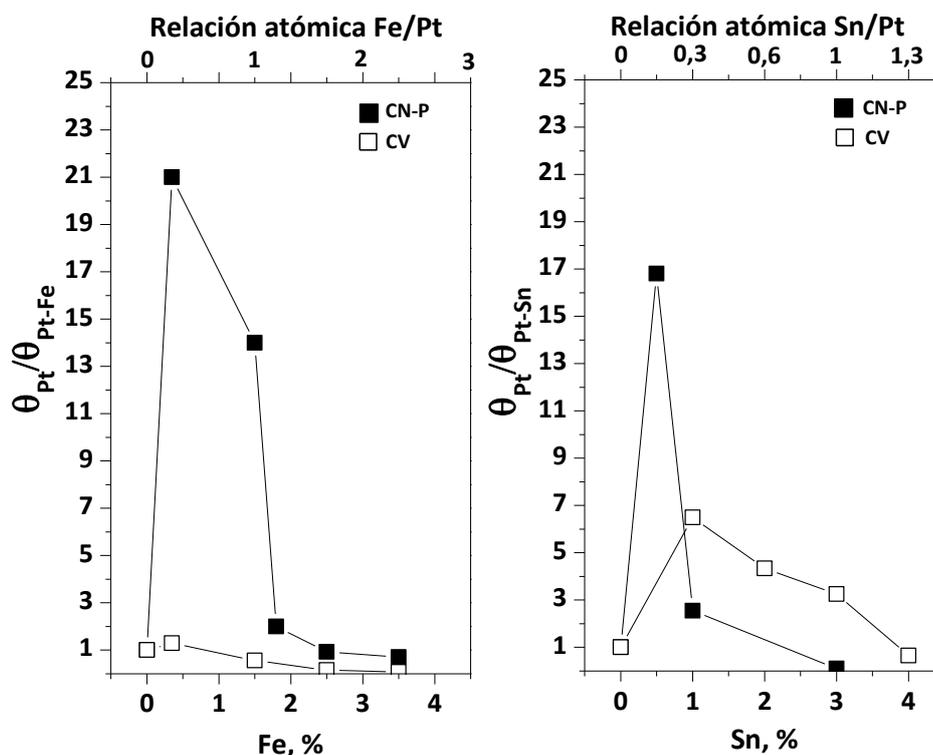


Figura 5.6. Actividad relativa ($\theta_{Pt} / \theta_{Pt-M}$) para la reacción de hidrogenación de citral en función del contenido de promotor M (Fe o Sn) para las series catalíticas soportadas sobre CN-P y CV.

Como puede observarse las actividades relativas de los catalizadores bimetalicos con la menor carga de Fe o Sn soportados tanto sobre CN-P como sobre CV en general resultan mayores que las actividades de los catalizadores monometalicos, logrando alcanzar un 95 % de conversión de citral hasta en 30 min para las cargas más bajas estudiadas sobre CN-P (0,35 y 1,5 % de Fe, 0,5% de Sn) y para la carga más baja de Sn sobre CV (0,5 % de Sn). En la Figura 5.5 puede observarse la misma tendencia. Para la serie de PtFe/CV se puede observar que sólo el catalizador de PtFe(0,35%)/CV presenta una actividad ligeramente mayor que el catalizador monometalico correspondiente (2,5 h y 3 h respectivamente). Así, en la Figura 5.6 puede observarse que la máxima actividad relativa en las series catalíticas de PtFe y PtSn sobre CN-P resultó más de 10 veces mayor que el valor correspondiente a los catalizadores monometalicos. Además, la tendencia general observada para estos catalizadores bimetalicos soportados tanto sobre CN-P como sobre CV, demuestra que a medida que se incrementa el contenido de promotor de Fe o Sn (por encima de aquella carga que produce el máximo en la actividad relativa) menor es la actividad del catalizador. Así, la actividad

relativa para los catalizadores bimetálicos con la mayor carga de promotor estudiada llega a ser hasta 10 veces menor que el valor del monometálico correspondiente, alcanzando valores de actividad catalítica de hasta 10 h sin llegar a alcanzar la conversión completa de citral en los catalizador con las mayores cargas de Fe sobre CV y de Sn sobre CN-P (PtFe(3,55%)/CV y PtSn(3%)/CN-P).

En primer lugar, los catalizadores de PtFe o PtSn sobre CV y tratados con N₂ (Figura 5.5) presentan igual o mayor actividad que sus pares sin tratamiento térmico, mientras que el efecto del tratamiento con N₂ en catalizadores de PtFe y PtSn sobre CN-P resulta totalmente opuesto llegando a disminuir la actividad a la mitad. Así, se logran valores de actividad catalítica de 12 min para el catalizador de [PtSn(3%)/CV]-N₂, mientras que para el catalizador de [PtFe(2,5%)/CV]-N₂ la actividad resulta en 11 h, en los que se logra una conversión del 95 % de citral. Para los catalizadores [PtFe(2,5%)/CN-P]-N₂ y [PtSn(1%)/CN-P]-N₂ la actividad catalítica va desde 7,5 a 15 h y desde 3 a 7 h, respectivamente. En este sentido, del análisis de los valores de las relaciones atómicas superficiales de Pt/C y M/Pt (M: Fe o Sn) hallados por XPS se podrían obtener conclusiones que ayudarían a explicar el comportamiento antes mencionado. Para los catalizadores soportados sobre CV, la relación Pt/C y M/Pt sufre una disminución poco significativa al aplicar el tratamiento de N₂. Para los catalizadores sobre el soporte CN-P, la relación Pt/C disminuye de manera importante para ambas series bimetálicas, mientras que las relaciones Fe/Pt o Sn/Pt permanecen prácticamente constantes luego de efectuar el tratamiento térmico con N₂. Estos cambios serían una evidencia de las modificaciones que sufren las fases bimetálicas debido al tratamiento térmico, el que genera una mayor cantidad de sitios de Pt expuestos sobre CV con respecto al CN-P. Este hecho ayudaría a explicar la elevada actividad catalítica global para estos catalizadores. En segundo lugar, se debe remarcar la diferencia presentada por las curvas de conversión entre Pt/CN-P y Pt/CV. La velocidad inicial de reacción del catalizador de Pt/CN-P resulta mayor que la obtenida para el Pt/CV (0,0090 y 0,0042 mol L⁻¹ min⁻¹, respectivamente), pero la actividad para Pt/CN-P presenta una meseta luego de 0,5 h de reacción, para luego disminuir significativamente para tiempos de reacción más elevados. Así, se logra una conversión de citral de 95 % para un tiempo de reacción de 7 h para el catalizador monometálico de Pt/CN-P, mientras que para el catalizador de Pt/CV la conversión se alcanza a las 3,3 h. Los diferentes comportamientos observados podrían ser atribuidos tanto a un efecto del soporte, debido a las distintas estructuras de los carbones, como a la presencia de grupos oxigenados ácidos superficiales que difieren entre los

soportes CN-P y CV. Además, estos grupos oxigenados junto al metal activo catalizarían de manera diferente las reacciones laterales, las que estarían en competencia con las reacciones de hidrogenación deseadas.

Con el objetivo de lograr un mayor entendimiento del desempeño catalítico de estas series, los resultados antes mencionados acerca de la actividad catalítica se deberán relacionar con los resultados de caracterización y la naturaleza de los distintos soportes. Por un lado, cuando se adiciona Fe o Sn a los catalizadores de Pt/CN-P y Pt/CV, una fracción de estos metales se ubica en las cercanías de los átomos de Pt y podrían promover selectivamente ciertas reacciones de hidrogenación [16,17], mientras que otra fracción podría interactuar con los grupos ácidos superficiales envenenando e inhibiendo las reacciones laterales indeseables. En este sentido, ambos efectos ayudarían a explicar el incremento en la actividad relativa para bajas cargas de promotor. También se debe tener en cuenta el hecho de que al aumentar el contenido de promotor, la dilución o bloqueo del Pt metálico aumenta, por lo que se esperaría que la actividad disminuya al aumentar la cantidad de promotor adicionada al Pt. Por otro lado, se deben tener en cuenta otros aspectos que sirvan para dilucidar las diferencias encontradas en lo que respecta a la actividad relativa para los catalizadores de PtFe y PtSn sobre CN-P y CV. Así, los cambios en la actividad relativa entre los catalizadores de PtFe soportados sobre CN-P o sobre CV se deberían atribuir al estado de oxidación que presente el Fe en estos catalizadores.

A partir de los resultados de XPS sobre el soporte CN-P, el Fe permanece en estado iónico. Esta fracción de Fe iónico en el caso del catalizador con la menor carga (PtFe(0,35 %)/CN-P) inhibe las reacciones laterales lo que se traduce en una mejora en la velocidad de hidrogenación global en comparación con los valores correspondientes al catalizador monometálico Pt/CN-P. En cambio, sobre el soporte CV, una fracción importante del Fe se presenta en estado cerovalente, inclusive para las cargas más bajas de Fe, lo que daría lugar a la probable formación de fases aleadas. En estos casos, según los resultados hallados mediante las reacciones sondas se podría decir que las aleaciones de PtFe tendrían cierta actividad catalítica, sin embargo esta actividad resultaría menor a la que posee el catalizador monometálico de Pt. Se han encontrado artículos en la bibliografía en los que se informa sobre la actividad que tendrían las aleaciones de PtFe, PtCo y PtNi en reacciones de hidrogenación [1,10,16,17,95-98]. Entonces el pequeño incremento en la actividad relativa para el catalizador de PtFe(0,35 %)/CV podría deberse a la presencia de una cierta fracción

de especies aleadas de PtFe, pero estas aleaciones no modificarían en forma significativa la actividad de la fase metálica, a pesar de que la inhibición de reacciones laterales no debe ser descartada. Con respecto a la actividad relativa de las series de PtSn tanto sobre CN-P como sobre CV, se puede observar una tendencia similar a medida que se aumenta el contenido de Sn en el catalizador bimetálico, encontrando un máximo en el valor de la actividad relativa a bajas cargas de Sn (ver Figura 5.6). Sin embargo, cabe destacar que el rango de cargas estudiadas es más acotado para los catalizadores de PtSn/CN-P que para PtSn/CV, obteniendo actividades mayores en ambos casos con respecto al catalizador monometálico correspondiente. Este hecho estaría indicando que sólo sería necesaria una muy pequeña cantidad de Sn (que se corresponde con una muy baja relación molar Sn/Pt) para lograr el efecto promotor en las reacciones de hidrogenación deseadas e inhibir las reacciones laterales indeseables, lo que podría deberse a grados de exposición de la fase metálica y requerimientos estéricos diferentes para ambos soportes.

Teniendo en cuenta lo antes mencionado acerca de que las variaciones en la actividad catalítica están relacionadas con el efecto promotor sobre ciertas reacciones de hidrogenación y con la inhibición de otras reacciones indeseables, se deben analizar los cambios en la selectividad para los distintos catalizadores. En la Figura 5.7 se muestran los valores de selectividad hacia los distintos productos de reacción medidos a tres niveles de conversión de citral (35 %, 65 % y 95 %) para todas las series catalíticas de PtFe y PtSn soportados sobre CN-P y CV. Además, a los fines de resaltar las selectividades hacia el producto deseado, en la Figura 5.8 se muestran los valores de selectividad hacia alcoholes insaturados (AI) correspondientes a todos los catalizadores bimetálicos de las series catalíticas estudiadas.

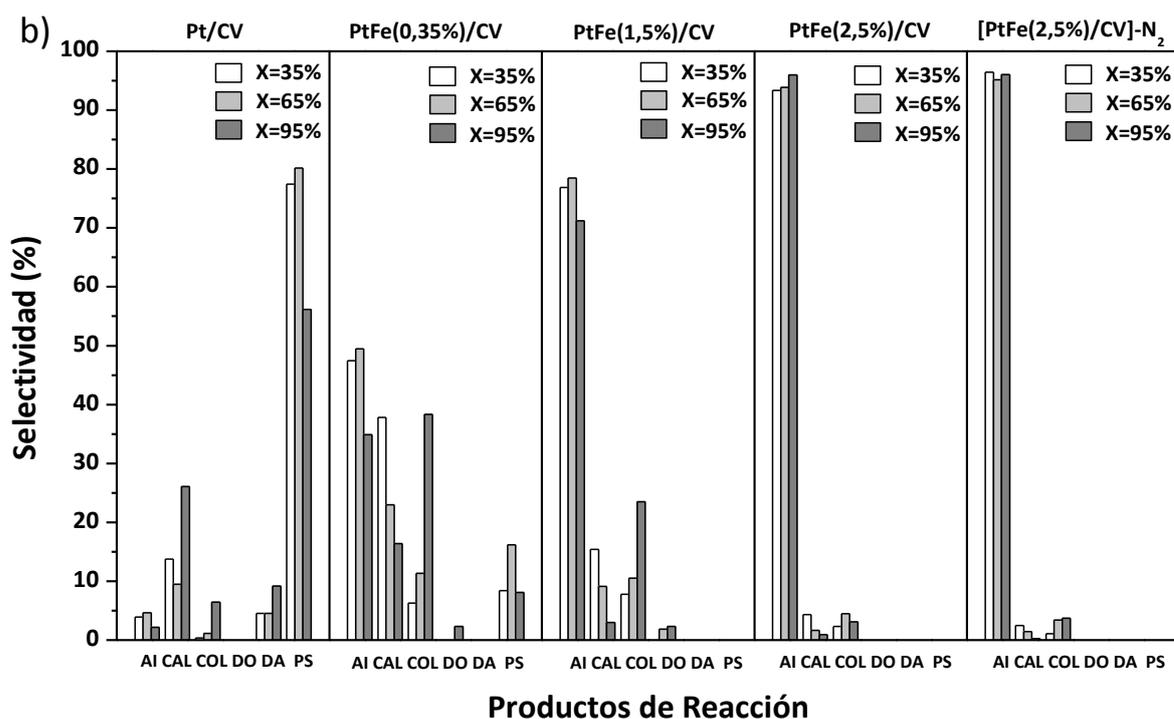
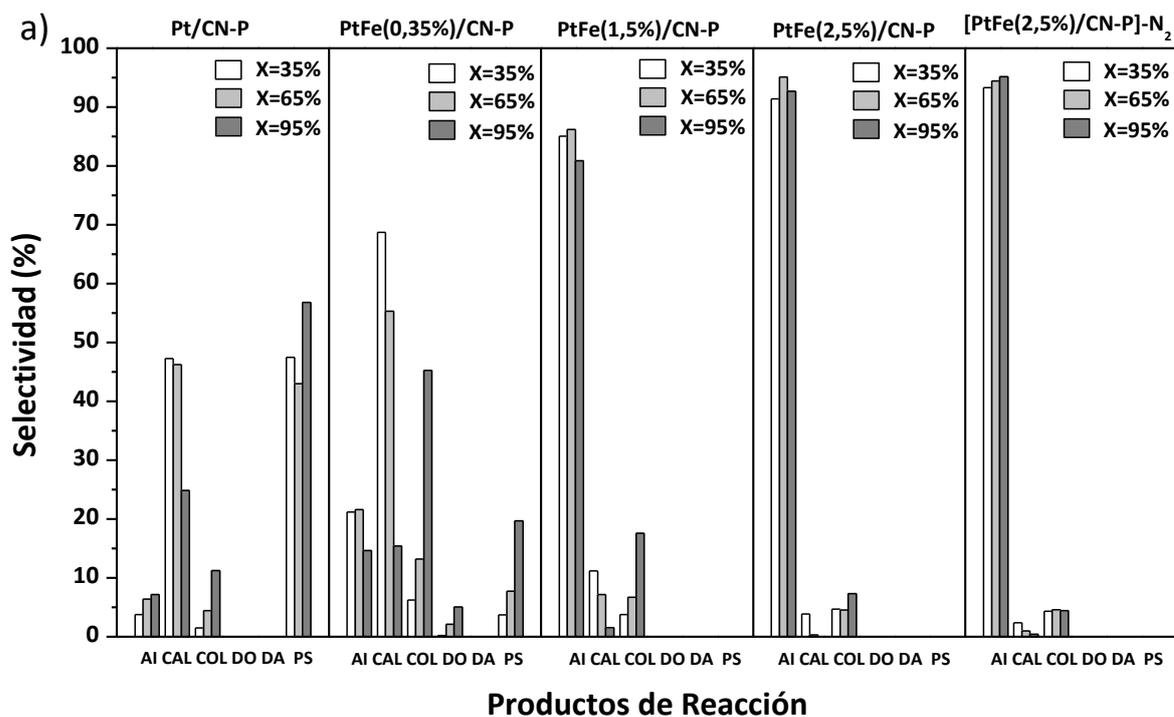


Figura 5.7. Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para las series catalíticas bimetalicas: a) serie catalítica de PtFe/CN-P, b) serie catalítica de PtFe/CV. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

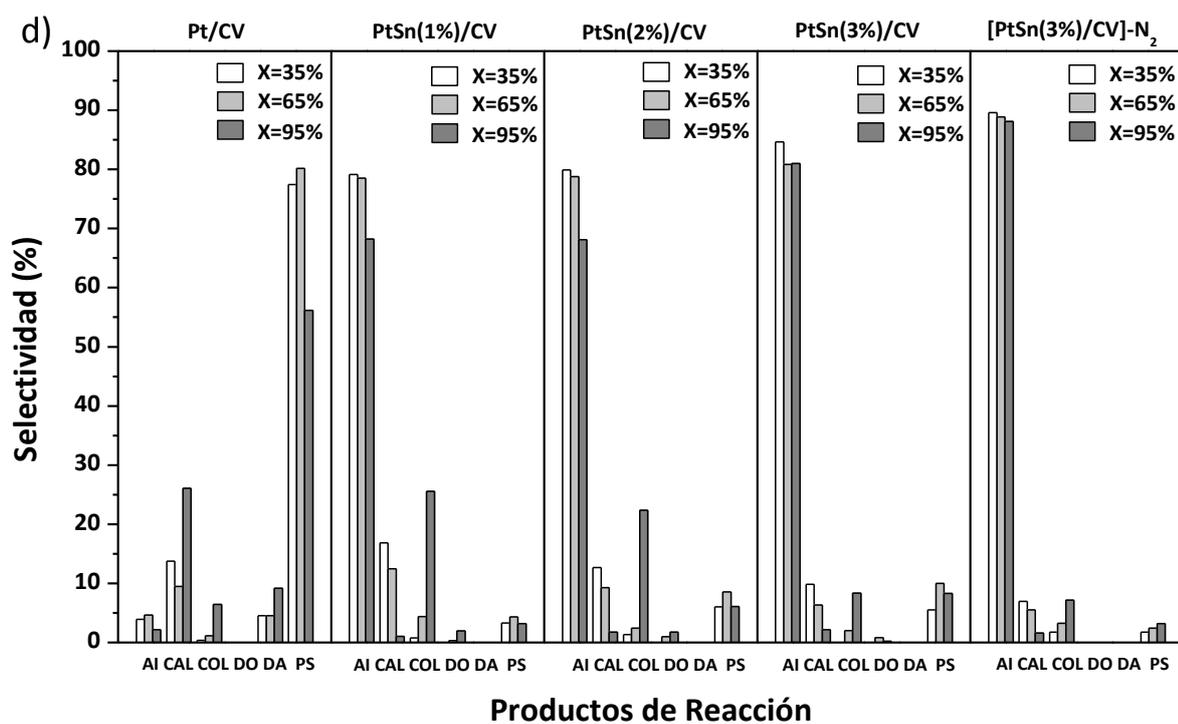
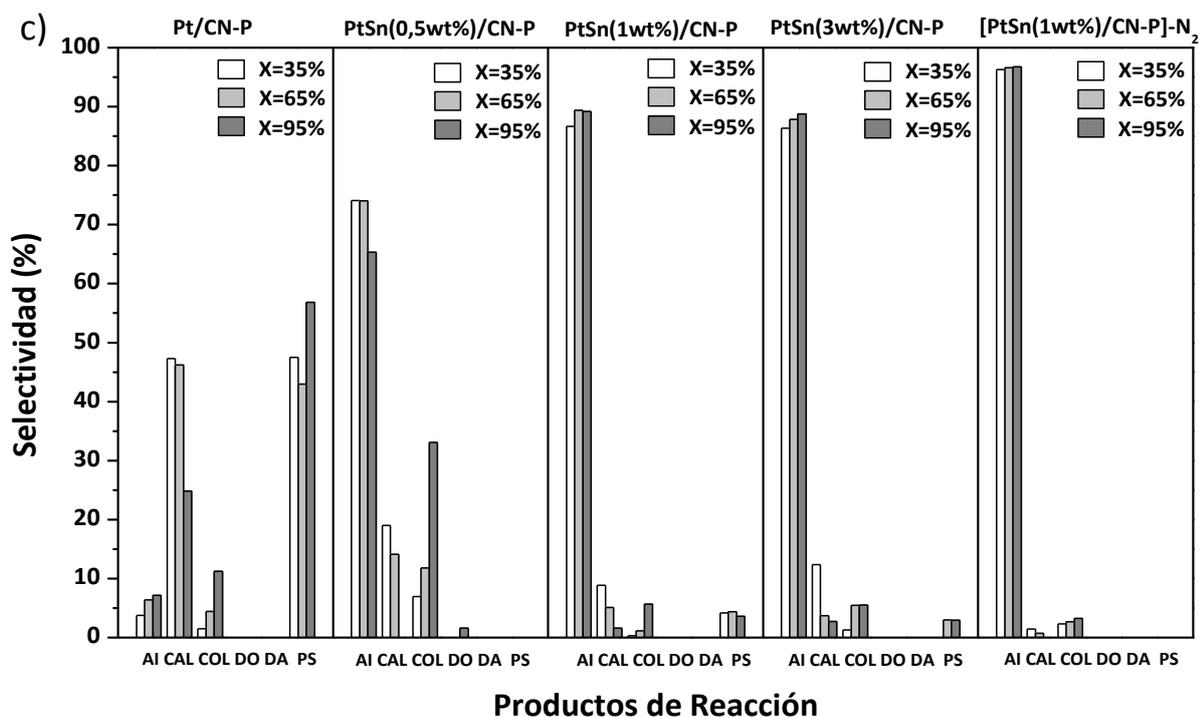


Figura 5.7. (continuación) Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para las series catalíticas bimetálicas: c) serie catalítica de PtSn/CN-P, d) serie catalítica de PtSn/CV. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

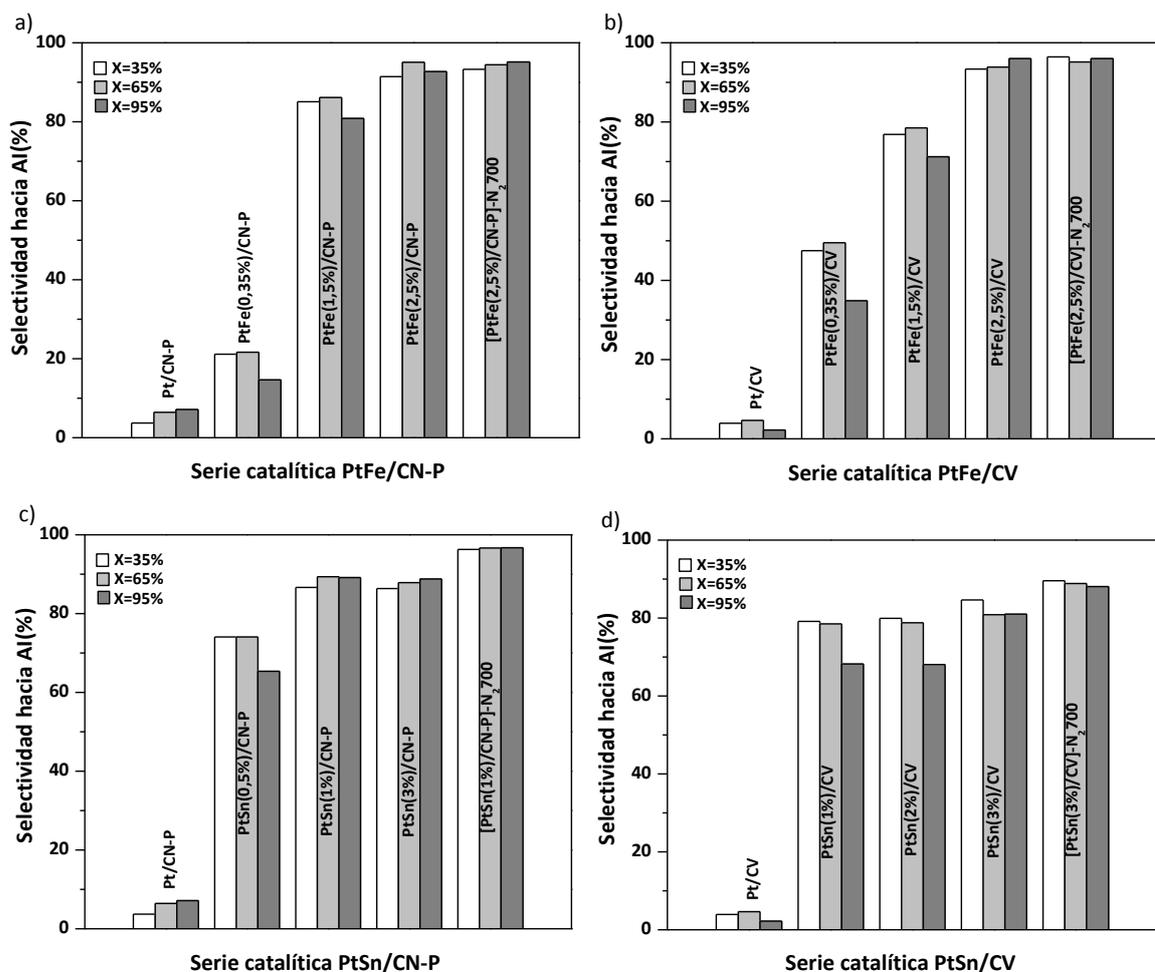


Figura 5.8. Selectividades hacia AI medidas a diferentes niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para las series catalíticas bimetálicas: a) serie catalítica PtFe/CN-P, b) serie catalítica PtFe/CV, c) serie catalítica de PtSn/CN-P, d) serie catalítica de PtSn/CV. AI: alcoholes insaturados.

A partir de estos resultados se puede observar que los catalizadores monometálicos sobre ambos soportes resultan ser poco selectivos hacia los productos deseados (AI). Además en estos catalizadores la selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace conjugado es baja debido probablemente a la formación de productos secundarios (PS). Asimismo, el catalizador Pt/CN-P resulta más selectivo hacia los productos de la mono y bi-hidrogenación que el catalizador Pt/CV, generándose rápidamente citronelal (CAL) al inicio de la reacción para luego transformarse en citronelol (COL). Este hecho ayudaría a explicar con mayor claridad las diferencias antes mencionadas acerca de los resultados de actividad para ambos catalizadores monometálicos. Teniendo en cuenta lo observado en los experimentos de TPD en el Capítulo 3, se puede decir que el soporte CN-P presenta grupos

oxigenados diferentes a los encontrados en el soporte CV, los cuales catalizarían reacciones laterales diferentes. Además, a pesar de que los valores de dispersión de Pt en los catalizadores monometálicos resultan similares entre sí (29,8 % y 27,2 %, para Pt/CN-P y Pt/CV, respectivamente), se verifica la existencia de diferentes accesibilidades hacia los sitios activos lo que podría deberse a efectos estéricos propios de cada soporte.

Del mismo modo, en las Figuras 5.7 y 5.8 se puede observar que los catalizadores bimetálicos sobre ambos soportes presentan selectividades hacia Al significativamente más elevadas que las obtenidas para los catalizadores monometálicos, tal como se espera al aplicar un segundo metal que actúe como promotor [33,34,36]. Para los catalizadores bimetálicos de PtFe sobre CN-P y sobre CV, se puede observar que a medida que aumenta el contenido de Fe agregado al Pt, también aumenta la selectividad hacia Al, mientras que la selectividad hacia las reacciones laterales decrece de forma abrupta, inclusive para la menor carga de Fe aplicada, y se vuelve despreciable para las cargas más elevadas. Además se debe mencionar que las selectividades hacia CAL y COL también se incrementan para la menor carga de Fe con respecto al catalizador monometálico correspondiente a cada soporte, pero para las demás cargas se observa la tendencia de que a mayores contenidos de Fe, menores resultan dichas selectividades. Así, se logra alcanzar una selectividad a Al del 93 % para el catalizador de PtFe(2,5%)/CN-P (para una conversión de 95 % de citral en un tiempo de reacción de 7,5 h), mientras que para el catalizador de PtFe(2,5%)/CV la selectividad a Al llega a ser de 96 % (pero para una conversión de 77 % de citral en un tiempo de reacción de 9,2 h).

Con el objetivo de aclarar estos resultados, vale la pena mencionar tres aspectos importantes. En primer lugar, las especies iónicas de Fe envenenan los sitios ácidos del soporte [44,91], con lo cual las reacciones laterales quedarían inhibidas, lo que contribuye al incremento en la selectividad hacia Al en ambas series catalíticas (PtFe/CN-P y PtFe/CV). Por lo tanto, se debe pensar que una cierta fracción de la carga total adicionada de Fe se utiliza para eliminar estas reacciones indeseables. Los otros dos aspectos están relacionados con el rol del Fe como promotor. Cabe destacar que el Fe iónico no sólo puede enlazarse al enlace carbonilo y activarlo, sino que también puede formar complejos con el doble enlace promocionando su hidrogenación [17,18]. Sin embargo, la competencia entre los grupos C=O y C=C por un mismo sitio en los catalizadores de PtFe podría llegar a eliminarse favoreciendo

la hidrogenación del carbonilo dependiendo de factores estéricos inherentes al soporte o al medio de reacción.

Por otro lado, cabe la posibilidad de que el Fe logre formar fases aleadas con el Pt, en este sentido se ha encontrado información de que el Fe en estas fases aleadas tendría carga ligeramente positiva. Este hecho conduce a pensar que el Fe junto al Pt estarían formando sitios bimetalicos polares capaces de interaccionar con el grupo carbonilo que se busca hidrogenar [17,18]. Entonces, para los catalizadores de PtFe(0,35%)/CN-P y PtFe(0,35%)/CV, una pequeña concentración de Fe iónico modificaría la fase metálica lo suficiente como para hidrogenar los grupos C=C y C=O. Además, la presencia adicional de la fase aleada de PtFe en el catalizador PtFe(0,35 %)/CV sería capaz de promocionar significativamente el enlace C=O, contribuyendo así a un aumento en la selectividad hacia Al. Respecto a las demás cargas de Fe estudiadas, se puede mencionar que al aumentar la cantidad de Fe adicionada al Pt sobre ambos soportes, sólo se observa un incremento en la selectividad hacia Al, mientras que la hidrogenación de CAL decrece abruptamente. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta que la estructura o el modo de adsorción puede llegar a modificarse con la variación de la densidad de las moléculas que compiten por los mismos sitios. En este sentido, la adsorción de citral a través del enlace C=C requeriría un espacio mayor (generando el bloqueo de otros sitios contiguos), es decir una determinada estructura para los sitios de adsorción, y mayor cantidad de átomos H accesibles sobre la superficie metálica en comparación con la adsorción de citral a través del enlace C=O.

Estos efectos ayudarían a explicar además el hecho de que la selectividad hacia Al para los catalizadores con altas cargas de Fe no disminuya significativamente a medida que avanza la reacción (como se observó para la menor carga de Fe luego del 65 % de conversión de citral), debido a que los alcoholes insaturados se tornarían más difíciles de hidrogenar en estas fases bimetalicas.

Al tratarse de las series bimetalicas de PtSn se deben considerar otros efectos para lograr explicar los resultados de selectividad obtenidos. Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran que la selectividad hacia Al se ve modificada de manera importante con la adición de bajas cargas de Sn al Pt, esto sucede para los catalizadores de PtSn sobre ambos soportes. Así, la selectividad alcanza valores de 70-80 % para la menor carga de Sn a una conversión de citral del 65 %. Además, la selectividad hacia Al se incrementa desde 70 % para el catalizador de

PtSn(0,5 %)/CN-P hasta un 90 % para el catalizador de PtSn(1 %)/CN-P, manteniéndose prácticamente sin modificaciones con el transcurso de la reacción para toda la serie sobre CN-P. En el caso de los catalizadores de PtSn/CV, se verifica la tendencia de que al aumentar la carga de Sn la selectividad hacia Al se incrementa también, pero en forma menos significativa, por lo que la selectividad a Al va desde 70 % para el catalizador de PtSn(1%)/CV hasta 80 % para el catalizador de PtSn(3%)/CV (alcanzando una conversión del 95 % de citral en 30 min y 1 h, respectivamente). Por lo tanto, resulta importante mencionar que para las mayores cargas de Sn se puede observar una mejoría en la selectividad hacia Al para una conversión del 95 % de citral.

Todos estos resultados estarían indicando que el Sn tendría un efecto promotor mucho más marcado que el Fe, aún con menores cargas de promotor. Se han encontrado en la literatura datos acerca de este hecho, confirmando que el Sn genera un efecto promotor mucho más fuerte que el Fe sobre la selectividad hacia Al en reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados [17]. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta que el Sn es un elemento del bloque s,p por lo que se mantiene mayormente en estado iónico durante la etapa de preparación del catalizador y no se enlaza al grupo oleofínico. Sin embargo, los resultados hallados en este estudio para el Sn difieren de lo que normalmente se encuentra en la literatura, debido a que se verifica la posibilidad de formación de diferentes fases bimetálicas. Así, los resultados de XPS muestran que prácticamente todo el Sn estaría reducido al estado metálico para todas las cargas estudiadas. Por lo tanto, una consecuencia directa de este hecho sería que la pequeña fracción de Sn iónico presente (entre 10-12 % dependiendo de la carga de Sn) debería tener dos roles para lograr tal aumento en la selectividad hacia Al. De acuerdo a la literatura consultada, uno de los roles debería ser el de envenenar los sitios ácidos del soporte inhibiendo así las reacciones laterales, y el otro rol debería ser el de activar el grupo carbonilo actuando como promotor [28,29]. En este sentido, las hipótesis que se pudieran hacer, soportadas por resultados experimentales, muestran que la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O frente a la hidrogenación del enlace C=C en un aldehído α,β -insaturado queda determinada por el grado de activación del grupo C=O. El grado de activación dependerá de la promoción del catalizador metálico mediante un compuesto iónico que contenga un sitio catiónico (de carga positiva) con la capacidad de actuar como un sitio ácido de Lewis [12,17]. Sin embargo, a pesar de que la activación del grupo C=O resulta ser dependiente de la carga del promotor, estos

fundamentos no son suficientes para explicar en forma completa los resultados aquí presentados. Por lo tanto, se deben proponer otros fundamentos para lograr entender con claridad la mejora importante que se ve en la selectividad hacia Al al utilizar catalizadores de PtSn en la hidrogenación de citral.

Teniendo en cuenta que la interacción entre Pt-Sn en el catalizador final sería la causa de los valores tan elevados en la selectividad hacia Al, se debe estudiar en detalle la posible presencia de fases aleadas. A partir de los resultados de caracterización, se pudo verificar que existe una fracción importante de especies aleadas de PtSn que se encuentran modificando la fase metálica (alrededor del 90 % del Sn). Sin embargo, cierta fracción de Sn reducido también podría estar presente en las cercanías del Pt. En ambos casos, Sn⁰ o PtSn aleado, el Sn estaría generando un efecto de dilución del Pt, lo cual sumado a la presencia de especies oxidadas podrían ser las causas de la polarización selectiva que sufre el grupo carbonilo para ser hidrogenado. Sin embargo, la cantidad de especies iónicas presentes en todos los catalizadores resulta ser muy baja, por ejemplo para el catalizador de PtSn(0,5%)/CN-P la cantidad de especies iónicas de Sn representa un 0,05% de carga o lo que es lo mismo una relación molar de Sn^{iónico}/Pt de 0,015. Según la bibliografía consultada, la dilución de una fase activa por medio de un metal no activo no debería tener influencia en la selectividad o si la tuviera sería poco significativa [16-18]. Por lo tanto, este efecto de dilución de la fase bimetálica no alcanzaría para explicar completamente los resultados de hidrogenación. Por otro lado, con respecto a la presencia de Sn metálico se debe mencionar que el Sn⁰ resulta catalíticamente inactivo para hidrogenar dobles enlaces por sí mismo, pero en la literatura tampoco se encuentran conclusiones claras acerca del papel de las fases aleadas en la hidrogenación [6,7,12,22,29,30,64,88,99]. A pesar de que se han encontrado resultados bibliográficos informando que las aleaciones de PtSn en ciertos sistemas catalíticos han mejorado los resultados de selectividad hacia Al para la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados [29,30], el origen de este efecto no ha sido aclarado totalmente y existen varias hipótesis al respecto, las más comunes involucran al Sn actuando como un inerte. Cabe destacar que en la literatura se refieren a las fases aleadas presentes en menor proporción con respecto a las especies oxidadas, por lo que se supone que la causa principal de que el grupo C=O este polarizado está dada por la presencia de especies oxidadas en la superficie catalítica. En el presente estudio, se propone que las especies aleadas de PtSn resultarían activas y mayormente responsables del incremento de los

valores de selectividad hacia Al en la reacción de hidrogenación del grupo carbonilo en los catalizadores de PtSn/CN-P y PtSn/CV.

Con respecto al mecanismo de promoción de las aleaciones de PtSn resulta importante mencionar los estudios realizados por Delbecq y Sautet [64]. Estos autores estudiaron la adsorción de aldehídos α,β -insaturados por medio del cálculo funcional de la densidad ("density functional calculation", DFT) sobre aleaciones bien definidas de PtSn y superficies de Pt(111). A partir de sus trabajos se pudieron encontrar dos conclusiones muy importantes. En primer lugar, por medio de las caracterizaciones llevadas a cabo sobre las aleaciones de PtSn se pudo observar que existe una transferencia de cargas desde el Sn hacia el Pt que concuerda con las electronegatividades de los átomos (2,2 para el Pt y 1,8 para el Sn, según la escala de Pauling). Esta transferencia induce cierta polaridad sobre la aleación, conduciendo a átomos de Sn positivamente cargados los que serían capaces de actuar como sitios ácidos de Lewis. En segundo lugar, se pudo observar para las estructuras de adsorción más estables de los aldehídos α,β -insaturados, que las energías de adsorción resultan menores en las mismas con respecto a la del Pt. Además, se pudo ver que sobre las aleaciones mejora notablemente la estabilidad relativa de las estructuras de adsorción lo que conduce a la hidrogenación del grupo carbonilo. Asimismo, la hidrogenación subsiguiente del alcohol insaturado una vez formado no se lleva a cabo sobre la aleación como sucede sobre el Pt, probablemente debido a que los Al formados se adsorben de manera vertical y la activación del enlace C=C no tiene lugar. Entonces, a pesar de que estos experimentos encontrados en la literatura fueron llevados a cabo con catalizadores no soportados, todas estas observaciones pueden servir para explicar los resultados encontrados en esta Tesis. Por lo tanto, se deben considerar que los sitios bimetálicos polares generados a partir de las especies aleadas podrían estar reemplazando a las especies de Sn oxidadas en su función como promotor. En la Figura 5.9 se presenta un esquema de los modelos propuestos para los catalizadores de PtSn y de PtFe.

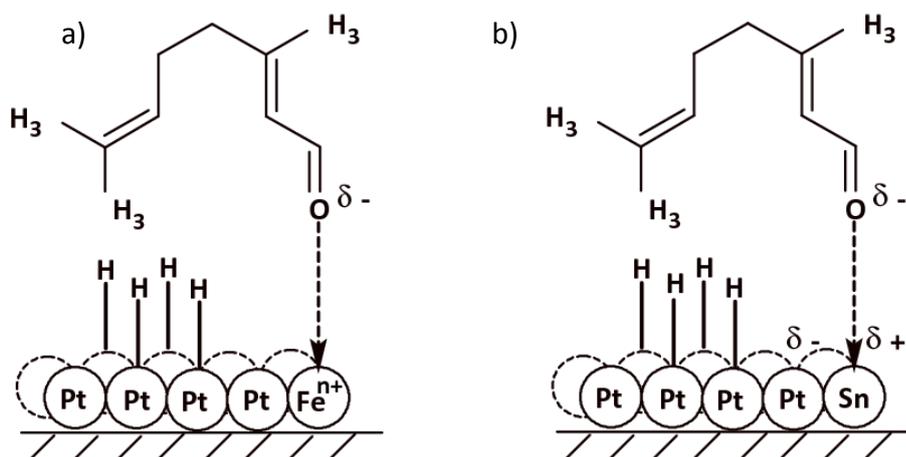


Figura 5.9. Esquemas de los modelos propuestos para la hidrogenación del grupo C=O en: a) catalizadores de PtFe y b) catalizadores de PtSn.

Finalmente, de los resultados que se muestran en la Figura 5.7 se pueden observar los valores de selectividad para los catalizadores bimetálicos tratados con nitrógeno a alta temperatura. Cabe destacar que para los catalizadores de PtFe tanto sobre CN-P como sobre CV no se verifican grandes cambios en los valores de selectividad con respecto a sus homólogos sin tratamiento de N_2 , mientras que los catalizadores bimetálicos de PtSn presentan un gran incremento en los valores de selectividad hacia Al, siendo más marcada esta tendencia en catalizadores de PtSn/CN-P. Así, se alcanzan valores de 97 % de selectividad a Al para el catalizador de [PtSn(1%)/CN-P]- N_2 (con una conversión del 95 % de citral en 7 h de tiempo de reacción). Para comprender mejor estos resultados se debe tener en cuenta que el Fe estaría mejor anclado al soporte que el Sn, tal como fue antes mencionado. Entonces, en estos casos, la sinterización durante el tratamiento térmico se vería obstaculizada por la presencia de Fe sobre el soporte, el cual no permite la desorción de grupos funcionales [74]. En cambio para el Sn, la sinterización tendría lugar con mayor facilidad, sobre todo en los soportes con ciertos grupos oxigenados superficiales capaces de ser desorbidos a alta temperatura, este hecho ayudaría a explicar el mayor grado de sinterización obtenido sobre CN-P con respecto a CV. En este sentido, se debe resaltar el desempeño catalítico del catalizador de [PtSn(1 %)/CN-P]- N_2 . En este catalizador se puede observar una solución de compromiso entre el tamaño de las partículas, la interacción de las partículas con el soporte y la cantidad del promotor de Sn.

Resumiendo, el desempeño catalítico en la hidrogenación de citral puede ser correlacionado con las características de la fase metálica: presencia de diferentes especies promotoras, la reducibilidad del Pt y del promotor, y los distintos grados de interacción que estos metales posean sobre las superficies de los diferentes soportes. En este sentido, el efecto del material carbonoso que se utilice como soporte en la preparación de los catalizadores bimetalicos tendría un rol fundamental en la formación de distintas fases Pt-M (M: Fe o Sn) adecuadas para llevar a cabo la hidrogenación selectiva. De acuerdo a lo hallado en la literatura, los carbones activados con elevadas superficies específicas se han utilizado ampliamente para preparar catalizadores bimetalicos para reacciones de hidrogenación selectiva. Sin embargo, ninguno de estos trabajos informa sobre selectividades hacia Al tan elevados (97 %) como las halladas durante este trabajo de Tesis. Se utilizaron dos tipos diferentes de carbones para preparar los catalizadores: los nanotubos de carbón (con propiedades fisicoquímicas adecuadas para la investigación en hidrogenación) y el carbón Vulcan (el cual no es un soporte convencional para este tipo de catalizadores). Es por esto que este estudio conforma una investigación innovadora e importante en el área sobre preparación y caracterización de catalizadores de PtFe y PtSn sobre dos tipos de carbones grafíticos, alcanzando en algunos casos valores de selectividad hacia geraniol y nerol cercanos al 100% en la reacción de hidrogenación de citral.

5.3.3. Conclusiones acerca de los catalizadores bimetalicos de PtFe y PtSn

En esta primera parte de este capítulo se ha investigado exhaustivamente el efecto de los promotores Fe y Sn y la influencia de los distintos soportes sobre el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de citral. De los resultados obtenidos se pueden concluir aspectos muy importantes que se detallan a continuación.

La adición de un segundo metal tiene un rol muy importante en la preparación de catalizadores para la hidrogenación selectiva. El segundo metal modifica de diferentes maneras la estructura de las partículas de Pt dependiendo del soporte (CN-P o CV), así como también del promotor agregado al Pt (Fe o Sn) para la obtención de los catalizadores.

Para los catalizadores de PtFe sobre ambos soportes, prevalecen sobre la superficie bimetalica las especies iónicas de Fe generando un efecto geométrico mayormente sobre la fase metálica activa. Para ambas series bimetalicas, PtFe/CN-P y PtFe/CV, resulta necesario adicionar cantidades de Fe que cumplan con una relación molar de $Fe/Pt > 1$ para lograr obtener una modificación significativa de la fase metálica. A partir de la correlación de las características de estos catalizadores bimetalicos y su desempeño catalítico en la hidrogenación selectiva de citral, se puede decir que la tendencia encontrada es la siguiente: a mayor grado de modificación de la fase metálica, mayor resulta la selectividad hacia Al obtenida. La mayor selectividad hacia Al obtenida (93-96 % para estas series de PtFe) se logró con la carga de Fe de 2,5 %. En estos catalizadores, una fracción mayoritaria de especies iónicas y los efectos de dilución debidos al promotor, ayudarían a explicar los cambios en la selectividad en los catalizadores bimetalicos al comparar valores con los del correspondiente catalizador monometálico. Sin embargo, la actividad registrada para los catalizadores de PtFe/CV fue menor con respecto a los catalizadores de PtFe/CN-P. Un comportamiento opuesto se observó luego de efectuar los tratamientos térmicos con nitrógeno sobre las mejores cargas determinadas por su desempeño catalítico (2,5 % sobre ambos soportes en este caso), por lo que se podría pensar que el soporte tiene un rol importante.

Para los catalizadores de PtSn sobre ambos soportes, prevalecen sobre la superficie bimetalica las especies reducidas de Sn generando un efecto electrónico importante sobre la fase metálica activa. Para la serie bimetalica PtSn/CN-P resulta suficiente adicionar pequeñas cantidades de Sn que cumplan con una relación molar de $Sn/Pt < 1$ para poder obtener una modificación significativa de la fase metálica, mientras que para la serie bimetalica de PtSn/CV las cantidades a adicionar resultan mayores a fin de obtener un buen desempeño catalítico, siendo la mejor relación molar de $Sn/Pt = 1$. Los resultados obtenidos con estas fases bimetalicas en la hidrogenación de citral resultaron notables. Los valores de selectividad hacia Al más importante están cercanos a 80 % para el catalizador de PtSn(3 %)/CV y 90 % para el catalizador de PtSn(1 %)/CN-P. Para ambas series de PtSn, una fracción mayoritaria de especies aleadas de PtSn capaces de activar al grupo carbonilo y los efectos de dilución debidos al promotor, ayudarían a explicar los cambios en la selectividad en los catalizadores bimetalicos al comparar valores con los del correspondiente catalizador monometálico. Para el catalizador de [PtSn(1 %)/CN-P]-N₂, se verifica un incremento

importante en la selectividad hacia Al, alcanzado valores tan elevados como un 97 % a una conversión de citral del 95 % y manteniendo una buena actividad con respecto a su homólogo sin tratamiento térmico. Este hecho estaría relacionado con la formación de fases bimetalicas más apropiadas luego de producirse la sinterización sobre el soporte CN-P en comparación a lo que sucede sobre el soporte CV, lo que estaría dejando evidencias de la influencia del soporte sobre el comportamiento catalítico obtenido.

5.4. Catalizadores bimetalicos de PtGa y PtIn

Si bien resulta común encontrar catalizadores de metales preciosos basados sobre carbón en la industria de la química fina, obteniéndose buenos rendimientos dentro de sus aplicaciones en reacciones de hidrogenación [4], la cantidad de trabajos sobre catalizadores bimetalicos utilizando metales del bloque p es limitada. Al respecto se han encontrado altas selectividades hacia alcoholes insaturados en reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados con catalizadores de Pt sobre diferentes soportes al utilizar Sn como promotor [16,17], lo que podría deberse al efecto de especies iónicas de Sn que polarizan al grupo C=O disminuyendo su fuerza y facilitando su hidrogenación. Por otro lado, cabe la posibilidad de que la presencia de aleaciones metalicas o una fuerte interacción metal-promotor generen un incremento en la densidad electrónica del Pt disminuyendo la adsorción del enlace C=C, lo que favorecería la interacción del carbonilo con los sitios bimetalicos polares [18].

La información publicada acerca de la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados con catalizadores soportados sobre carbón Vulcan resulta escasa, más aun sobre catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre nanotubos de carbón de los cuales no se han encontrado estudios completos. Además, prácticamente no existe información para la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados con catalizadores de Pt con el agregado de promotores tales como el Ga y el In, por lo que resulta de gran interés la caracterización y determinación del comportamiento catalítico de este tipo de catalizadores bimetalicos. Todas las características de la preparación de los catalizadores de PtGa y PtIn se resumen en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Formas de preparación y contenidos de los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn. En todos los catalizadores la carga de Pt es del 5 %. M: Ga o In, según corresponda.

Catalizador	Método de preparación	M (%)	Relación atómica M/Pt
Pt/CN-P	i) Impregnación convencional	----	----
Pt/CV	ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C		
PtGa(X%)/CN-P	i) Impregnación sucesiva de los precursores metálicos	X=0,6; 1,8 o 3,12	0,33; 1 o 1,75, según el valor de
PtGa(X%)/CV	ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C		X
[PtGa(X%)/CN-P]-N ₂	i) Impregnación sucesiva de los precursores metálicos	X=1,8	1
[PtGa(X%)/CV]-N ₂	ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C iii) Tratamiento térmico en N ₂ a 700 °C		
PtIn(Y%)/CN-P	i) Impregnación sucesiva de los precursores metálicos	Y=0,97; 1,94; 2,5 o 2,95	0,33; 0,66; 0,85 o 1, según el valor de Y
PtIn(Y%)/CV	ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C		
[PtIn(Y%)/CN-P]-N ₂	i) Impregnación sucesiva de los precursores metálicos	Y=2,5	0,85
[PtIn(Y%)/CV]-N ₂	ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C iii) Tratamiento térmico en N ₂ a 700 °C		

5.4.1. Caracterización de los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn

Los catalizadores de las series bimetálicas de PtGa y PtIn sobre CN-P y sobre CV se caracterizaron por medio de todas las técnicas usadas para las series de PtFe y PtSn antes estudiadas. Las técnicas de caracterización se mencionan a continuación: deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de ciclopentano, quimisorción de hidrógeno, reducción a temperatura programada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. En el Capítulo 2 se describieron estas técnicas en detalle.

5.4.1.1. Reacciones sonda de la fase metálica (CHD y CPH) y quimisorción de hidrógeno

Por medio de los experimentos de las reacciones sonda y de la quimisorción de hidrógeno se busca hallar indicios acerca de la influencia del segundo metal sobre el metal noble (Pt) en los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn. En las Tablas 5.9 y 5.10 se muestran los resultados obtenidos a partir de estas experiencias para las series bimetálicas de PtGa y PtIn, respectivamente. Los datos que se presentan en las tablas son los siguientes: velocidad inicial de reacción de CHD (R_{CH}^0) y energía de activación ($E_{a_{CH}}$) de la hidrogenación de ciclohexano, velocidad inicial de reacción (R_{CP}^0) para la hidrogenación de ciclopentano y las capacidades quimisortivas de hidrógeno (H).

En la Tabla 5.9 se muestran los comportamientos en las reacciones sondas y sus capacidades quimisortivas de las series catalíticas de PtGa tanto sobre CV como sobre CN-P. Teniendo en cuenta los valores presentados, se observa una modificación importante tanto en las velocidades iniciales de reacción R_{CH}^0 y R_{CP}^0 como en la capacidad quimisortiva H, al ir adicionando Ga al Pt. Para la mayor carga de Ga sobre ambos soportes, las actividades iniciales de CHD y CPH se vuelven muy pequeñas debido a la gran disminución que sufren estos parámetros. En efecto, esto se complementa con los resultados de quimisorción de hidrógeno, ya que para estos catalizadores las capacidades quimisortivas disminuyen en más de un orden de magnitud con respecto al catalizador monometálico correspondiente (alrededor de un 99%). Se debe destacar en estos catalizadores que las velocidades de reacción disminuyen en una gran medida para altas cargas en el caso la CHD, mientras esta disminución se verifica en todas las cargas para la reacción de CPH. Además, debe

mencionarse que hay un aumento considerable en la velocidad inicial de reacción de CHD para la carga más baja de Ga sobre CV respecto del catalizador monometálico, mientras que para el catalizador homólogo sobre CN-P el valor disminuye de manera poco significativa. Por otro lado, los valores de las capacidades quimisorptivas sufren una abrupta disminución al adicionarse el promotor al catalizador monometálico, pero se debe resaltar que tanto sobre CV como sobre CN-P el valor de quimisorción de H₂ para la de menor carga intermedia de Ga (0.6 % de Ga) resulta algo menor que el valor correspondiente a la carga de promotor siguiente (1.8% Ga). Este hecho podría deberse a la presencia de diferentes especies en esta carga en particular de menor contenido de Ga, aunque resulta necesario ampliar las investigaciones para tratar de dilucidar las causas de este comportamiento. Con respecto a la CPH se verifica la tendencia de que la R_{CP}⁰ disminuye bruscamente con el aumento de la carga del segundo metal, lo cual se debe a la existencia de un fuerte efecto geométrico.

Tabla 5.9. Velocidades iniciales de reacción de CHD (R_{CH}⁰) y de CPH (R_{CP}⁰), energía de activación en CHD (E_{aCH}) y capacidad quimisorptiva de hidrógeno (H) para la serie catalítica de PtGa.

Catalizador	R _{CH} ⁰ (mol/h gPt)	E _{aCH} (kcal/mol)	R _{CP} ⁰ (mol/h gPt)	H (mol/g cat)
Pt/CN-P	1,78	41	8,87	38,05 ^a (D=29,8)
PtGa(0,6%)/CN-P	1,15	35	0,36	0,19
PtGa(1,8%)/CN-P	0,22	37	0,09	0,62
PtGa(3,12%)/CN-P	<0,1	n.m.	n.d.	<0,5
[PtGa(1,8%)/CN-P]-N ₂	<0,1	n.m.	0,08	0,97
Pt/CV	0,71	40	6,30	34,75 ^a (D=27,2)
PtGa(0,6%)/CV	1,70	30	0,15	0,62
PtGa(1,8%)/CV	0,45	36	0,08	2,04
PtGa(3,12%)/CV	<0,1	n.m.	n.d.	<0,5
[PtGa(1,8%)/CV]-N ₂	<0,1	n.m.	0,07	0,97

n.d.: no detectado – n.m.: no medido – ^a D=dispersión de Pt

Tabla 5.10. Velocidades iniciales de reacción de CHD (R_{CH}^0) y de CPH (R_{CP}^0), energía de activación en CHD (E_{aCH}) y capacidad quimisorbiva de hidrógeno (H) para la serie catalítica de PtIn.

Catalizador	R_{CH}^0 (mol/h gPt)	E_{aCH} (kcal/mol)	R_{CP}^0 (mol/h gPt)	H (mol/g cat)
Pt/CN-P	1,78	41	8,87	38,05 ^a (D=29,8)
PtIn(0,97%)/CN-P	1,87	35	0,15	2,20
PtIn(1,94%)/CN-P	1,41	36	0,24	4,00
PtIn(2,5%)/CN-P	0,82	38	0,07	3,00
PtIn(2,95%)/CN-P	0,25	38	0,06	1,62
[PtIn(2,5%)/CN-P]-N₂	<0,1	n.m.	0,06	<0,1
Pt/CV	0,71	40	6,30	34,75 ^a (D=27,2)
PtIn(0,97%)/CV	1,06	33	0,10	5,49
PtIn(1,94%)/CV	0,64	32	0,15	1,71
PtIn(2,5%)/CV	0,43	35	0,14	2,66
PtIn(2,95%)/CV	<0,1	n.m.	n.m.	n.d.
[PtIn(2,5%)/CV]-N₂	<0,1	n.m.	0,06	n.m.

n.d.: no detectado – n.m.: no medido – ^a D=dispersión de Pt

Con respecto a los valores de las energías de activación de CHD se puede observar una cierta disminución en las mismas con respecto al valor correspondiente al catalizador monometálico. Siendo la CHD una reacción de carácter insensible a la estructura, una modificación no muy significativa en los valores de las energías de activación sumada a una disminución en la actividad inicial serían una evidencia de la existencia de una modificación geométrica importante de la fase metálica, ya sea por dilución o bloqueo de de los átomos de Pt superficiales en esta serie acompañada por un cierto efecto electrónico. Al tener en cuenta las particularidades de la serie se debe dejar abierta la posibilidad de la existencia de un cierto efecto electrónico sobre la fase metálica, lo que podría dar lugar a la formación de distintas especies. Así, se podría decir que el agregado de Ga podría inducir un cambio en la estructura electrónica de los sitios activos, existiendo una interacción importante entre ambos metales (Pt y Ga), sin descartar la posibilidad de que se hayan formado una cierta fracción de fases aleadas [26].

En la Tabla 5.10 se presentan los resultados de las reacciones sonda de la fase metálica y las capacidades quimisortivas de hidrógeno de las series catalíticas de PtIn soportado sobre CN-P y CV. Al realizar un primer análisis del conjunto de resultados que se resumen en esta tabla, se puede decir que las series PtIn/CN-P y PtIn/CV presentan un comportamiento similar entre sí, es decir que los valores de las características medidas se modifican de manera similar en cada catalizador bimetálico a medida que aumenta la cantidad de In agregada al Pt, con respecto a cada catalizador monometálico correspondiente. Con respecto a la reacción de CPH se verifica que el agregado de In al catalizador de Pt base produce un descenso en el valor de R_{CP}^0 de hasta 100 veces para la carga más alta de In con respecto del catalizador monometálico. En el caso de la CHD esta relación no resulta tan directa, debido a que se presenta un incremento en el valor de R_{CH}^0 correspondiente a la menor carga de In, mientras que los valores pertenecientes a los catalizadores con las cargas más altas de In resultan menores que el valor del catalizador monometálico correspondiente, esta disminución llega a ser de hasta un 85 % para la mayor carga de In. Con respecto a las energías de activación de la CHD para estos catalizadores bimetálicos se verifica una disminución de las mismas con el agregado del segundo metal con respecto al catalizador base, pero debe remarcar que esta disminución no es función del contenido de In adicionado, ya que para todas las cargas estudiadas el valor de la E_{aCH} permanece prácticamente constante si se tiene en cuenta el error experimental. De la Tabla 5.10 también se puede observar que los valores de quimisorción de hidrógeno disminuyen en gran medida con el agregado de In al catalizador monometálico, alcanzando valores hasta un 95 % menores para la mayor carga de In (2,95 % de In). Cabe destacar el caso del catalizador de PtIn(1,94%)/CN-P en el que el valor de quimisorción de hidrógeno resulta algo mayor que el correspondiente a la carga menor anterior.

En resumen, debido a la disminución en la actividad específica en CHD y en las energías de activación en los catalizadores de PtIn en comparación al catalizador de Pt correspondiente se podría decir que existiría un fuerte efecto geométrico de dilución y/o bloqueo en estos catalizadores. Además, el abrupto descenso en la actividad catalítica de CPH indicaría que existe una gran disminución en la concentración de los ensambles de átomos de Pt requeridos para esta reacción. Pero si se tiene en cuenta el hecho de que las energías de activación de la CHD no se ven modificadas apreciablemente con el agregado del segundo metal, se podría decir además que se estarían formando distintas especies con

reactividades diferentes, dando lugar a la posibilidad de formación de aleaciones. Por lo tanto, los efectos de dilución y/o bloqueo del In sobre las partículas de Pt podrían asociarse con la formación de aleaciones en ambas series catalíticas de PtIn. Cabe destacar que la posible presencia de fases aleadas en estos catalizadores no implica que estas especies tengan actividad catalítica en las reacciones sonda, tal y como fue expuesto y probado por Delbecq et al. para catalizadores de PtSn específicamente aleados [69,70].

En las Tablas 5.9 y 5.10 también muestran los resultados para los catalizadores tratados con nitrógeno a 700 °C durante 12 h, luego del tratamiento de reducción del catalizador en hidrógeno a 350 °C durante 3h: [PtGa(1,8%)/CN-P]-N₂, [PtGa(1,8%)/CV]-N₂, [PtIn(2,5%)/CN-P]-N₂ y [PtIn(2,5%)/CV]-N₂. Se debe recordar que este tratamiento térmico fue llevado a cabo con el objetivo de modificar la concentración de los grupos oxigenados remanentes luego de la etapa de reducción, a la vez que se induce la sinterización de la fase metálica (aumento del tamaño de las partículas con la consiguiente disminución de la concentración de los átomos de Pt superficiales). Por lo tanto, es de esperarse que los valores de las actividades iniciales de CHD e CPH disminuyan en gran medida respecto de sus homólogos sin tratamiento, debido a que el número de átomos de Pt disponibles superficialmente así como los ensambles necesarios son mucho menores en estos casos. Asimismo, los valores de R_{CP}^0 son en general muy pequeños frente a los correspondientes al monometálico como consecuencia del tratamiento con nitrógeno, lo cual indica una fuerte modificación de la estructura superficial después del tratamiento con N₂. Por otro lado, los valores de quimisorción de hidrógeno también decrecen para todos los catalizadores, volviéndose prácticamente despreciables para los catalizadores tratados con N₂.

5.4.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Se realizaron los experimentos de reducción a temperatura programada para las series catalíticas de PtGa/CN-P y PtGa/CV para poder tener información sobre la reducibilidad de las diferentes fases metálicas formadas en cada caso particular. En la Figura 5.10 se presentan todos los perfiles de TPR obtenidos para las series catalíticas de PtGa y PtIn sobre CN-P y CV. Asimismo, en estas gráficas se pueden observar los perfiles de TPR de los soportes utilizados y de catalizadores preparados sólo con el promotor (sin Pt) con el fin de realizar la comparación correspondiente. En el caso particular de los catalizadores de PtGa se

incluyen los perfiles de TPR de los catalizadores con la carga seleccionada reducidos previamente. En el caso de los catalizadores de PtGa se realizó una reducción previa en flujo de hidrógeno a 350 °C durante 3 h. Sin embargo, para los catalizadores que contienen sólo Ga (sin Pt) la reducción previa se llevó a cabo a 550 °C en flujo de hidrógeno durante el mismo período de tiempo, debido a que por medio de los experimentos de TPR previos se pudo observar que a dicha temperatura el promotor de Ga comienza a reducirse (ver Figura 5.10). Estos perfiles se adicionaron con el objetivo de tener mayor información sobre el estado de oxidación del promotor sobre el soporte.

Tal como fue antes mencionado, en el perfil de TPR de los soportes se puede observar (Figura 5.10) una zona ancha de consumo de hidrógeno de baja intensidad ubicada por encima de los 400 °C, la cual podría pensarse que se debería a la descomposición de los grupos funcionales de los distintos soportes los que generarían la desorción de CO generando sitios superficiales insaturados, los que resultarían activos y capaces de interactuar con el hidrógeno a altas temperaturas [11,26]. Sin embargo, el perfil de TPD del soporte CV presentado en el Capítulo 3 no demuestra ninguna desorción de grupos funcionales ácidos, por lo que el consumo de hidrógeno en el perfil de TPR (ver Figuras 5.10 b) y d)) podría deberse a la presencia de otro tipo de sitios (básicos o ácidos débiles) que no se desorberían en forma de CO, pero sí estarían interaccionando con el hidrógeno a altas temperaturas [74,75]. En cuanto a los perfiles de los catalizadores monometálicos de Pt, Pt/CN-P y Pt/CV, cabe destacar que la presencia de un pico de reducción con su máximo ubicado entre los 180 y 200 °C se correspondería con la reducción del complejo metálico depositado al estado cerovalente en ambos casos [20,21,77]. Además, las zonas de consumo de hidrógeno entre 375 y 550 °C en los catalizadores monometálicos se corresponderían con la descomposición de los grupos funcionales presentes en los soportes catalizada por el contenido de Pt.

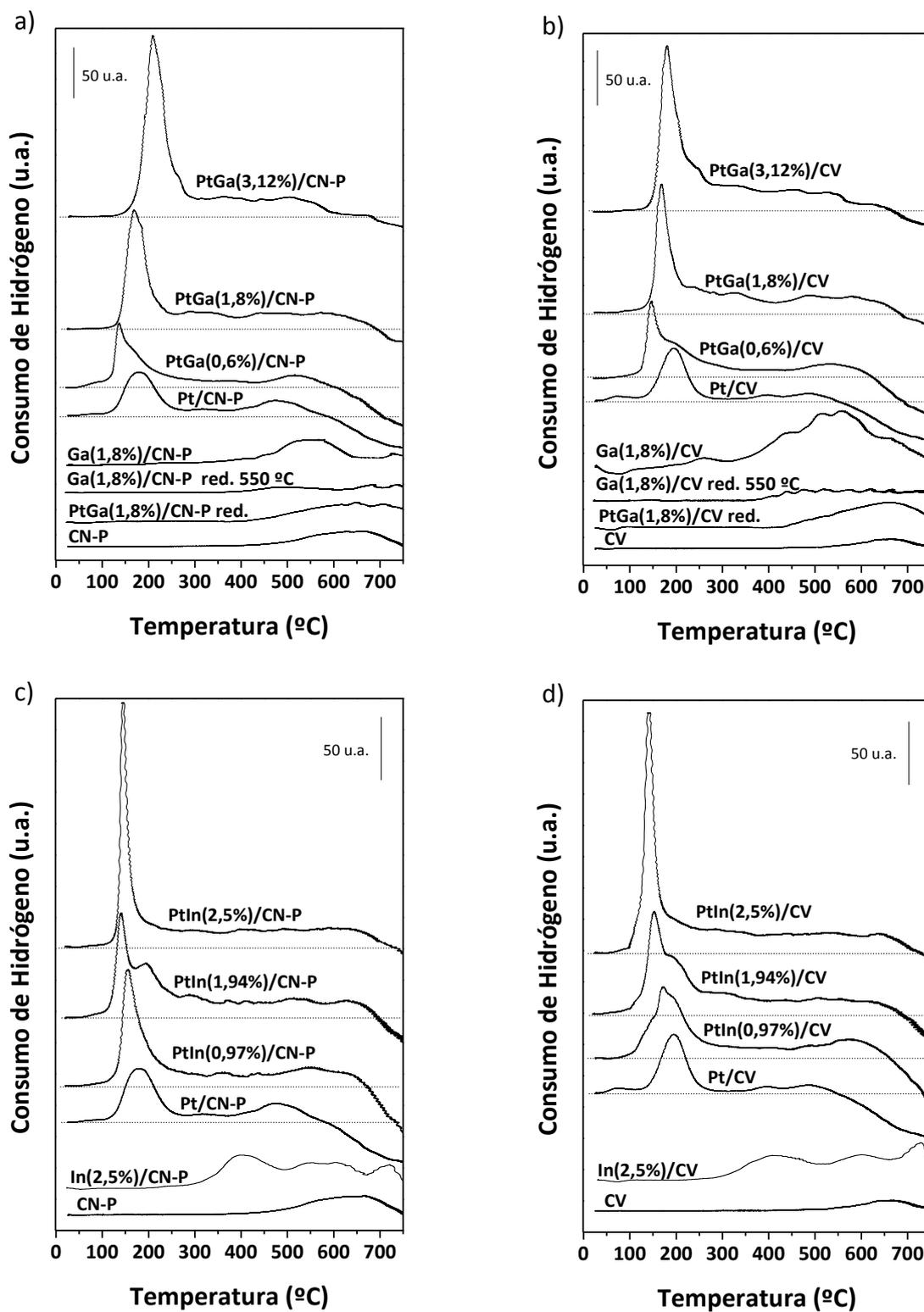


Figura 5.10. Perfiles de TPR de las distintas series catalíticas bimetalicas: a) serie de PtGa/CN-P, b) serie de PtGa/CV, c) serie de PtIn/CN-P, d) serie de PtIn/CV.

Las Figuras 5.10 a) y b) representan los perfiles de TPR de las series catalíticas de PtGa sobre ambos soportes, CN-P y CV respectivamente. Del análisis de las Figuras 5.10 a) y b) se

puede mencionar que la cupla PtGa presenta un comportamiento similar en cuanto a reducibilidad sobre ambos soportes. En ambas series el pico correspondiente a la reducción de Pt, ubicado entre los 150 y 200 °C, se encuentra desplazado hacia menores temperaturas con respecto al pico perteneciente al catalizador monometálico. Este corrimiento resulta más marcado para los catalizadores con la carga más baja de Ga: PtGa(0,6%)/CN-P y PtGa(0,6%)/CV. Además, en dichos catalizadores se puede observar un pequeño hombro junto al pico de reducción de Pt, el cual podría deberse a la co-reducción del Ga catalizada por el Pt, como también a la reducción de especies diferentes que se formaron a partir de la interacción de ambos metales entre sí. En ambas series se puede observar además que dicho hombro desaparece para el resto de las cargas (1,8 y 3,12 % de Ga) en los perfiles de los catalizadores bimetálicos. Asimismo, se presenta también una zona amplia de consumo de hidrógeno entre los 250 y 700 °C para todos los catalizadores de ambas series: PtGa/CN-P y PtGa/CV. En el caso de los catalizadores PtGa(0,6%)/CN-P y PtGa(0,6%)/CV se debe destacar la presencia de una zona de desorción de hidrógeno a temperaturas mayores a los 600 °C, tal como sucedía en las series de PtFe sobre ambos soportes, lo cual podría relacionarse con el hecho de que el hidrógeno se encuentre menos retenido en el soporte y se desorba a menores temperaturas. Asimismo, en los perfiles correspondientes a los catalizadores monometálicos del promotor (sin Pt), Ga(1,8%)/CN-P y Ga(1,8%)/CV, los comportamientos resultan diferentes. Para el catalizador sobre CN-P se pueden observar dos zonas de reducción a altas temperaturas: un pico ancho entre 400 y 650 °C y un hombro por encima de los 700 °C, mientras que para el catalizador sobre CV se observa un solo pico ancho y sinuoso entre los 300 y 750 °C en el cual podrían estar reduciéndose diferentes especies. Se podría decir que las diferencias encontradas entre ambos perfiles podrían relacionarse con la existencia de diferentes especies iónicas de Ga en cada soporte. Por otro lado, se incluyen los perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos de PtGa(1,8%)/CN-P y PtGa(1,8%)/CV (reducidos a 350 °C por 3 h en flujo de H₂) y de los catalizadores monometálicos de Ga(1,8%)/CN-P y Ga(1,8%)/CV (reducidos a 550 °C por 3 h en flujo de H₂). A partir de los perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos reducidos se puede observar que una importante fracción de Ga se co-reduciría con el Pt a la temperatura de 350 °C. Esto puede confirmarse a través de la comparación de los perfiles de los catalizadores bimetálicos sin reducir antes del experimento de TPR, en los que se visualiza un área elevada del pico correspondiente a la reducción del Pt. Además, al comparar los perfiles de los catalizadores bimetálicos reducidos con los de los catalizadores monometálicos de Ga sin reducir, a

temperaturas entre los 400-500 °C no se observan los consumos de hidrógeno que muestran los perfiles de los catalizadores sin reducir, por lo que a 350 °C se puede concluir que una fracción de Ga se encontraría reducido en gran medida. Teniendo en cuenta algunos hechos: i) todos los catalizadores de PtGa sobre CN-P y CV presentan un pico de reducción importante en la misma zona de temperaturas en la que aparece el pico de reducción del Pt en los catalizadores monometálicos, y ii) para ambas series se cumple que a mayor carga de Ga adicionada al catalizador monometálico, mayor resulta el consumo de hidrógeno para esta zona, se podría decir existiría un efecto catalítico del Pt sobre la reducción del Ga, ya sea a un estado de oxidación menor o bien hacia el estado cerovalente. Además, la zona intermedia de reducción no sufre una modificación importante al aumentar la carga de Ga en el catalizador bimetálico, por lo que se podría decir que la proporción de especies de Ga de menor estado de oxidación no se vería modificada por la carga de promotor, tal como sucedía en los catalizadores de PtFe. Este hecho se podrá corroborar luego de analizar los resultados de XPS obtenidos para estos catalizadores más adelante.

En las Figuras 5.10 c) y d) se presentan los perfiles de TPR de las series catalíticas de PtIn soportado sobre CN-P y CV, respectivamente. Al comparar las series catalíticas de PtGa con las de PtIn surgen algunas diferencias en los perfiles de TPR, las que se verán traducidas en distintas reducibilidades. Sin embargo, la cupla PtIn se comporta de manera similar sobre ambos soportes, tal como sucedía para el caso de las series catalíticas de PtGa. Del análisis de los perfiles de los catalizadores monometálicos de In (sin Pt), In(2,5%)/CN-P e In(2,5%)/CV, se puede notar que a partir de los 250 °C ya existe consumo de hidrógeno, presentando tres picos anchos que se extienden hasta los 750 °C, donde existe una superposición con la zona de consumo de hidrógeno concerniente al soporte en cada caso. Luego, al comparar los perfiles de los catalizadores bimetálicos de PtIn con los de los catalizadores monometálicos correspondientes de Pt aparecen diferencias que valen la pena destacar. Por un lado, se puede observar que el pico de reducción correspondiente al Pt (ubicado entre los 180 °C y 200 °C para el catalizador de Pt) presenta un cierto corrimiento a menores temperaturas en todos los catalizadores de PtIn para ambas series, PtIn/CN-P y PtIn/CV, y para todas las cargas analizadas, con respecto al catalizador monometálico correspondiente. Cabe destacar que este corrimiento que varía según la carga del promotor adicionada y va desde los 180-200 °C para el catalizador monometálico a unos 140-150 °C para los catalizadores bimetálicos, posiblemente se deba a mayores tamaños de partículas. Por otro lado, también se observa que existe un incremento en la intensidad del pico de

reducción de Pt para los catalizadores bimetálicos de PtIn en comparación con el pico correspondiente al del catalizador monometálico. Además, dicho pico se hace más angosto al aumentar la carga de In adicionada, lo que podría estar indicando que serían las mismas especies de Pt e In que se reducen a dicha temperatura para la carga de In de 2,5%. Sin embargo, para la carga intermedia de In estudiada (1,94 % de In) se puede observar un hombro a continuación del pico de Pt a una temperatura de 200 °C, lo que estaría indicando que existen especies diferentes de Pt e In que se estarían reduciendo a dicha temperatura. Asimismo, se observa una zona ancha de consumo de hidrógeno a partir de los 250 °C de baja intensidad en todas las muestras bimetálicas donde probablemente se reduzcan especies de In mayoritariamente junto a los grupos funcionales pretenecientes a cada soporte. Finalmente, existe una zona de desorción de hidrógeno a altas temperaturas (por encima de los 670 °C) poco significativa para las cargas intermedia y alta (1,94 y 2,5 % de In) y más marcada para la carga más baja analizada (0,97 % de In), tal como sucedía en las series de PtGa sobre ambos soportes. Teniendo en cuenta todos los aspectos descriptos observados en los perfiles de TPR para las series catalíticas de PtIn sobre ambos soportes, se podría decir que debido a que una fracción importante de los metales (Pt e In) se co-reducen conjuntamente, esto daría lugar a pensar que el In reducido podría estar formando fases aleadas con el Pt metálico. Este efecto de co-reducción resulta muy similar en ambas series, PtIn/CN-P y PtIn/CV, siendo que en todos estos catalizadores la zona de consumo de hidrógeno resulta de muy baja intensidad para temperaturas a las que se reduciría normalmente el In (ver el perfil de TPR de los catalizadores de In(2,5%)/CN-P e In(2,5%)/CV). Por otro lado, no se debe descartar la idea de que puedan existir pequeñas concentraciones de In ya sea iónico o reducido ubicadas en las proximidades del Pt y en el soporte, las que no necesariamente estarían interaccionando con el Pt, sino que estaría presentes como especies libres de In. Este hecho resulta muy similar a lo que sucede en la cupla de PtSn sobre ambos soportes, donde se considera muy firme la posibilidad de que existan fases aleadas de PtSn en conjunto con otras especies de Pt y de Sn en los catalizadores bimetálicos. Por lo tanto, tal como se dijo para el caso del Sn, en el caso del In es posible que el hidrógeno retenido (por adsorción sobre las partículas de Pt, o por la superficie del carbón en los sitios reactivos generados a partir de la desorción de los grupos superficiales oxigenados [21,72,73], sea utilizado para reducir las especies iónicas de In presentes sobre el soporte o sobre la fase metálica de Pt. Finalmente, en las series bimetálicas de PtIn se podría decir que el hidrógeno retenido y disociado por el Pt metálico, se utilizaría mayormente para

la reducción del In y de los grupos funcionales del soporte correspondiente, por lo que la retención del hidrógeno sobre el soporte sería de menor importancia. Esto se puede afirmar teniendo en cuenta que la cantidad de hidrógeno desorbido en los catalizadores bimetálicos durante los experimentos de TPR resulta mucho menor que la cantidad desorbida por los catalizadores monometálicos de cada serie. Este hecho deja abierta la posibilidad de que existan especies aleadas de PtIn, las que estarían interaccionando con el Pt, lo que podrá verificarse más adelante por medio de los resultados de XPS para estas muestras.

5.4.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el fin de obtener información acerca de las características de las diferentes fases metálicas presentes en los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn soportados tanto sobre CN-P y CV y de su grado de reducibilidad, se realizaron los experimentos correspondientes de XPS para poder estudiar los espectros de los niveles básicos: Pt 4f, C 1s, Ga 3d e In 3d de dichos catalizadores. Por un lado, la Figura 5.11 muestra los espectros de XPS de Pt 4f y Ga 2p para las series de PtGa sobre ambos soportes y en la Figura 5.12 se muestran los espectros de XPS de Pt 4f e In 3d para las series de PtIn. Por otro lado, en la Tabla 5.11 se informan las energías de enlace (BE) de los niveles de Pt 4f_{7/2}, Ga 2p y Ga 3d, los porcentajes de las especies tanto oxidadas como reducidas y las relaciones molares superficiales de Pt/C y Ga/Pt para las series catalíticas PtGa/CN-P y PtGa/CV, mientras que en la Tabla 5.12 se informan los mismos parámetros que en la tabla anterior correspondientes a los niveles de Pt 4f_{7/2} e In 3d_{5/2}, para las series catalíticas PtIn/CN-P y PtIn/CV.

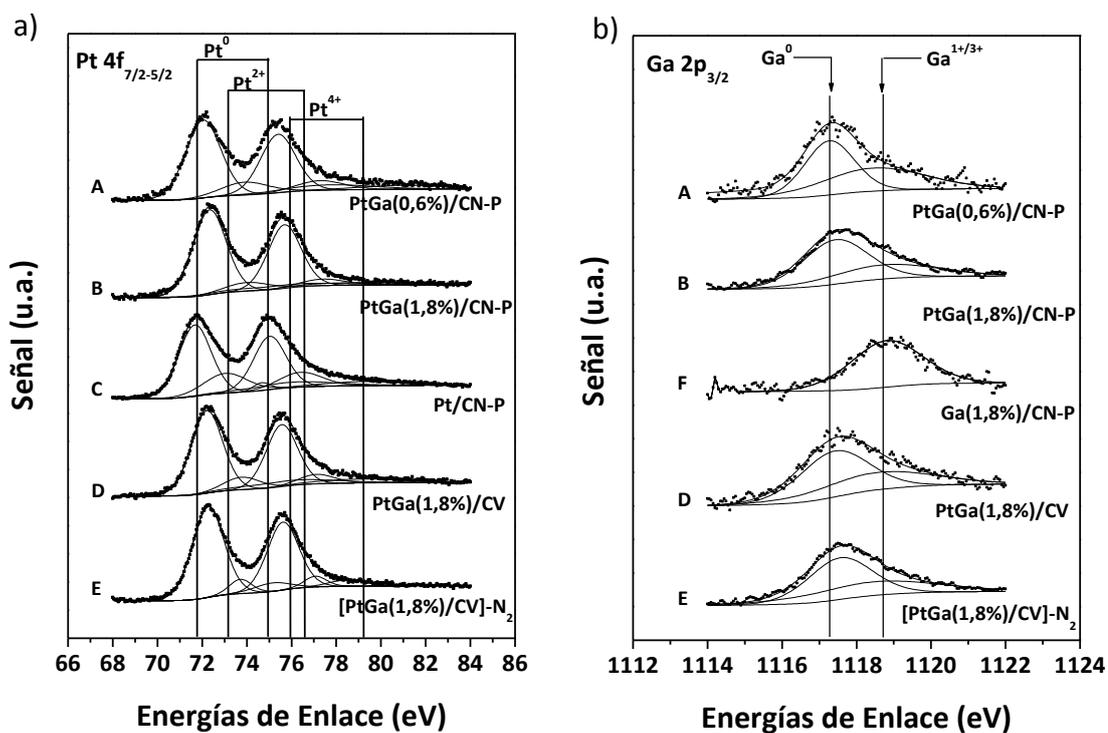


Figura 5.11. Espectros de XPS de Pt y Ga para las series bimetalicas de PtGa: a) Pt 4f y b) Ga 2p.

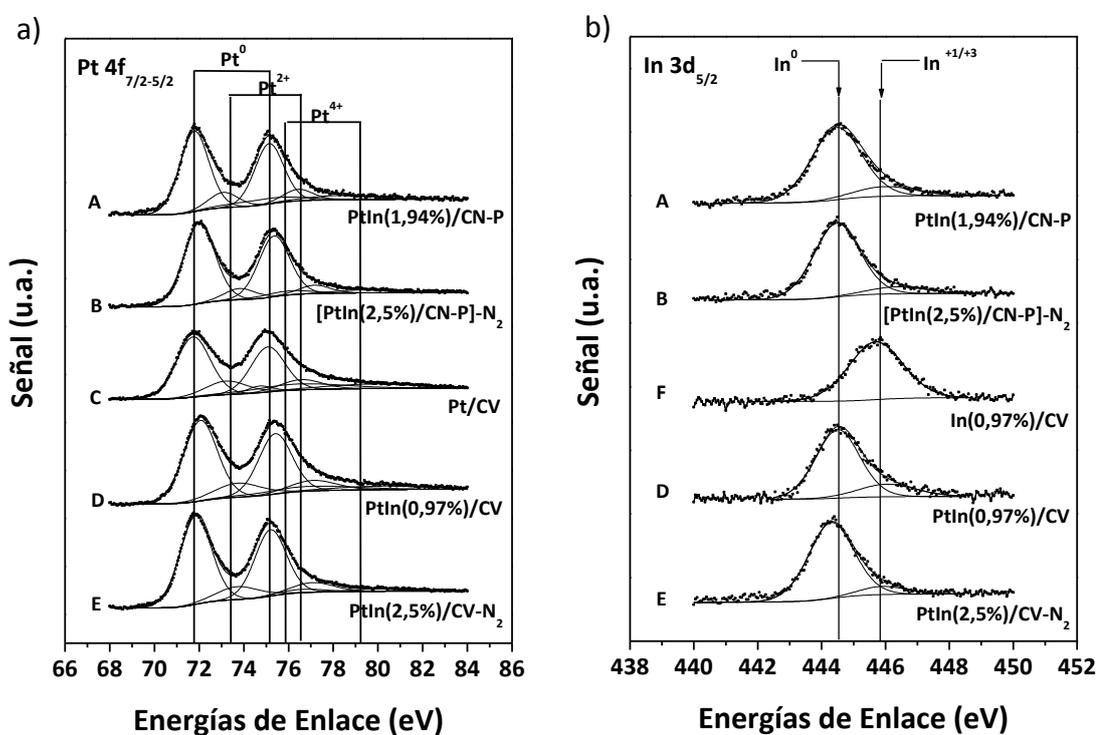


Figura 5.12. Espectros de XPS de Pt y In para las series bimetalicas de PtIn: a) Pt 4f y b) In 3d.

Se puede observar a partir de las Figuras 5.11 y 5.12 que existe una asimetría en el nivel de Pt 4f de estas muestras entre los 76-80 eV, tal como fuera antes mencionado para los catalizadores de PtFe y PtSn en la sección anterior. Cabe recordar que esta asimetría que estaría indicando que una cierta cantidad de especies iónicas de Pt(II) o Pt(IV) se vería enmascarada por una señal de mayor importancia del Pt metálico a los 71-72 eV. Esto se relacionaría con el hecho de que el Pt puede llegar a formar especies estables interaccionando con los grupos superficiales oxigenados y con otros sitios del soporte, o con especies cloradas las que podrían permanecer sin reducirse aún luego de la etapa de reducción para obtener el catalizador final [81,82]. Al igual que para los catalizadores de PtFe y PtSn, mediante la deconvolución del espectro de XPS para el Pt 4f en todos los catalizadores analizados, se obtuvieron tres dobletes cada uno correspondiente a las diferentes especies de Pt presentes (Pt^0 , Pt^{+2} , Pt^{+4}). Todos los valores que describen al Pt presente en cada catalizador están listados en las Tablas 5.11 y 5.12.

Por otro lado, la existencia de especies reducidas en alta proporción tanto de Pt como de Ga en los catalizadores bimetálicos podría hacer posible la formación de algunas especies aleadas [101]. En cuanto a la relación atómica superficial de Pt/C, que se puede considerar como una estimación de la cantidad de átomos de Pt superficiales, se puede observar que este valor disminuye al aumentar el contenido de Ga sobre el catalizador para ambas series de PtGa. Mientras tanto, para los catalizadores PtGa tratados con nitrógeno no se observan cambios importantes en la relación Pt/C, lo cual indicaría que estos catalizadores son más resistentes a la sinterización de las partículas metálicas provocada por las altas temperaturas. Al analizar la relación molar de Ga/Pt en estas series, se puede observar que existe un enriquecimiento superficial muy importante de Ga para todas las cargas, hecho que se presenta un poco más pronunciado para los catalizadores de PtGa/CN-P tratados con nitrógeno. Estos valores se destacan de los obtenidos anteriormente con los promotores ya analizados (Sn y Fe) debido a que para estos promotores los mismos resultaban significativamente más bajos. Los resultados de las relaciones molares de Pt/C y Ga/Pt para los catalizadores de PtGa estarían indicando que existiría un efecto geométrico importante generando modificaciones más bien por bloqueo que por dilución en la fase metálica de Pt.

Ahora bien, al analizar los datos de XPS para la serie de los catalizadores de PtIn se encuentran resultados bastante diferentes a los obtenidos para las series de PtGa, pero mucho más similares a los correspondientes a las series de PtSn anteriormente analizados.

En la Figura 5.12 se pueden observar las deconvoluciones de los espectros correspondientes al $\text{In } 3d_{5/2}$ para algunos de los catalizadores bimetálicos de PtIn. En dicha figura se pueden observar dos picos: uno a bajas energías de enlace, alrededor de 444,3-444,5 eV, y otro a mayor energía de enlace a unos 445,9-446,5 eV. El pico de menor BE se puede asignar al In cerovalente, mientras que el pico de mayor BE se puede atribuir a las especies oxidadas de $\text{In}^{+1/+3}$. Cabe aclarar que de acuerdo a la literatura el In^{+1} no se puede separar del In^{+3} ya que sus energías de enlaces están muy cercanas entre sí [60]. Al analizar los valores de la Tabla 5.12, se puede observar en ambas series catalíticas, PtIn/CN-P y PtIn/CV, que el agregado de In al Pt produce un aumento en la reducibilidad del mismo, generando un incremento en el porcentaje del Pt reducido desde un 64 % para el catalizador monometálico hasta una 79-80 % para la carga más elevada de In sobre ambos soportes. De los valores de la Tabla 5.12 se puede observar un incremento en los porcentajes de In reducido a medida que aumenta la carga de In adicionada, en el caso de la serie catalítica de PtIn/CV dicho aumento va desde un 80 % para la carga más baja de In a un 90 % para la carga más alta. Esta misma tendencia puede observarse para los catalizadores de PtIn/CN-P, siendo un 89 % el valor del porcentaje de In cerovalente para la mayor carga del promotor. Con respecto a las relaciones atómicas superficiales de Pt/C e In/Pt en estas series la tendencia observada no es tan directa como en los casos anteriores. Para el caso de la relación Pt/C se puede observar un decrecimiento de los valores en general con respecto a sus correspondientes catalizadores monometálicos, lo que estaría indicando la existencia de un efecto geométrico (dilución o bloqueo) por el agregado del promotor. Sin embargo, esta relación de Pt/C aumenta ligeramente con la carga de In en ambas series, lo que daría lugar a pensar que se produciría un reajuste de las fases metálicas generando mayor cantidad de Pt expuesto superficialmente. Por otro lado, la relación superficial In/Pt para los catalizadores de la serie PtIn/CV y PtIn/CN-P es similar a la correspondiente relación nominal In/Pt, por consiguiente no existe un enriquecimiento superficial del In. El conjunto de resultados descriptos indicarían que existiría una modificación electrónica de la fase metálica probablemente debida a la presencia de una fracción importante de especies aleadas de PtIn, además de una modificación geométrica de la fase metálica principalmente por efectos de dilución mediante la presencia de diferentes especies de In (iónico, reducido o aleado).

Tabla 5.11. Resultados de XPS de la serie bimetálica de PtGa soportado sobre CN-P y CV.

Catalizador	Rel. Atómica		Pt 4f _{7/2}			Ga 2p			Ga 3d		
	Pt/C	Ga/Pt	BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%
Pt/CN-P	0,60	----	71,67	Pt ⁰	63,6	----	----	----	----	----	----
			73,06	Pt ⁺²	23,6						
			75,95	Pt ⁺⁴	12,8						
PtGa(0,6%)/CN-P	0,43	4,04	71,85	Pt ⁰	72,1	1117,07	Ga ⁰	52,9	19,15	Ga ⁰	51,7
			73,72	Pt ⁺²	15,9	1118,26	Ga ^{+1/+3}	47,1	21,15	Ga ^{+1/+3}	48,3
			77,47	Pt ⁺⁴	12,0						
PtGa(1,8%)/CN-P	0,39	4,68	72,03	Pt ⁰	79,0	1117,14	Ga ⁰	65,9	19,39	Ga ⁰	64,6
			73,75	Pt ⁺²	10,7	1118,44	Ga ^{+1/+3}	34,1	21,39	Ga ^{+1/+3}	35,4
			75,21	Pt ⁺⁴	10,3						
[PtGa(1,8%)/CN-P]-N ₂	0,35	5,69	71,98	Pt ⁰	80,0	1117,03	Ga ⁰	59,3	19,19	Ga ⁰	59,9
			73,56	Pt ⁺²	15,0	1118,67	Ga ^{+1/+3}	40,7	21,19	Ga ^{+1/+3}	40,1
			75,79	Pt ⁺⁴	5,0						
Pt/VC	0,74	----	71,73	Pt ⁰	64,8	----	----	----	----	----	----
			73,22	Pt ⁺²	17,8						
			76,41	Pt ⁺⁴	17,5						
PtGa(0,6%)/CV	0,34	4,01	72,05	Pt ⁰	72,1	1117,13	Ga ⁰	56,4	19,05	Ga ⁰	55,5
			73,91	Pt ⁺²	15,9	1118,55	Ga ^{+1/+3}	43,6	21,05	Ga ^{+1/+3}	44,5
			76,43	Pt ⁺⁴	12,0						
PtGa(1,8%)/CV	0,44	4,21	72,01	Pt ⁰	74,0	1117,21	Ga ⁰	61,5	19,50	Ga ⁰	60,8
			73,57	Pt ⁺²	13,0	1118,32	Ga ^{+1/+3}	38,5	21,50	Ga ^{+1/+3}	39,2
			75,61	Pt ⁺⁴	13,0						
[PtGa(1,8%)/CV]-N ₂	0,55	3,65	72,17	Pt ⁰	82,1	1117,47	Ga ⁰	60,1	19,51	Ga ⁰	60,6
			73,61	Pt ⁺²	9,2	1118,35	Ga ^{+1/+3}	39,9	21,51	Ga ^{+1/+3}	39,4
			75,04	Pt ⁺⁴	8,7						

Tabla 5.12. Resultados de XPS de la serie bimetalica de PtIn soportado sobre CN-P y CV.

Catalizador	Rel. Atómica		Pt 4f _{7/2}			In 3d _{5/2}		
	Pt/C	In/Pt	BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%
Pt/CN-P	0,60	----	71,67	Pt ⁰	63,6	----	----	----
			73,06	Pt ⁺²	23,6			
			75,95	Pt ⁺⁴	12,8			
PtIn(1,94%)/CN-P	0,38	0,83	71,69	Pt ⁰	69,6	444,4	In ⁰	86,1
			73,00	Pt ⁺²	19,8	446,2	In ^{+1/+3}	13,9
			75,44	Pt ⁺⁴	10,6			
PtIn(2,5%)/CN-P	0,45	0,81	71,80	Pt ⁰	79,8	444,5	In ⁰	89,3
			73,46	Pt ⁺²	11,1	446,3	In ^{+1/+3}	10,7
			75,80	Pt ⁺⁴	9,1			
[PtIn(1,94%)/CN-P]-N ₂	0,35	0,49	71,80	Pt ⁰	76,9	444,3	In ⁰	90,0
			73,48	Pt ⁺²	15,7	446,1	In ^{+1/+3}	10,0
			76,24	Pt ⁺⁴	7,4			
[PtIn(2,5%)/CN-P]-N ₂	0,45	0,59	71,90	Pt ⁰	82,1	444,4	In ⁰	89,4
			73,71	Pt ⁺²	11,3	446,3	In ^{+1/+3}	10,6
			75,82	Pt ⁺⁴	6,6			
Pt/VC	0,74	----	71,73	Pt ⁰	64,8	----	----	----
			73,22	Pt ⁺²	17,8			
			76,41	Pt ⁺⁴	17,5			
PtIn(0,97%)/CV	0,43	0,33	71,96	Pt ⁰	70,9	444,4	In ⁰	80,7
			73,65	Pt ⁺²	17,2	446,0	In ^{+1/+3}	19,3
			76,71	Pt ⁺⁴	11,9			
PtIn(1,94%)/CV	0,57	0,63	71,83	Pt ⁰	74,8	444,3	In ⁰	85,8
			73,42	Pt ⁺²	15,8	446,1	In ^{+1/+3}	14,2
			76,60	Pt ⁺⁴	9,4			
PtIn(2,5%)/CV	0,62	0,70	71,82	Pt ⁰	79,0	444,5	In ⁰	90,4
			73,26	Pt ⁺²	14,4	446,5	In ^{+1/+3}	9,6
			75,04	Pt ⁺⁴	6,6			
[PtIn(2,5%)/CV]-N ₂	0,56	0,48	71,76	Pt ⁰	79,3	444,3	In ⁰	90,1
			73,96	Pt ⁺²	16,3	445,9	In ^{+1/+3}	9,9
			76,96	Pt ⁺⁴	4,4			

Teniendo en cuenta los valores tan elevados para los porcentajes de especies reducidas tanto de Ga como de In, se podría concluir que, al igual que lo que sucedía con el Sn, existe una pobre interacción de las especies promotoras iónicas con el soporte, favoreciéndose una mayor interacción con el metal activo de Pt. En este sentido, como puede observarse en las Figuras 5.11 y 5.12, al impregnarse los promotores de Ga e In sobre el soporte se encuentran

fracciones mayoritarias de especies iónicas. Este efecto de co-reducción podría ayudar a explicar el mayor grado de reducibilidad para el Pt que se encuentra en estos catalizadores bimetálicos.

5.4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se seleccionaron catalizadores de ambas series bimetálicas y se realizaron medidas de TEM sobre los mismos. En la Figura 5.13 se muestran las micrografías junto a sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partículas para los catalizadores seleccionados, a partir de los cuales se calculó el tamaño medio de partícula.

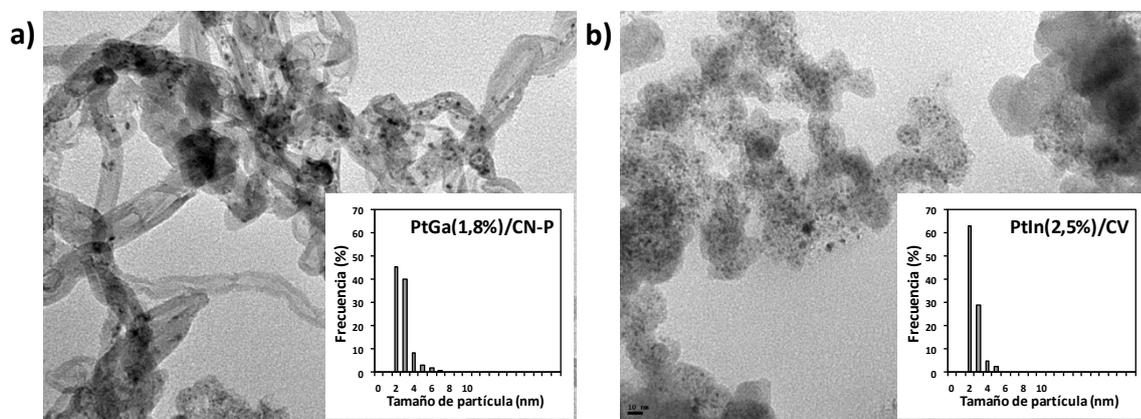


Figura 5.13. Imágenes de TEM y sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para los diferentes catalizadores: a) PtGa(1,8%)/CN-P, b) PtIn(2,5%)/CV.

A partir de estos resultados de TEM se puede observar que los tamaños medios de las partículas de Pt para los catalizadores bimetálicos de PtGa(1,8%)/CN-P y PtIn(2,5%)/CV, 2,3 y 2 nm (calculados según los histogramas), respectivamente, resultan muy similares a los que presentaban los catalizadores monometálicos (Capítulo 4).

Se puede observar de los histogramas de cada catalizador que las distribuciones de tamaño medio de partícula resultan diferentes. Para el catalizador PtGa se verifica una frecuencia de 45 % para partículas de 2 nm y de 40 % para partículas de 3 nm. Para el catalizador de PtIn se verifica una frecuencia de 63 % para partículas de 2 nm y una frecuencia menor al 30 % para partículas de 3 nm. Según estos resultados el catalizador de PtIn muestra una distribución más angosta que el catalizador de PtGa. Asimismo, en ambos casos existe una contribución mayoritaria de partículas pequeñas al área total de Pt.

5.4.1.5. Discusión acerca de los resultados de caracterización para los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn

Tal como fuera mencionado para las series catalíticas estudiadas en la sección anterior, surgen como consecuencia de los resultados de caracterización dos aspectos importantes: *i.* el segundo metal (Ga o In) genera modificaciones en la estructura de la fase metálica de Pt, y *ii.* el soporte (CN-P o CV) interacciona con los metales dando lugar a diferentes efectos de dilución, bloqueo o formación de aleaciones.

Con respecto a la fase bimetálica de PtGa se podría decir que se comporta de manera similar sobre ambos soportes. En este sentido, los resultados de TPR muestran reducibilidades similares para el Pt y Ga tanto sobre CV como sobre CN-P, con lo cual se podría pensar que las especies iónicas o reducidas sobre CN-P podrían llegar a ser las mismas que se encuentren sobre CV, dando lugar a la formación de las mismas fases. Mediante XPS, los comportamientos de ambas series resultan comparables, se encuentra una fracción mayoritaria reducida del promotor y se repite la tendencia al aplicar el tratamiento de nitrógeno, lo que resulta en un mayor enriquecimiento superficial de Ga. Teniendo en cuenta todos estos resultados se podría pensar que existiría una cierta fracción de Ga formando fases aleadas con el Pt sobre los diferentes soportes. Se debe tener en cuenta que no existe prácticamente bibliografía sobre el tema, por lo que si bien no se podría afirmar que existan fases aleadas, tampoco podrían ser descartadas. Por otro lado, la fracción que permanece en estado iónico en los catalizadores resultaría suficiente como para ejercer un efecto promotor sobre el metal activo, mientras que una parte de dicha fracción estaría ubicada sobre el soporte inhibiendo los sitios ácidos del mismo.

Con respecto a los catalizadores de PtIn soportados sobre CN-P y CV se pudo observar que la modificación que produce el promotor adicionado resulta mucho más importante que para las series de PtGa. En general se puede decir que la cupla de PtIn presenta un comportamiento similar tanto sobre CN-P como sobre CV. Cuando se analizaron los resultados de las reacciones sonda se pudo observar, en particular, que los valores de $E_{a_{CH}}$ no sufren mayores modificaciones a medida que se aumenta la carga de In adicionada al catalizador, lo que sucede en ambas series. Este hecho conduce a pensar en la posibilidad de que diferentes fases se estén formando con las distintas cargas. Teniendo en cuenta los cambios en las actividades iniciales de las reacciones sonda y la modificación particular de

las energías de activación se podría pensar en que especies aleadas podrían estar presentes. Por medio de los resultados obtenidos por TPR se puede observar una fuerte interacción entre Pt-In, con un marcado corrimiento hacia menores temperaturas del pico correspondiente a la reducción del Pt y el subsiguiente aumento del área de dicho pico a medida que aumenta el contenido de In en los catalizadores. Por su parte, los resultados de XPS muestran una fracción muy elevada de especies de In en estado cerovalente (alrededor del 90 %) para ambas series sobre CN-P y CV. Por consiguiente, analizando todos los resultados mencionados se podría afirmar que existiría una modificación electrónica de la fase metálica probablemente debida a la presencia de una fracción importante de especies aleadas de PtIn, sin descartar el efecto promotor que ejerce la pequeña fracción de especies de In que permanecen iónicas. Tal como fue mencionado para el caso del Sn, se debe tener en cuenta la influencia que tendría el soporte sobre las diferentes interacciones entre metal-metal y metal-soporte. Así, según la literatura, los materiales carbonosos poseen un carácter relativamente inerte, este hecho disminuiría las interacciones entre metal-soporte [1] y facilitaría la reducibilidad entre los metales favoreciendo las interacciones metal-metal dando lugar a la formación de fases aleadas [3,5]. Sin embargo, la bibliografía acerca de fases aleadas de PtIn resulta escasa en general, y se podría decir que esta cupla difiere del comportamiento típico de los catalizadores bimetálicos en los que la fracción iónica ejerce mayormente el efecto promotor.

5.4.2. Evaluación catalítica de catalizadores de PtGa y PtIn: Hidrogenación de citral

En las Tablas 5.13 y 5.14 se listan los catalizadores bimetálicos que fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de citral. Todos los catalizadores fueron reducidos “in situ” en flujo de H₂ a una temperatura de 350 °C durante 3 h y luego fueron enfriados a la temperatura de reacción, antes de llevar a cabo la reacción de hidrogenación de citral.

En el Capítulo 1 se muestra y explica el esquema de reacción de la hidrogenación de citral y en el Capítulo 2 se dan detalles de los pasos experimentales y características del equipamiento utilizado para llevar a cabo la reacción de citral.

Tabla 5.13. Tiempo de reacción al alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95 % y los valores correspondientes de selectividad hacia Al para las series catalíticas de PtGa. En todos los catalizadores la carga de Pt es del 5 %

Catalizador	Relación molar Ga/Pt	Tiempo de reacción (h)
Pt/CN-P	----	7,00
PtGa(0,6%)/CN-P	0,33	0,12
PtGa(1,8%)/CN-P	1,00	0,75
PtGa(3,12%)/CN-P	1,75	15,00
[PtGa(1,8%)/CN-P]-N ₂	1,00	12,00 (66 %)*
Pt/CV	----	3,30
PtGa(0,6%)/CV	0,33	1,30
PtGa(1,8%)/CV	1,00	2,35
PtGa(3,12%)/CV	1,75	20,0 (41 %)*
[PtGa(1,8%)/CV]-N ₂	1,00	5,50

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversiones menores al 95 %.

Tabla 5.14. Tiempo de reacción al alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95% y los valores correspondientes de selectividad hacia Al para las series catalíticas de PtIn. En todos los catalizadores la carga de Pt es del 5 %

Catalizador	Relación molar In/Pt	Tiempo de reacción (h)
Pt/CN-P	----	7,00
PtIn(0,97%)/CN-P	0,33	0,20
PtIn(1,94%)/CN-P	0,66	0,40
PtIn(2,5%)/CN-P	0,85	0,40
PtIn(2,95%)/CN-P	1,00	13,0 (68 %)*
[PtIn(2,5%)/CN-P]-N ₂	0,85	0,13
Pt/CV	----	3,30
PtIn(0,97%)/CV	0,33	5,00
PtIn(1,94%)/CV	0,66	5,50
PtIn(2,5%)/CV	0,85	2,50
PtIn(2,95%)/CV	1,00	10,0 (33%)*
[PtIn(2,5%)/CV]-N ₂	0,85	0,25

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversión menores al 95 %.

Para realizar un análisis completo de actividad, en la Figura 5.14 se muestran los resultados de la conversión de citral hacia todos los productos en función del tiempo de reacción para las series catalíticas en estudio PtGa/CN-P, PtGa/CV, PtIn/CN-P y PtIn/CV. En dichas figuras se muestran las curvas de conversión para un mismo tiempo de reacción (5 h), con el fin de realizar una buena comparación del comportamiento catalítico en el inicio de la reacción para cada catalizador, cabe aclarar que todas las reacciones fueron llevadas hasta su conversión total con el consiguiente análisis de productos de reacción.

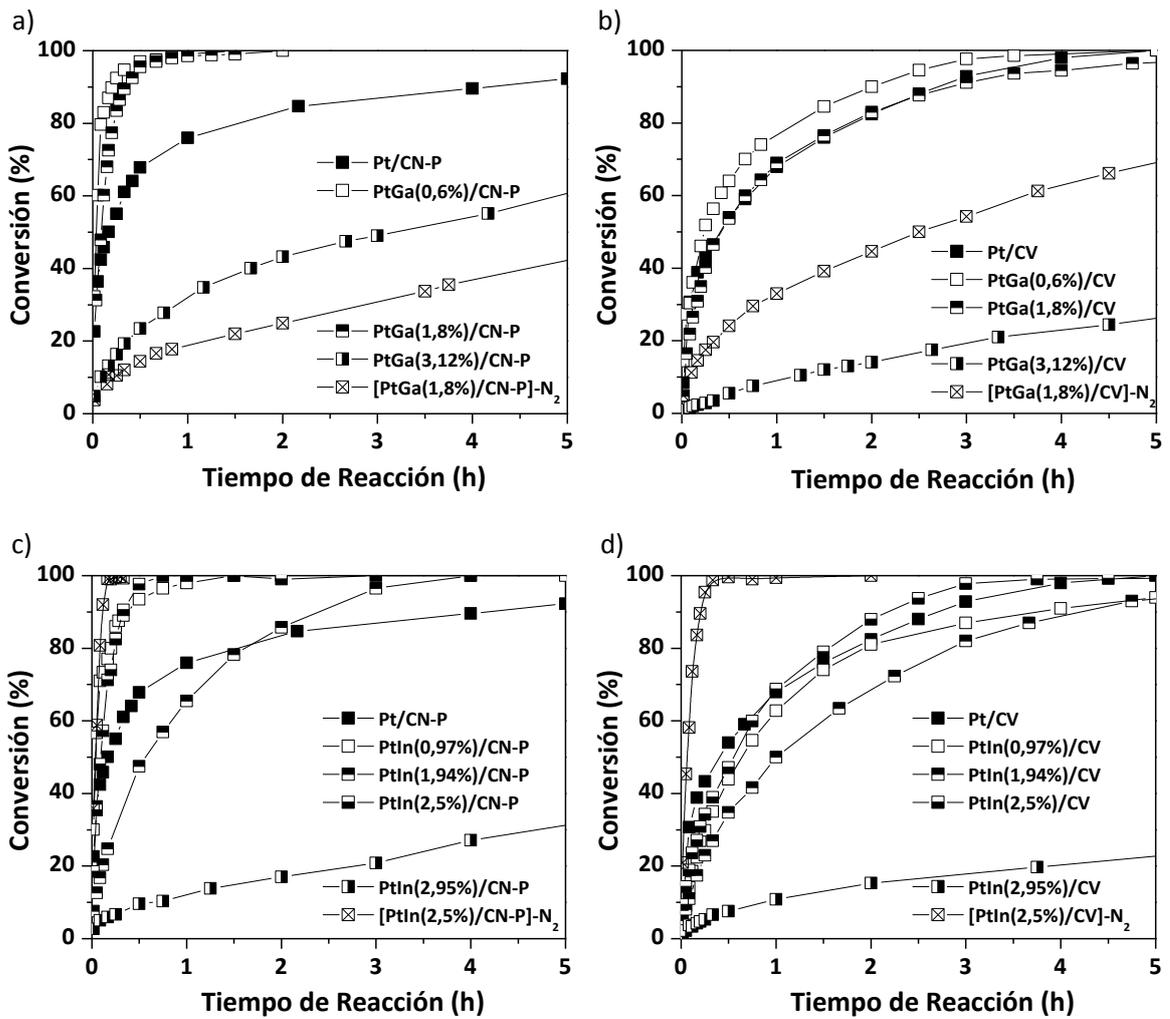


Figura 5.14. Conversión de citral en función del tiempo de reacción para las diferentes series bimetalicas catalíticas: a) PtGa/CN-P, b) PtGa/CV, c) PtIn/CN-P y d) PtIn/CV.

Además, con el objetivo de comparar claramente las diferentes actividades de cada serie catalítica, en la Figura 5.15 se presenta la actividad relativa en función del contenido de Ga o In para todas las series catalíticas.

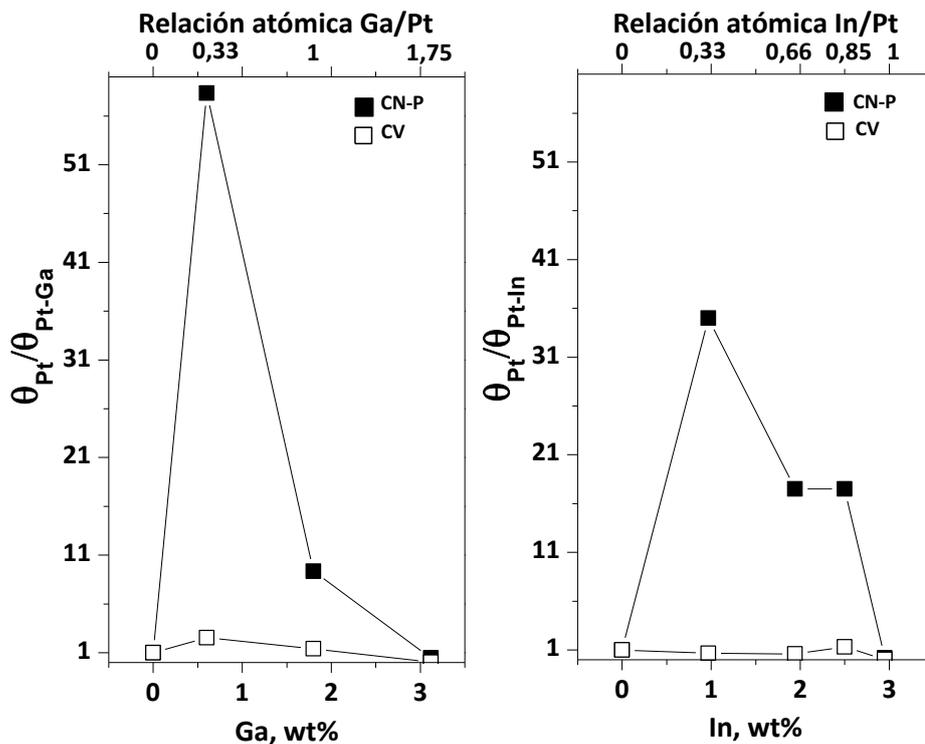


Figura 5.15. Actividad relativa ($\theta_{Pt} / \theta_{Pt-M}$) para la reacción de hidrogenación de citral en función del contenido de promotor M (Ga o In) para las series catalíticas soportadas sobre CN-P y CV.

Con respecto a las actividades catalíticas de los catalizadores estudiados, puede observarse que las actividades de los catalizadores bimetálicos de PtGa/CN-P, PtIn/CN-P y PtGa/CV resultan mayores que las actividades de los catalizadores monometálicos, exceptuando los catalizadores con las cargas más elevadas de promotor: PtGa(3,12%)/CN-P, PtGa(3,12%)/CV y PtIn(2,95%)/CN-P. A partir de la Figura 5.14 en la que están representadas las curvas de conversión de citral para todos los catalizadores, se puede observar la misma tendencia. Sin embargo, para la serie catalítica de PtIn/CV, se observa una disminución en la actividad catalítica de estos catalizadores bimetálicos con respecto al catalizador monometálico en todas las cargas, exceptuando el catalizador con la carga de 2,5 % de In (Tabla 5.14). Sin embargo, debe notarse que en estas series no se observa una clara tendencia en el comportamiento de la actividad tal como sucedía en las series de PtFe y PtSn, en las que la actividad aumentaba a medida que se incrementaba la carga de promotor en el catalizador. Asimismo, en la Figura 5.15 se presentan las actividades relativas de los catalizadores bimetálicos. Es de resaltar el hecho de las actividades relativas obtenidas para PtGa y PtIn resultan mucho mayores a las obtenidas para PtFe y PtSn (ver Figura 5.15). En

este sentido, sólo la actividad relativa para los catalizadores bimetálicos con la mayor carga de promotor estudiada llega a ser hasta 10 veces menor que el valor del monometálico correspondiente. Mientras que para el resto de las cargas la actividad relativa resulta mayor que la correspondiente al catalizador monometálico, llegando a alcanzar valores de hasta 60 veces más para el caso del catalizador de PtGa(0,6%)/CN-P y de hasta 35 veces más para el catalizador PtIn(0,97%)/CN-P. En cuanto a las actividades de los catalizadores tratados con nitrógeno, que se presentan en las Tablas 5.13 y 5.14, los resultados para ambas cuplas son contrapuestos. Por un lado, los catalizadores de PtGa/CN-P y PtGa/CV tratados con N₂ presentan mayor actividad que los mismos catalizadores sin tratamiento térmico, particularmente el catalizador [PtGa(1,8%)/CN-P]-N₂ presenta una actividad 50 veces mayor que su catalizador homólogo. Por otro lado, los catalizadores de PtIn/CN-P y PtIn/CV tratados con N₂ muestran actividades mucho menores que sus homólogos sin tratamiento, alcanzando valores hasta 10 veces menores en el caso del catalizador [PtIn(2,5%)/CV]-N₂. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta los valores de las relaciones atómicas superficiales de Pt/C y M/Pt (M: Ga o In) hallados por XPS, los que ayudarían a obtener conclusiones sobre el comportamiento antes mencionado. Para los catalizadores de PtGa, la relación Pt/C sufre una disminución al aplicar el tratamiento de N₂, mientras que la relación de Ga/Pt que ya presenta valores elevados aumenta aun más. Para los catalizadores de PtIn, la relación Pt/C no sufre modificaciones significativas al ser aplicado el tratamiento térmico en ambas series bimetálicas, mientras que la relación In/Pt disminuye prácticamente a la mitad del valor del catalizador sin tratamiento. En las fluctuaciones de estos valores se ven reflejados los cambios que sufren las fases bimetálicas como consecuencia de aplicar un tratamiento térmico, el que estaría modificando levemente la cantidad de sitios de Pt expuestos sobre los catalizadores de PtIn con respecto a los catalizadores de PtGa en los que se observa una menor relación Pt/C. Asimismo, el promotor produciría efectos opuestos. Por un lado, en los catalizadores de PtGa se verifica un aumento de los átomos de Ga expuestos superficialmente, lo que conduce a pensar que el promotor podría encontrarse bloqueando los átomos de Pt en mayor medida luego del tratamiento. Por otro lado, en los catalizadores de PtIn la cantidad de átomos de In expuestos disminuye mientras la cantidad de átomos de Pt expuestos permanece casi sin alterarse, esto daría lugar a un acomodamiento de los metales. Todo esto ayudaría a explicar la elevada actividad global para estos catalizadores de PtIn. Sin embargo, cabe destacar que si bien los comportamientos de las cuplas estudiadas resultan similares sobre ambos soportes, no son iguales exactamente, ya que los

grandes cambios en los valores de las actividades se verifican para las cupla PtGa sobre CN-P y PtIn sobre CV, mientras que para PtGa/CV y PtIn /CN-P los cambios son menos marcados. Estas diferencias se deben exclusivamente a un efecto de interacción entre los metales y el soporte.

Cabe destacar que estos promotores se comportan de tal forma que una fracción de los mismos se ubica en las cercanías de los átomos de Pt y podrían promover selectivamente reacciones de hidrogenación [16,17], mientras que otra fracción podría interaccionar con los grupos ácidos superficiales del soporte envenenado e inhibiendo las reacciones laterales indeseables. Sin embargo, se debe remarcar que existen diferencias importantes en cuanto a dichas fracciones, dependiendo de la naturaleza del soporte y del promotor adicionado. Además, se debe tener en cuenta el hecho de que al aumentar el contenido de promotor, la dilución o bloqueo del Pt metálico aumenta y esto conduciría a una disminución en la actividad. Esto es lo que sucede para las mayores cargas estudiadas. Por otro lado, se debe tener en cuenta otros aspectos que sirvan para dilucidar las diferencias encontradas en lo que respecta a la actividad relativa para los catalizadores de PtGa y PtIn sobre CN-P y CV. Así, los cambios en la actividad relativa entre los catalizadores bimetálicos se deberían atribuir además al estado de oxidación que presente el promotor en estos catalizadores. A partir de los resultados de XPS, para los catalizadores de PtGa, el Ga permanece un 30-40 % en estado iónico mientras que el otro 60-70 % permanece en estado cerovalente. La fracción de Ga iónico inhibiría las reacciones laterales lo que se traduce en una mejora en la velocidad de hidrogenación global en comparación con los valores correspondientes al catalizador monometálico. La fracción de Ga cerovalente podría dar lugar a la formación de fases aleadas en parte, mientras que otra fracción podría permanecer sobre el soporte o sobre el Pt ejerciendo efectos de bloqueo más que de dilución. A pesar de que en estos casos no se puede descartar la posible presencia de aleaciones por el alto porcentaje de Ga cerovalente presente en estos catalizadores, no se podría desestimar que estas aleaciones resulten activas en reacciones de hidrogenación. Con respecto a la actividad relativa de la serie de PtIn/CN-P, se puede observar una tendencia particular a medida que se aumenta el contenido de In en el catalizador bimetálico, encontrando un máximo en el valor de la actividad relativa para la menor carga de In (ver Figura 5.15). Este hecho estaría indicando que sólo sería necesaria una muy pequeña cantidad de In para lograr el efecto promotor en las reacciones de hidrogenación deseadas e inhibir las reacciones laterales indeseables. Sin embargo, para la serie de PtIn/CV la actividad relativa no presenta un máximo significativo

diferenciándose así de la serie anterior, lo que podría deberse a distintos grados de exposición de la fase metálica y requerimientos estéricos diferentes entre ambos soportes.

De todo lo antes mencionado se desprende la necesidad de analizar los cambios en la selectividad para los distintos catalizadores, ya que la actividad catalítica se relaciona con el efecto promotor sobre ciertas reacciones de hidrogenación y con la inhibición de otras reacciones indeseables. En la Figura 5.16 se muestran los valores de selectividad hacia los distintos productos de reacción medidos a tres niveles de conversión de citral (35 %, 65 % y 95 %) para todas las series catalíticas de PtGa y PtIn soportados sobre CN-P y CV. Además, a los fines de resaltar las selectividades hacia el producto deseado, en la Figura 5.17 se muestran los valores de selectividad hacia alcoholes insaturados (AI) correspondientes a todos los catalizadores bimetálicos de las series catalíticas estudiadas.

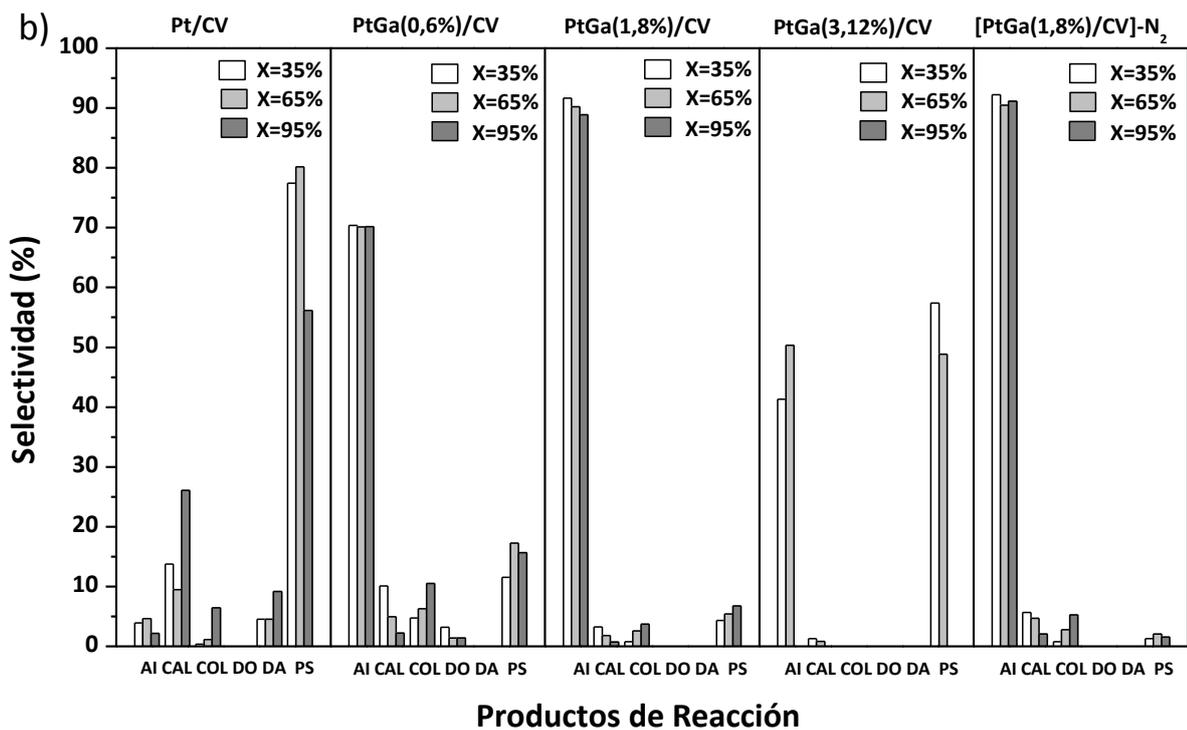
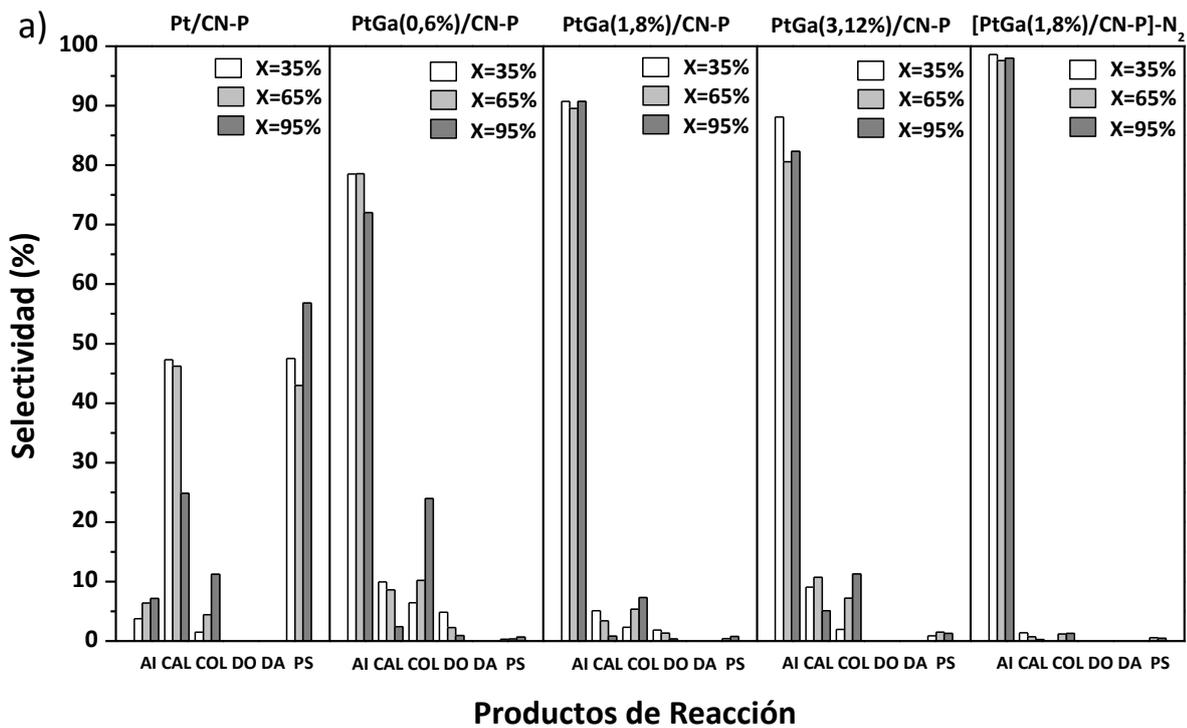


Figura 5.16. Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para las series catalíticas bimetálicas: a) serie catalítica de PtGa/CN-P, b) serie catalítica de PtGa/CV. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

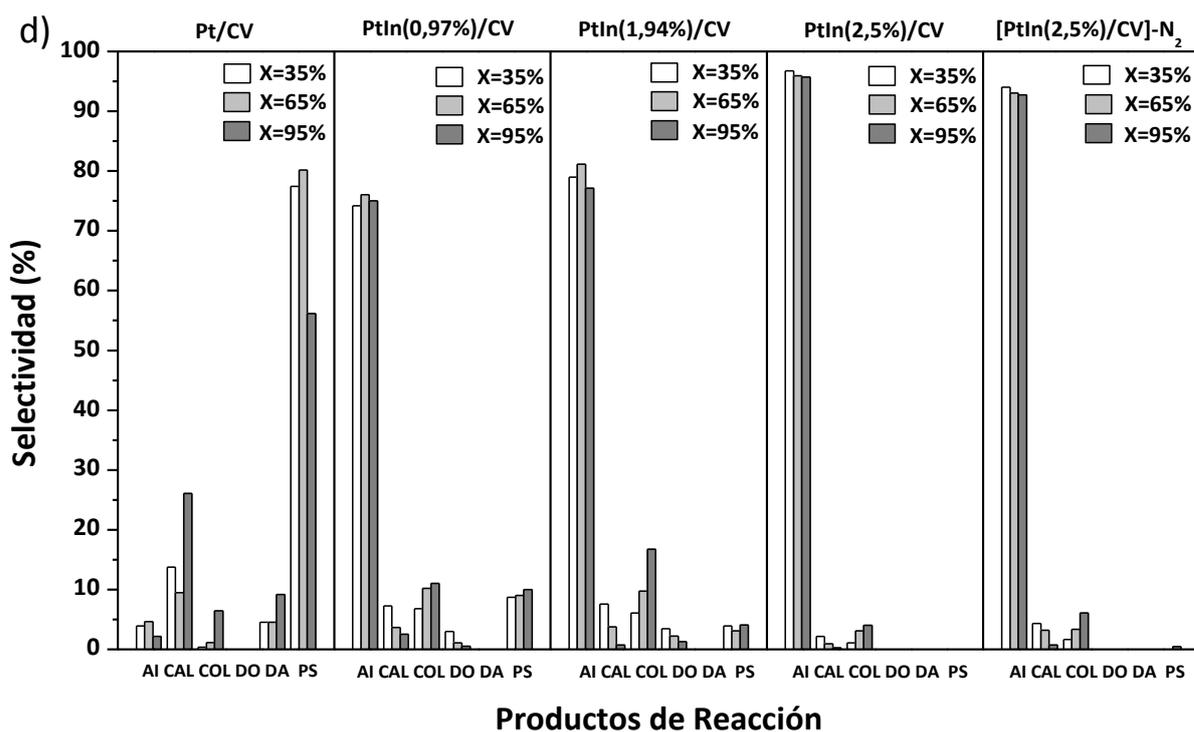
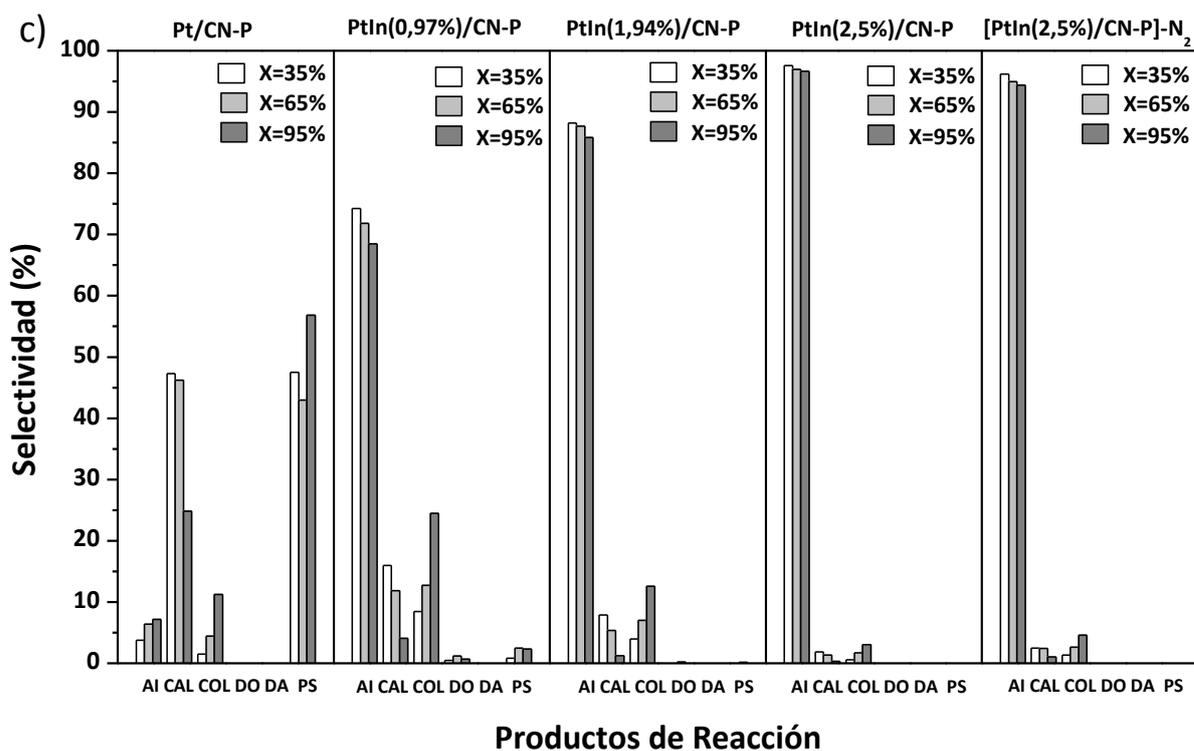


Figura 5.16. (continuación) Selectividades hacia los diferentes productos medidas a diferentes niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para las series catalíticas bimetalicas: c) serie catalítica de PtIn/CN-P, d) serie catalítica de PtIn/CV. AI: alcoholes insaturados, CAL: citronelal, COL: citronelol; DO: dimetiloctanol, PS: productos secundarios.

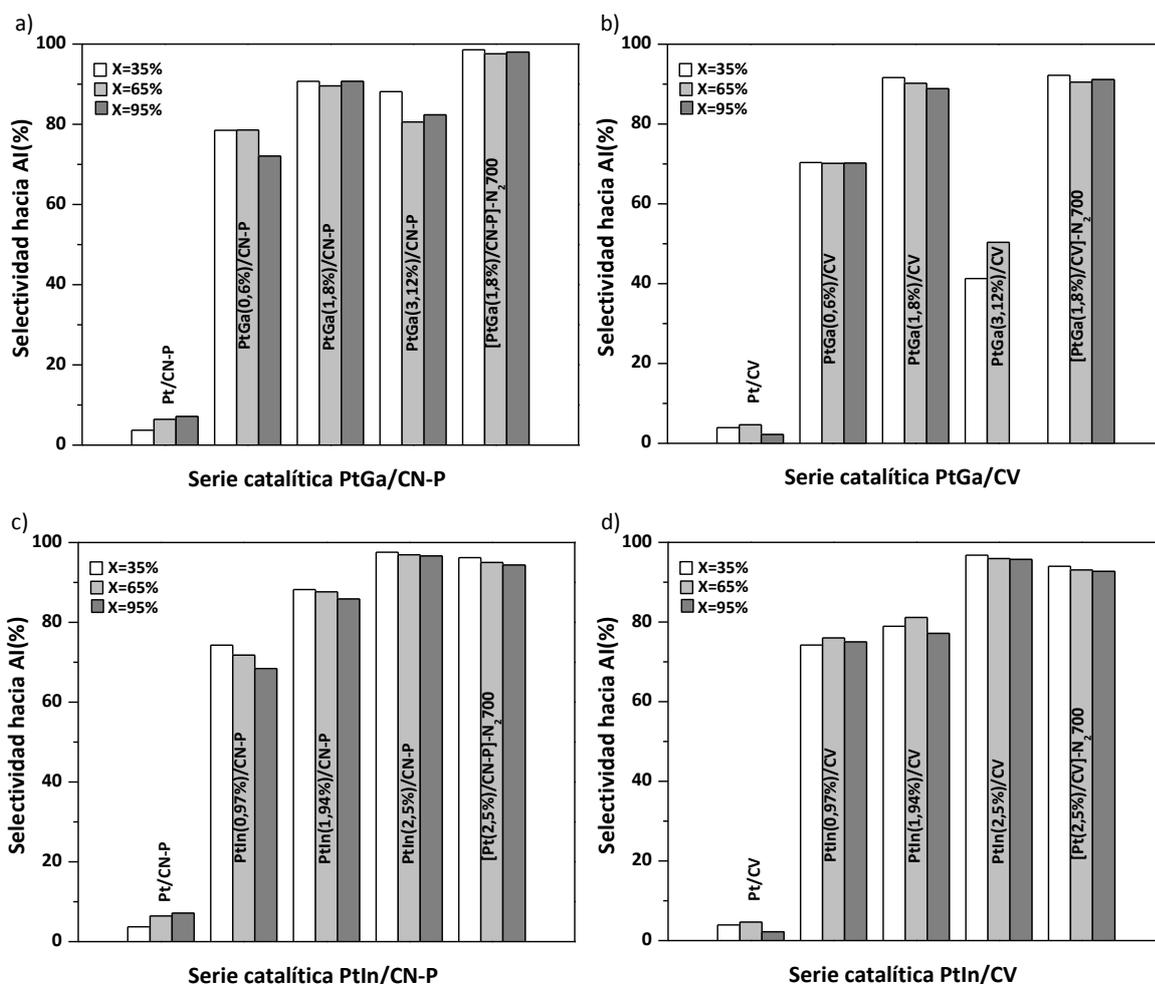


Figura 5.17. Selectividades hacia AI medidas a diferentes niveles de conversión de citral (35%, 65% y 95%) para las series catalíticas bimetálicas: a) serie catalítica PtGa/CN-P, b) serie catalítica PtGa/CV, c) serie catalítica de PtIn/CN-P, d) serie catalítica de PtIn/CV. AI: alcoholes insaturados.

De los resultados de selectividad presentados en las Figuras 5.16 y 5.17 se observa que los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre CV y CN-P no resultan selectivos hacia los productos deseados (AI). En estos catalizadores se verifica la formación de una cantidad elevada de productos secundarios (PS) dando como resultado una baja selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace conjugado. El catalizador Pt/CN-P resulta más selectivo hacia los productos de la mono y bihidrogenación que el catalizador Pt/CV. Tal como fuera antes mencionado, esto ayudaría a explicar con mayor claridad las diferencias en lo que a actividad catalítica se refiere. Además, la presencia de grupos oxigenados diferentes y distintas accesibilidades hacia los sitios activos serían causas

provenientes del soporte que marcarían las diferencias en cuanto a selectividad hacia Al y actividad catalítica en las distintas series.

En las Figuras 5.16 y 5.17 se puede observar un cambio inmediato en los valores de selectividad hacia Al cuando se agrega un segundo metal como promotor, resultando en valores significativamente más elevados de selectividad que los obtenidos para los correspondientes catalizadores monometálicos [34,36]. Para el caso de los catalizadores bimetalicos de PtGa (Figuras 5.16 a) y b)) se puede observar que a medida que aumenta el contenido de Ga agregado al Pt, también aumenta la selectividad hacia Al, mientras que la selectividad hacia las reacciones laterales decrece de forma abrupta, inclusive para la menor carga de Ga aplicada. Sin embargo, existe una excepción a esta tendencia en la mayor carga analizada (3,12 % de Ga) en Pt/CV, la que se corresponde con un valor de relación atómica $Ga/Pt > 1$ por lo que se podría pensar que el Ga se encontraría bloqueando las partículas de Pt. Este efecto sería mucho más evidente sobre el CV donde la selectividad disminuye más de un 40 % respecto del valor correspondiente a la carga inmediata inferior (1,8 % de Ga). Por otro lado, la selectividad hacia CAL decrece inclusive para la menor carga de Ga con respecto al catalizador monometálico correspondiente a cada soporte. Sin embargo, para la carga más elevada particularmente sobre CN-P la selectividad hacia CAL sufre un ligero aumento respecto del valor correspondiente a la carga inmediata inferior. En cuanto a la selectividad hacia COL, se puede observar en ambas series una disminución de dicho valor al aumentar la carga del promotor, pero con respecto al catalizador monometálico la carga más baja presenta mayor selectividad hacia COL en ambos soportes.

Con respecto a los resultados expuestos para la cupla PtGa se deben aclarar algunos aspectos concernientes al mecanismo de promoción del Ga en particular. En principio, las especies iónicas de Ga se ubicarían sobre los sitios ácidos del soporte [53], inhibiendo reacciones laterales desde muy bajas cargas. Esto contribuiría favorablemente a la selectividad hacia Al sobre ambos soportes. Asimismo, el Ga ejerce un efecto promotor sobre el Pt de dos maneras diferentes. Por un lado, la concentración de Ga iónico presente en los alrededores de las partículas de Pt modificaría la fase metálica lo suficiente como para favorecer la hidrogenación de los grupos C=O. Por otro lado, cabe la posibilidad de que el Ga logre formar fases aleadas con el Pt, ya que se ha encontrado en la literatura de que el Ga presentaría una carga ligeramente positiva en estas fases aleadas [30], lo cual podría incrementar la polarización del grupo C=O. Así, el Ga cerovalente ubicado en las cercanías

del Pt formaría sitios bimetalicos con cierta polaridad generada a partir de un desplazamiento de densidad electrónica desde el Ga hacia el Pt. Estos sitios bimetalicos serían capaces de interactuar con el grupo carbonilo que se busca hidrogenar [17,18]. Además, se debe tener en cuenta que se podría llegar a eliminar en estos catalizadores la competencia entre los grupos C=O y C=C por un mismo sitio favoreciendo la hidrogenación del carbonilo lo que depende de factores estéricos inherentes al soporte o del medio de reacción [18]. Así, al aumentar la cantidad de Ga adicionada al Pt sobre ambos soportes, no sólo se observa un incremento en la selectividad hacia Al, sino que la hidrogenación de CAL decrece abruptamente. Se debe considerar entonces que el modo de adsorción de las moléculas de citral puede llegar a modificarse con la variación de la densidad de las moléculas que compiten por los mismos sitios, por lo que la adsorción de citral a través del enlace C=C requeriría de una determinada estructura para los sitios de adsorción, y mayor cantidad de átomos H accesibles sobre la superficie metálica en comparación a la adsorción de citral a través del enlace C=O. Recordando los valores elevados de la relación atómica superficial Ga/Pt obtenidos por XPS, se podría decir que el efecto de dilución y/o bloqueo que ejercen las partículas de Ga sobre el Pt resulta suficiente para evitar que el doble enlace se hidrogene, lo que se traduce en la gran disminución de los productos secundarios en los productos de reacción. Analizando estos factores parecería que el Ga podría ejercer un efecto promotor sobre el Pt similar al del Fe, pero se ha encontrado información en la literatura confirmando que el Ga genera un efecto promotor mucho más fuerte que el Fe sobre la selectividad hacia Al en reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados [17]. Por último, se debe destacar el incremento en la selectividad del catalizador [PtGa(1,8%)/CN-P]-N₂ con respecto a los valores obtenidos para el catalizador sin tratamiento, alcanzando 98 % de selectividad hacia Al. En este catalizador se logra una solución de compromiso entre el tamaño y la interacción de las partículas y el contenido de promotor sobre el soporte. Sin embargo, no resulta favorable en este caso el tratamiento térmico para la actividad catalítica, lo que se puede comprender al tener en cuenta los efectos de bloqueo que se evidencian por medio de los resultados de XPS. Por otro lado, para el catalizador [PtGa(1,8%)/CV]-N₂, no se obtienen cambios significativos en la selectividad por lo que la pérdida de actividad catalítica se puede explicar a la luz de los resultados expuestos.

Al analizar las series catalíticas de PtIn sobre ambos soportes se consideran otros efectos para comprender los resultados de selectividad obtenidos. En las Figuras 5.16 y 5.17 se

pueden observar cambios importantes en la selectividad inclusive para los catalizadores bimetalicos con la menor carga de In sobre ambos soportes. En estos casos la selectividad alcanza valores de 70-80 % para la menor carga de In (0,97 % de In), mientras que para la carga óptima de In llega a ser de 97 % (2,5 % de In) a una conversión de citral del 95 %. Esta tendencia resulta ser muy similar en ambas series, PtIn/CN-P y PtIn/CV. Los resultados concernientes a selectividad estarían indicando que el In tendría un efecto promotor más marcado que el Ga, por el hecho de que la carga óptima necesaria para alcanzar un buen desempeño catalítico se logra en el caso del Ga con una relación atómica de Ga/Pt=1 mientras que en el caso del In resulta suficiente una relación In/Pt<1. Tal como se explicó anteriormente para el Sn, el In también es un elemento del bloque s,p con la característica de que al preparar el catalizador permanece mayormente en estado iónico sin enlazarse al grupo oleofínico, a diferencia de lo que sucedía con el Fe el cual presenta la posibilidad de acomplejarse. Asimismo, es de suma importancia la cantidad de In cerovalente que contienen los catalizadores bimetalicos finales en este estudio, ya que comúnmente la fracción mayoritaria resulta ser la iónica para ejercer el efecto promotor. En este sentido, se puede decir que mediante el análisis de los resultados se verifica la posibilidad de formación de diferentes fases bimetalicas, dentro de las que estarían presentes las fases aleadas. Mediante los resultados de XPS se puede ver que prácticamente todo el In se encuentra reducido al estado metálico para todas las cargas. Entonces, teniendo en cuenta lo encontrado en la literatura [102] se debería pensar que la pequeña fracción de In iónico (entre 9 y 14 % dependiendo de la carga de In) sería la responsable de la promoción de la fase metálica para generar ese aumento en la selectividad hacia Al, por lo que debería envenenar los sitios ácidos del soporte inhibiendo así las reacciones laterales, y activar el grupo carbonilo actuando como sitio ácido de Lewis [28,29]. La activación del grupo carbonilo depende entonces de la promoción del catalizador monometálico mediante un compuesto iónico que contenga cationes (los que actuarán como sitios ácidos de Lewis) [12,17]. Sin embargo, al pensar que sólo un 10 % de la carga de In, por ejemplo para la carga óptima, se destina a la activación del grupo C=O, estos fundamentos no parecen ser suficientes para explicar en forma completa los excelentes resultados obtenidos. Es por esto que se deberán proponer otros fundamentos que contemplen el 90 % de In restante (como cerovalente) para lograr dar claridad a los importantes incrementos que se ve en la selectividad hacia Al en estas series bimetalicas. Por lo expuesto anteriormente se debe incluir en el análisis de los resultados la posible presencia de fases aleadas y analizar de qué

manera estas fases podrían ejercer su influencia sobre el mecanismo de activación y posterior hidrogenación deseada del enlace carbonilo. El conjunto de resultados de caracterización conduce a pensar que una fracción importante del In cerivalente se encuentra formando aleaciones con las partículas de Pt metálico, lo que conformaría probablemente la causa principal de las modificaciones en la fase metálica. Esto se puede afirmar con bastante certeza debido al alto porcentaje de especies reducidas de In que presentan todos los catalizadores bimetalicos en ambas series. Sin embargo, también existe la posibilidad de que una cierta fracción de In reducido esté ubicada en las cercanías del Pt sin formar aleaciones. Estas especies de In^0 y determinada cantidad de las fases aleadas contribuyen a la promoción de la fase metálica ejerciendo efectos de dilución y/o bloqueo lo que desfavorecería la adsorción del doble enlace. Además, no se debe perder de vista que existe una fracción de especies oxidadas ($\text{In}^{\text{iónico}}$) que ejercen un efecto promotor típico por medio del cual el grupo carbonilo sufre una polarización selectiva y se favorece así su hidrogenación. Sin embargo, al igual que lo que sucedía en los catalizadores de PtSn, la cantidad de especies iónicas resulta muy baja para adjudicarle el efecto promotor completo. Asimismo, cabe destacar que el In^0 resulta catalíticamente inactivo para hidrogenar dobles enlaces por sí mismo [103]. A pesar de que se haya encontrado bibliografía sobre la cupla PtIn y existiera la posible formación de aleaciones [60,61,103], no se ha podido encontrar bibliografía para las aleaciones de PtIn y su influencia en la selectividad hacia Al para la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados, por lo que el origen de este efecto no ha sido aclarado y se pueden postular ciertas hipótesis al respecto. Así, para las series catalíticas de PtIn sobre CN-P y sobre CV se propone en la presente Tesis que las especies aleadas de PtIn podrían ser las responsables mayormente del incremento de los valores de selectividad hacia Al en la reacción de hidrogenación de citral.

Con respecto al mecanismo de promoción de las aleaciones de PtIn, la bibliografía no menciona nada referido a hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, pero por otro lado se encuentran algunos trabajos que estudian estas aleaciones para otras aplicaciones catalíticas [60,61,102,104,105]. En este sentido, se puede decir que uno de los mecanismos de promoción de las fases aleadas estaría basado en la polarización de las mismas, por medio de una transferencia de densidad electrónica del In hacia el Pt, de la misma manera que sucedía con las aleaciones de PtSn [64]. Este pasaje de cargas desde el In hacia el Pt genera un cambio en la nube electrónica de los átomos de Pt depositados sobre el soporte

induciendo determinada polaridad sobre la aleación, dejando a los átomos de In cargados positivamente y a los átomos de Pt cargados negativamente dentro de la aleación. Así, los átomos de In cargados positivamente serían ahora capaces de actuar como sitios ácidos de Lewis y favorecer la hidrogenación del grupo carbonilo. Además, en todos estos catalizadores la hidrogenación subsiguiente de los alcoholes insaturados hacia citronelol no se llevaría a cabo sobre la aleación, probablemente debido a que los Al formados se adsorben de manera vertical lo que dificulta la activación del enlace C=C para ser hidrogenado. Finalmente, los sitios bimetalícos polarizados que surgen a partir de las fases aleadas podrían estar ayudando a las especies de In oxidadas en su función típica de promotor.

Con respecto a los catalizadores de PtIn tratados térmicamente con N_2 , se puede observar en las Figuras 5.16 y 5.17 que no resultan favorecidas las selectividades hacia Al sobre ningún soporte, verificándose una leve disminución en este valor. Cabe destacar que en cuanto a actividad el efecto es opuesto, en ambos catalizadores, [PtIn(2,5%)/CN-P]- N_2 y [PtIn(2,5%)/CN-P]- N_2 , se muestra un incremento en la actividad catalítica lo que se traduce en una disminución abrupta en el tiempo de reacción necesario para alcanzar un 95 % de conversión de citral.

Teniendo en cuenta la discusión anterior, en la Figura 5.18 se presenta un esquema de los modelos propuestos para las cuplas de PtGa y de PtIn sobre ambos soportes estudiados.

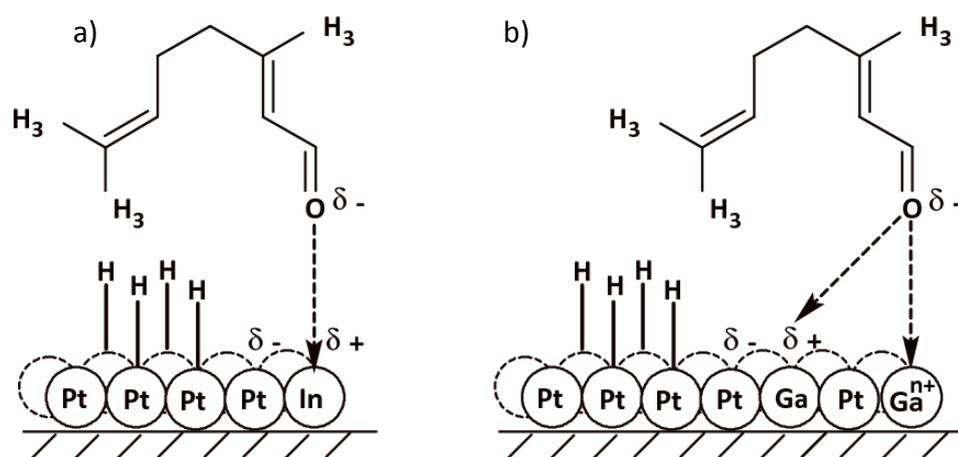


Figura 5.18. Esquemas de los modelos propuestos para la hidrogenación del grupo C=O en:
a) catalizadores de PtIn y b) catalizadores de PtGa.

Finalmente, los resultados de la hidrogenación de citral se deben correlacionar con las características de la fase metálica y la interacción que la misma posea con el soporte. En toda la extensión del presente trabajo de Tesis se han presentado pruebas que certifican la importancia de considerar el efecto del soporte (diferentes carbones) en la formación de distintas fases Pt-M (M: Ga o In). Sin bien los carbones activados son los elegidos comúnmente para preparar catalizadores activos para reacciones de hidrogenación selectiva, poco es lo que se ha estudiado sobre el tipo de soportes carbonosos (de baja área) que se utilizan en este trabajo de Tesis. Además, ningún trabajo sobre reacciones de hidrogenación de citral en el que se use un material carbonoso como soporte, informa sobre selectividades hacia Al tan elevadas (98 %) en ciertos catalizadores y actividades catalíticas tan buenas en otros. En esta sección en particular, no sólo se utilizan dos tipos de carbones (CN-P y CV) poco estudiados en este tipo de reacción, sino que se aplican dos cuplas que resultan totalmente novedosas en cuanto a su aplicación en reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados se refiere. La cupla PtGa se ha utilizado anteriormente, pero no sobre este tipo de carbones por lo que fue seleccionada para este estudio. La cupla PtIn no ha sido estudiada en este tipo de reacciones ni utilizada sobre estos soportes por lo que conforma uno de los puntos más importantes que se han estudiado. Entonces, se puede afirmar que este estudio aporta datos fundamentales en el área de la catálisis heterogénea al utilizar dos cuplas PtGa y PtIn sobre dos tipos de carbones gráficos no activados, obteniéndose excelentes resultados tanto en actividad catalítica como en selectividad hacia geraniol y nerol, los alcoholes insaturados deseados.

5.4.3. Conclusiones acerca de los catalizadores bimetálicos de PtGa y PtIn

En esta sección del Capítulo 5 se ha investigado exhaustivamente el efecto de los promotores Ga e In sobre el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de citral teniendo en cuenta las distintas interacciones metal-metal y metal-soporte. Se han obtenidos excelentes resultados en la hidrogenación de citral, los que al ser relacionados con los resultados experimentales permiten arribar a importantes conclusiones. Se ha encontrado que el agregado de un segundo metal modifica la estructura de las partículas de Pt de diferentes maneras, las que dependen del tipo de soporte utilizado (CN-P o CV) y del

promotor agregado al Pt (Ga o In) en los catalizadores bimetálicos. Esto genera en todos los catalizadores bimetálicos un aumento muy significativo en la selectividad a Al con respecto a la del catalizador monometálico correspondiente. Además, se puede decir que los promotores utilizados son novedosos (Ga e In) y los soportes muy poco utilizados en el área (CN-P y CV) para preparar catalizadores bimetálicos.

Para los catalizadores de PtGa sobre CN-P y CV, se encontraron sobre la superficie bimetálica especies iónicas de Ga (aproximadamente un 30 %) y especies reducidas de Ga (alrededor de 70 %). Las especies oxidadas de Ga generan un efecto geométrico mayormente sobre la fase metálica activa, principalmente de bloqueo debido al alto contenido de Ga expuesto superficialmente que presentan todos los catalizadores de PtGa. Las especies reducidas de Ga podrían estar formando especies aleadas con el Pt, o bien ejerciendo un efecto de dilución que desfavorece la adsorción del doble enlace. Asimismo, el efecto promotor del Ga sobre el Pt estaría compuesto por una suma de efectos. Para ambas series bimetálicas, PtGa/CN-P y PtGa/CV, resultó necesario adicionar cantidades de Ga que cumplan con una relación molar de Ga/Pt=1 para lograr obtener una modificación significativa de la fase metálica, siendo la carga óptima elegida la de los catalizadores PtGa(1,8%)/CN-P y PtGa(1,8%)/CV. La mayor selectividad hacia Al obtenida fue de 91 % a una conversión de 95 % de citral en un tiempo de reacción de 45 min. Sin embargo, para el soporte CV los resultados también son de destacar, logrando obtener una selectividad de 89 % a una conversión de citral de 95 % en un tiempo de reacción de 2,35 h para la carga de Ga de 1,8 %. En todos estos catalizadores, la fracción de especies iónicas, los efectos de dilución y/o bloqueo debidos al promotor y la posible actividad de las fases aleadas de PtGa ayudarían a explicar los cambios en la selectividad en los catalizadores bimetálicos al comparar los valores con los del correspondiente catalizador monometálico. Así, el mecanismo de promoción involucra mayormente especies iónicas de Ga las cuales actúan como sitios ácidos de Lewis activando el grupo C=O por polarización del enlace que facilita la hidrogenación del mismo. Cabe destacar que la serie catalítica de PtGa/CN-P presentó mayor actividad que la serie de PtGa/CV, aunque ambas resultaron más activas que sus catalizadores monometálicos correspondientes. Con respecto a los catalizadores tratados con nitrógeno, se pudo observar en ambas series un decrecimiento en la actividad con respecto a los catalizadores bimetálicos sin tratamiento, resultando más activo el catalizador [PtGa(1,8%)/CV]-N₂ que el catalizador [PtGa(1,8%)/CV], debido a un efecto del soporte. En

cuanto a las selectividades a Al, el cambio más importante lo presentó el catalizador [PtGa(1,8%)/CV]-N₂ logrando valores de 98 % aunque con baja actividad (en 12 h se alcanzó sólo el 70 % de conversión de citral).

Para los catalizadores de PtIn sobre CN-P y CV, prevalecen sobre la superficie bimetalica las especies reducidas de In generando mayormente un efecto electrónico sobre la fase metálica activa. Para ambas series bimetalicas PtIn/CN-P y PtIn/CV resultó suficiente adicionar cantidades de In que cumplan con una relación molar de In/Pt < 1 para lograr obtener una modificación significativa de la fase metálica, siendo la carga óptima la de los catalizadores PtIn(2,5%)/CN-P y PtIn(2,5%)/CV. Al trabajar con estas fases bimetalicas aleadas de PtIn se obtuvieron resultados muy importantes. La mayor selectividad hacia Al obtenida fue de 97 % a una conversión de 95 % de citral en un tiempo de reacción de 24 min lo cual se logró con la carga de In de 2,5 % sobre CN-P. Para el soporte CV se logró obtener una selectividad de 96 % a una conversión de citral de 95 % en un tiempo de reacción de 2,50 h para la carga de In de 2,5 %. En todos estos catalizadores la fracción tan importante de especies reducidas que forman fases aleadas con la capacidad de activar al grupo carbonilo sería la causa principal de estos resultados. Por lo tanto, el mecanismo de promoción involucra mayormente especies de Pt modificadas electrónicamente por In en las que la densidad electrónica del In (δ^+) podría actuar como sitios ácidos de Lewis y activar el grupo C=O. Sin embargo, existirían efectos de dilución debido a las especies iónicas y a las especies reducidas que permanecen libres sobre el soporte, que ayudarían a explicar estos cambios en la selectividad. Cabe destacar que la serie PtIn/CN-P resultó más activa que la serie PtIn/CV. Con respecto a los catalizadores tratados con nitrógeno en ambas series se pudo observar por un lado un pequeño decrecimiento en el valor de la selectividad a Al (desde 96-97 % hasta 93-94,5 %, respectivamente) y por otro lado un incremento significativo en la actividad catalítica (desde 24 min hasta 8 min para el catalizador [PtIn(2,5%)/CN-P]-N₂ y desde 2,5 h hasta 15 min para el catalizador [PtIn(2,5%)/CV]-N₂). En este sentido, se verifica en estos casos un acomodamiento de las fases metálicas como consecuencia del tratamiento térmico que incide positivamente en la actividad y afecta levemente la selectividad hacia Al. Sin embargo, se debe destacar lo que sucede con el catalizador [PtIn(2,5%)/CV]-N₂, debido a que a pesar de la disminución leve en el valor de la selectividad, el cambio en la actividad es notable. Este hecho estaría relacionado a un efecto del soporte sobre la actividad catalítica.

5.5. Conclusiones de los catalizadores bimetálicos

De los resultados expuestos resulta evidente que los segundos metales agregados al Pt (Fe, Sn, Ga o In) en los catalizadores bimetálicos no sólo modifican la actividad catalítica de los mismos sino que además incrementan la selectividad hacia la formación de alcoholes insaturados (nerol y geraniol). Este hecho indicaría que el grupo carbonilo se hidrogena preferencialmente respecto a los dobles enlaces, los cuales están cinética y termodinámicamente más favorecidos. El efecto promotor típico descrito comúnmente en la literatura se puede describir teniendo en cuenta dos fenómenos. Por un lado, el grupo carbonilo es activado por especies iónicas del segundo metal, que interactúan con el oxígeno de ese grupo y de este modo facilitan su hidrogenación. Por otro lado, la dilución de átomos de Pt por el segundo metal (iónico o reducido) inhibe tanto la hidrogenación del doble enlace conjugado como la readsorción del alcohol insaturado formado, evitando así su isomerización al aldehído saturado y su posterior hidrogenación al alcohol.

Asimismo, el uso de diferentes materiales carbonosos como soportes con las mismas cuplas metálicas ha demostrado que a pesar que los carbones poseen carácter inerte, su papel en el desempeño catalítico es muy importante. Así se obtuvieron distintos resultados en cuanto a actividad catalítica y selectividad hacia alcoholes insaturados al cambiar el soporte y comparar series de catalizadores con los mismos contenidos de metales. Este hecho probablemente esté relacionado con las estructuras de estos soportes, y con los grupos funcionales superficiales intrínsecos de cada uno, los que inciden en la forma y en la ubicación en la deposición de los metales.

Para las series bimetálicas de PtFe sobre ambos soportes se observaron incrementos marcados en cuanto a selectividad hacia Al alcanzando valores de hasta 96 % para el catalizador de PtFe(2,5%)/CV. Sin embargo, la actividad catalítica se ve influenciada negativamente a medida que la carga de Fe aumenta, siendo este efecto mucho más marcado para los catalizadores de PtFe/CV. Por otro lado, el tratamiento térmico con nitrógeno no produce cambios significativos en la selectividad a Al pero sí en cuanto a actividad, mientras que para los catalizadores de PtFe/CN-P el efecto es negativo, para los catalizadores de PtFe/CV se verifica un aumento importante en la actividad catalítica. Estos resultados indican un efecto del soporte así como también un cambio en las fases metálicas dependiendo de la carga de promotor que contenga el catalizador bimetálico. Teniendo en

cuenta los resultados de caracterización, se puede afirmar que las causas en los cambios de selectividad a Al estarían relacionados con la presencia de una fracción mayoritaria de especies iónicas de Fe y efectos de dilución. Las diferencias en cuanto a actividad se deben exclusivamente a efectos del soporte, dando lugar a pensar que sobre CV existiría la posibilidad de formación de especies aleadas de PtFe, debido a los cambios electrónicos que se pueden observar mediante los resultados de CHD.

Para las series bimetálicas de PtSn sobre ambos soportes se observan no sólo incrementos en los valores de actividad catalítica sino que además resultan mucho más selectivos hacia Al que los respectivos catalizadores monometálicos. Las mejores performances en cuanto a actividad catalítica no se mantienen para los catalizadores con las cargas más altas de Sn (relación molar Sn/Pt=1 en el caso del soporte CN-P y Sn/Pt>1 para el CV). Además, para estas cargas particulares los valores de selectividad a Al no cambian significativamente. Se debe destacar el comportamiento del catalizador tratado con nitrógeno, [PtSn(1%)/CN-P]-N₂, el cual alcanza valores de 97% de selectividad a Al, siendo que para esta carga de promotor se corresponde con un relación molar de Sn/Pt de sólo 0,33. Por su parte, para el CV se necesita un relación molar Pt/Sn=1 para alcanzar una buena selectividad a Al (88%), pero en un tiempo de reacción muy bajo (12 min). El tratamiento de nitrógeno resulta negativo en cuanto a actividad para los catalizadores sobre CN-P, pero existe un incremento importante en la actividad para catalizadores sobre CV, marcando claramente un efecto del soporte. Asimismo, para estas series se verificó un cambio más significativo de las fases metálicas que en las series de PtFe. Al analizar los resultados de caracterización, se pudo verificar una fuerte modificación electrónica de la fase metálica y una fracción importante de especies aleadas de Pt-Sn junto a especies iónicas y reducidas en baja cantidad, que serían la causa de estos resultados en la hidrogenación de citral.

Para las series bimetálicas de PtGa sobre ambos soportes se observaron incrementos marcados en cuanto a selectividad hacia Al alcanzando valores de alrededor de 90 % para los catalizadores con la carga de Ga de 1,8 %. Además, la actividad catalítica se vio favorecida a medida que la carga de Ga aumentaba sobre ambos soportes, siendo este efecto mucho más marcado para los catalizadores de PtGa/CN-P. Por otro lado, el tratamiento térmico con nitrógeno produjo un incremento significativo en la selectividad a Al en el catalizador [PtGa(1,8%)/CN-P]-N₂ alcanzando valores de 98 % pero en cuanto a actividad el efecto fue negativo ya que en 12 h de reacción no se logró una conversión total. Estos resultados

indican un efecto del soporte, el que estaría influenciando la formación de las fases metálicas en el catalizador bimetálico. De acuerdo a los resultados de caracterización, para lograr explicar los cambios de selectividad a Al se deben tener en cuenta dos efectos. Por un lado, la presencia de una fracción de especies iónicas de Ga las cuales actúan como sitios ácidos de Lewis activando el grupo C=O. Por otro lado, el alto porcentaje de especies reducidas de Ga (aproximadamente 70 %) las que estarían ejerciendo un efecto importante de bloqueo y además podrían estar formando fases aleadas con el Pt verificándose un efecto electrónico importante. Las diferencias en cuanto a actividad se deben exclusivamente a efectos del soporte, lo que puede deberse a la estructura particular del CN-P.

Para las series bimetálicas de PtIn sobre ambos soportes se observaron importantes incrementos tanto en actividad como en selectividad hacia Al para la serie sobre CN-P, alcanzando valores de selectividad a Al de hasta 97 % para el catalizador de PtIn(2,5%)/CN-P en un tiempo de reacción de 24 min. Sin embargo, la actividad catalítica disminuyó en los catalizadores de PtIn/CV, a la vez que se vio influenciada positivamente a medida que la carga de In aumentó, alcanzando mejores valores que el catalizador monometálico para la carga óptima estudiada (2,5 % In). Por otro lado, el tratamiento térmico con nitrógeno no produjo cambios significativos en la selectividad a Al pero sí en cuanto a actividad, aumentando la misma en ambas series, particularmente en el catalizador de [PtIn(2,5%)/CV]-N₂ en el que la actividad disminuyó en un 10 % del valor de su par sin tratamiento. Este hecho indica comportamientos diferentes dependiendo del soporte utilizado, el cual influye en la formación de las fases metálicas presentes. De los resultados de caracterización, se puede afirmar que las causas en los cambios de selectividad a Al estarían relacionadas con la presencia de una fracción mayoritaria de especies reducidas de In, las que estarían formando nuevas especies de Pt-In en las que el Pt se encuentra modificado electrónicamente por el In. Así, la densidad electrónica del In genera una carga positiva en las cercanías del Pt mejorando la polarización de C=O y facilitando la hidrogenación del mismo. Las diferencias en cuanto a actividad se deben exclusivamente a efectos del soporte, dando lugar a la formación de especies aleadas de Pt-In mucho más estables sobre CN-P que sobre CV.

Finalmente, se aprecia claramente que los catalizadores basados en materiales carbonosos resultaron muy interesantes por las perspectivas de su potencial aplicación. A pesar de lo mucho que se ha estudiado en la presente Tesis con respecto a la preparación,

caracterización y evaluación de estas cuatro cuplas bimetálicas soportadas sobre materiales carbonosos, obteniéndose en muchos casos excelentes resultados catalíticos, quedan por delante muchas cuestiones para analizar y resolver en esta temática tan amplia y compleja.

5.6. Bibliografía

- [1] F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 36 (1998) 159.
- [2] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 247.
- [3] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas- Martínez de Lecea. *Curr. Top. Catal.* 1 (1997) 17.
- [4] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke. *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 259.
- [5] S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker, E. Ruckenstein, *Metal–Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- [6] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 136 (1996) 231.
- [7] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 63.
- [8] H. Jung, P.L. Walter, M.A. Vannice. *J. Catal.* 75 (1982) 416.
- [9] Guerrero-Ruíz, A. Sepúlveda-Escribano, I. Rodríguez-Ramos. *Appl. Catal. A: Gen.* 81 (1992) 81.
- [10] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, H. Yamashita, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *Langmuir* 16 (2000) 1123.
- [11] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas- Martínez de Lecea, H. Yamashita, M. Ampo. *Carbon* 33 (1995) 3.
- [12] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin. *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 1.
- [13] P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard. W. Pascoe (Ed.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1991, p. 1.
- [14] F.V. Wells, M. Billot. *Perfumery Technology*, E. Horwood Publishers, Chichester, UK, 1981. p. 149.
- [15] U.K. Singh, M.A. Vannice. *J. Catal.* 199 (2001) 73.
- [16] V. Ponec. *Appl. Catal. A: Gen.* 149 (1997) 27.
- [17] M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 121 (1997) 69.
- [18] T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec. *J. Catal.* 151 (1995) 431.
- [19] P. Claus. *Top. Catal.* 5 (1998) 51.

- [20] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruíz, P. Wang, I. Rodríguez-Ramos. *J. Catal.* 204 (2001) 450.
- [21] N. Mahata, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 159.
- [22] G. Neri, C. Milone, S. Galvagno, A.P.J. Pijpers, J. Schwank. *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 105.
- [23] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Capannelli. *J. Mol. Catal.* 78 (1993) 227.
- [24] I.M. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 37.
- [25] G.C. Torres, S.D. Ledesma, E.L. Jablonski, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *Catal. Today* 48 (1999) 65.
- [26] S.R. de Miguel, M.C. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L. Fierro, D. Cazorla- Amorós, O.A. Scelza. *J. Catal.* 184 (1999) 514.
- [27] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 284 (2008) 161.
- [28] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O.A. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 247.
- [29] F. Coloma, J. Llorca, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3063.
- [30] N. Homs, J. Llorca, P. de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda- Escribano, J. Silvestre-Albero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1782.
- [31] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas- Martínez de Lecea, *Curr. Top. Catal.* 1 (1997) 17.
- [32] W. Kooamornpattana, J.M. Winterbottom. *Catal. Today* 66 (2001) 277.
- [33] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice. *J. Catal.* 184 (1999) 421.
- [34] J. Court, J. Jablonski, S. Hamar-Thibault, M. Guisnet et al. (eds.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III*, Elsevier Science Publishers B.V., 1993, p 155.
- [35] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787F.
- [36] J.-M. Nhut, L. Pesant, J.-P. Tessonnier, G. Winé, J. Guille, C. Pham-Huu, M.-J. Ledoux. *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 345.
- [37] Q.-H. Yang, P.-X. Hou, S. Bai, M.-Z. Wang, H.-M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 18.
- [38] E. Antolini. *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 1.

- [39] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L. Fierro, M.A. Peña. *Catal. Today* 116 (2006) 422.
- [40] E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. *Carbon* 44 (2006) 804.
- [41] J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 253 (2008) 159.
- [42] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 337.
- [43] Y. Li, G.-H. Lai, R.-X. Zhou. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4978.
- [44] R.M. Malek Abbaslou, J. Soltan, A.K. Dalai. *Appl. Catal. A: Gen.* 379 (2010) 129.
- [45] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp. *Carbon* 46 (2008) 1194.
- [46] Z.-T. Liu, C.-X. Wang, Z.-W. Liu, J. Lu. *Appl. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 114.
- [47] H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian. *Catal. Commun.* 8 (2007) 452.
- [48] H. Vu, F. Goncalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp. *J. Catal.* 240 (2006) 18.
- [49] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp. *J. Catal.* 278 (2011) 59.
- [50] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang. *J. Catal.* 276 (2010) 314.
- [51] J.-P. Tessonier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A: Gen.* 288 (2005) 203.
- [52] H. Nishiyama, J. Takeuchi, H. Hayase, N. Saito and Y. Inoue. *Chem. Lett.* 37 (2008) 1256.
- [53] E. Gebauerhenke, J. Grams, E. Szubiakiewicz, J. Farbotko, R. Touroude, J. Rynkowski. *J. Catal.* 250 (2007) 195.
- [54] N.S. Smirnovaa, D.A. Shlyapina, O.O. Mironenkoa, E.A. Anoshkinaa, V.L. Temereva, N.B. Shitovaa, D.I. Kochubeyb, P.G. Tsyruľ'nikov. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 358 (2012) 152.
- [55] F. Domínguez, J. Sánchez, G. Arteaga, E. Choren. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 319.
- [56] S. Todorova, B.-L. Su. *Catal. Today* 93-95 (2004) 417–424.
- [57] E.L. Jablonski, A.A. Castro, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 189.
- [58] G. Siddiqi, P. Sun, V. Galvita, A.T. Bell. *J. Catal.* 274 (2010) 200.
- [59] N. Nesterenko, O. Ponomoreva, V. Yuschenko, I. Ivanova, F. Testa, F. Di Renzo, F. Fajula. *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 261.

- [60] S.A. Bocanegra, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. *Appl. Catal. A: Gen.* 468 (2013) 135.
- [61] N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J.-L.G. Fierro, J. Sales, P.R. de la Piscina. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 200 (2003) 251.
- [62] T. Hara, Y. Nakamura, J. Nishimura. *Appl. Catal. A: Gen.* 320 (2007) 144.
- [63] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 203 (2003) 203.
- [64] F. Delbecq, P. Sautet. *J. Catal.* 220 (2003) 115.
- [65] P.D. Zgolicz, V.I. Rodríguez, I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 392 (2011) 208.
- [66] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedus, A. Tompos. *Appl. Catal. A: Gen.* 229 (2002) 35.
- [67] D.N. Blakely, G.A. Somorjai. *J. Catal.* 42 (1976) 181.
- [68] M. Boudart. *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.
- [69] F. Delbecq, F. Vigné-Maeder, C. Becker, C. Becker, J. Breitbach, K. Wandelt. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 555.
- [70] M.T. Paffett, S.C. Gebhard, R.G. Windham, B.E. Koel. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6831.
- [71] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. de Miguel. *J. Catal.* 290 (2012) 37.
- [72] S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amarós, A. Linares Solano. *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 93.
- [73] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas- Martínez de Lecea. *Carbon* 31 (1993) 895.
- [74] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Langmuir* 10 (1994) 750.
- [75] J.L. Figueiro, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [76] E. Papirer, S. Li, J.-B. Donnet. *Carbon* 25 (1987) 243.
- [77] A.B. da Silva, E. Jordão, M.J. Mendes, P. Fouilloux. *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1997) 253.
- [78] Y. Li, P.-F. Zhu, R.X. Zhou. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2609.
- [79] A.D. Lueking, R.T. Yang. *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 259.
- [80] A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 275.
- [81] A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde. *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111.
- [82] N.H. Tran, M.A. Wilson, A.S. Milev, J.R. Bartlett, R.N. Lamb, D. Martin, G.S.K. Kannangara. *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 23.
- [83] P.C.J. Graat, M.A.J. Somers. *Appl. Surf. Sci.* 100–101 (1996) 36.

- [84] T. Ma, Q. Fu, Y. Cui, Z. Zhang, Z. Wang, D. Tang, X. Bao. *Chin. J. Catal.* 31 (2010) 24.
- [85] H.E. van Dam, H. van Bekkum. *J. Catal.* 131 (1991) 335.
- [86] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruis, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. *Appl. Catal. A: Gen.* 277 (2004) 11.
- [87] E. Janin, M. Björkqvist, T.M. Grehk, M. Göthelid, C.-M. Pradier, U.O. Karlsson, A. Rosengren. *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996) 371.
- [88] D.I. Jerdev, A. Olivas, B.E. Koel. *J. Catal.* 205 (2002) 278.
- [89] G. Guo, F. Qin, D. Yang, C. Wang, H. Xu, S. Yang. *Chem. Mater.* 20 (2008) 2291.
- [90] R.V. Hull, L. Li, Y. Xing, C.C. Chusuei. *Chem. Mater.* 18 (2006) 1780.
- [91] Y. Liu, W. Jiang, L. Xu, X. Yang, F. Li. *Mater. Lett.* 63 (2009) 2526.
- [92] G. Neri, C. Milone, A. Donato, L. Mercadante, A.M. Visco. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 60 (1994) 83.
- [93] M. Burgener, R. Wirz, T. Mallat, A. Baiker. *J. Catal.* 228 (2004) 152.
- [94] U.K. Singh, M.A. Vannice. *Appl. Catal. A: Gen.* 213 (2001) 1.
- [95] R. Hirschl, F. Delbecq, P. Sautet, J. Hafner. *J. Catal.* 217 (2003) 354.
- [96] B. Moraweck, P. Bondot, D. Goupil, P. Foilloux, A.J. Renouprez. *J. Phys. (Paris)* C8 (1987) 48.
- [97] P. Beccat, J.C. Bertolini, Y. Gauthier, J. Massadier, P. Ruiz. *J. Catal.* 126 (1990) 451.
- [98] D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler, P. Gallezot. *Catal. Lett.* 3 (1989) 53.
- [99] E. Janin, H. von Schenck, S. Ringler, J. Weissenrieder, T. Akermark, M. Göthelid. *J. Catal.* 215 (2003) 245.
- [100] Y. Diaz, L. Melo, M. Mediavilla, A. Albornoz, L. Brito. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 7.
- [101] C. Rameshan, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, L. Mayr, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Zemlyanov, N. Memmela, B. Klötzer. *J. Catal.* 290 (2012) 126.
- [102] P. Sun, G. Siddiqi, W. C. Vining, M. Chi, A. T. Bell. *J. Catal.* 282 (2011) 165.
- [103] P. Meriaudeau, A. Thangaraj, C. Naccache. *Stud. Surf. Sc. Catal.* 101 (1996) 1313.
- [104] J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J. León, J. Sales. *Stud. Surf. Sc. Catal.* 130 (2000) 2513.
- [105] G. Onyestyák, S. Harnos, D. Kalló. *Catal. Commun.* 26 (2012) 19.

Capítulo 6:
Reacción de hidrogenación de citral
Evaluación del método de preparación de
catalizadores bimetálicos soportados sobre
diferentes materiales carbonosos

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 6:

Reacción de hidrogenación de citral – Evaluación del método de preparación de catalizadores bimetálicos soportados sobre diferentes materiales carbonosos

6.1. Introducción

Dentro del desarrollo de catalizadores bimetálicos, un tema que resulta interesante investigar es lo que concierne al método de preparación de los catalizadores. Tal como fue mencionado, el agregado de un segundo metal para el desarrollo de un catalizador bimetálico debería producir estructuras bimetálicas con adecuada interacción y en ese sentido las propiedades de las fases bimetálicas dependen fuertemente de tres aspectos: del metal promotor, del soporte utilizado y del método de preparación.

En general, se puede resaltar que existe una amplia variedad de estudios con catalizadores bimetálicos soportados sobre diversos materiales donde predomina el uso de impregnación convencional como método de deposición de los metales [1-3]. Un método de preparación poco estudiado en este tipo de reacciones es el método de deposición-reducción en fase líquida. El mismo es muy conocido para preparar electrocatalizadores sobre carbón Vulcan para celdas de combustibles ya que este método permite la deposición de altas cargas de metales y el agregado de otros metales [4-6]. Además, este método parece ser más flexible respecto a las variables involucradas en relación al método de impregnación convencional. Algunas variables estudiadas son: el tipo de agente reductor (NaBH_4 , etilenglicol, ácido fórmico, ácido cítrico, hidracina, etc.), condiciones de reducción (temperatura, tiempo, orden de adición de los reactivos, pH del medio, etc.). Sin embargo y a pesar de su potencialidad este método es poco utilizado en la preparación de catalizadores bimetálicos para reacciones de hidrogenación selectiva. Además, si bien existen unos pocos trabajos en los que se ha utilizado este método, existe poca información precisa sobre el efecto del método de preparación sobre el comportamiento catalítico y específicamente en relación a otros métodos de preparación. Por ejemplo, Liu et al. [7] utilizaron el método de

reducción en fase líquida, usando formaldehído como agente reductor, para preparar catalizadores de Pt soportados sobre nanotubos de carbón con diferentes diámetros externos y evaluarlos en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído a su correspondiente alcohol. Sin embargo, nada se dice con respecto a la influencia del método de preparación sobre las propiedades de la fase monometálica. En otro estudio, Guo et al. [8] desarrollaron un método de funcionalización de nanotubos con ácido acrílico de manera de obtener sitios preferenciales y controlar la deposición del precursor de Pt el cual fue luego reducido usando etilenglicol. Además, estos autores obtuvieron catalizadores monometálicos con diferentes morfologías de los cristales de Pt con el agregado de diferentes iones en la etapa de preparación del catalizador usando este método y relacionaron estas propiedades con la selectividad obtenida en la hidrogenación de citral al isómero trans (geraniol) en relación a su isómero cis (nerol). Sin embargo, esas selectividades fueron muy bajas debido al uso de catalizadores monometálicos. Qin et al. [9] compararon el comportamiento catalítico en la hidrogenación de citral de catalizadores monometálicos de Pt preparados sobre nanotubos de carbón (sin funcionalización y funcionalizados según el método de Guo et al. [8] y reducidos con etilenglicol) con el de catalizadores preparados sobre un carbón activado por impregnación convencional y posterior reducción en fase líquida con NaBH_4 . Los resultados de ese estudio mostraron la mayor eficiencia en cuanto a actividad en aquellos catalizadores soportados sobre nanotubos pero una selectividad diferente a alcoholes insaturados entre los catalizadores soportados sobre nanotubos, concluyendo que la mayor dispersión de las partículas de Pt en los catalizadores soportados sobre nanotubos funcionalizados desfavorece la selectividad a alcoholes insaturados. Tang et al. [10], también prepararon catalizadores de Ni sobre nanotubos de carbón funcionalizados con ácido acrílico según el método desarrollado por Guo et al. [8] y lo compararon con un catalizador de Ni preparado por reducción con NaBH_4 en la hidrogenación de citral, arribando a resultados similares a los que presentaron Qin et al. [9]. Por otro lado, en un estudio realizado por Serrano-Ruiz et al. [11] (el cual es uno de los 2 únicos estudios conocidos al momento de la realización de esta Tesis en los que se utilizó carbón Vulcan para preparar catalizadores para hidrogenación selectiva), se prepararon catalizadores monometálicos de Pt por el método de deposición-reducción en fase líquida con NaBH_4 y catalizadores monometálicos con partículas de Pt preferencialmente orientadas por el método de impregnación coloidal con ácido poliacrílico. El comportamiento catalítico de esos catalizadores fue comparado en la hidrogenación de cinamaldehído, mostrando que el catalizador preparado por el método de deposición-

reducción en fase líquida con NaBH_4 resulta policristalino y esa morfología no favorecía la selectividad a alcoholes insaturados. Con respecto a catalizadores bimetálicos, Li et al. [12], prepararon catalizadores bimetálicos de PtCo soportados sobre nanotubos de carbón por medio de diferentes técnicas de impregnación (con distintos precursores de Pt) y de reducción (H_2 , formaldehído y KBH_4) y los evaluaron en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído. Ellos obtuvieron interesantes resultados revelando que los diferentes métodos de deposición y de reducción tienen influencia tanto sobre la actividad como la selectividad de la reacción. Sin embargo, esos resultados fueron correlacionados con los resultados de caracterización de una manera poco clara. Por último, otro estudio donde se utilizaron catalizadores bimetálicos basados en Pt con el agregado de un segundo metal (Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Fe, Co) soportados en nanotubos de carbón y preparados por el método de reducción en fase líquida fue el reportado por Guo et al. [13]. Los autores estudiaron el comportamiento catalítico de los catalizadores en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído a alcoholes insaturados. Los catalizadores fueron preparados por el método de reducción con etilenglicol asistida por microondas y por el método de impregnación convencional y luego fueron sometidos a un tratamiento térmico con N_2 a alta temperatura. Llama la atención que todos los catalizadores bimetálicos preparados por el método de reducción en fase líquida no modifican sustancialmente la selectividad a alcoholes insaturados respecto del catalizador monometálico (80 %). Además, los mejores comportamientos en selectividad y actividad fueron atribuidos a catalizadores de PtFe y PtCo, los cuales fueron comparados con sus homólogos preparados por impregnación convencional. A pesar de que los autores explican que el método de reducción en fase líquida mejora la interacción entre los metales, queda poco claro por qué los catalizadores preparados por impregnación convencional tienen selectividades similares pero presentan menor actividad.

Finalmente, en base a los estudios publicados con el método de reducción en fase líquida, se concluye que existe poca información respecto de la influencia del método de reducción en fase líquida sobre el comportamiento de los catalizadores en hidrogenación selectiva. Además, se destaca que prácticamente no existen estudios con catalizadores bimetálicos y los únicos encontrados no reportan resultados que sean explicados con claridad y/o evidencien su aplicabilidad en otros sistemas. Por consiguiente, resulta interesante estudiar el método de deposición-reducción para preparar catalizadores bimetálicos para su empleo

en reacciones de hidrogenación selectiva. El objetivo de este estudio fue preparar catalizadores bimetalicos por el método de deposición-reducción en fase líquida, caracterizarlos y evaluarlos en la hidrogenación de citral. Además, dichos resultados fueron comparados con aquéllos obtenidos a partir de catalizadores preparados por impregnación convencional.

6.2. Preparación de los catalizadores bimetalicos

6.2.1. Soportes utilizados

Para preparar los catalizadores para este estudio se utilizaron los mismos soportes que aquéllos utilizados en el capítulo 5 para preparar catalizadores bimetalicos: carbón Vulcan XC-72 (CV) y nanotubos de carbón de pared múltiple previamente purificados (CN-P).

6.2.2. Obtención de los catalizadores bimetalicos

En este estudio se utilizó el método de deposición-reducción en fase líquida con NaBH_4 (RFL). Este método fue desarrollado en detalle en el Capítulo 3.

Cabe mencionar que algunos catalizadores preparados por este método de deposición-reducción en fase líquida fueron sometidos a un tratamiento térmico a 700 °C en flujo de N_2 durante 8 h, de manera similar a lo estudiado en los Capítulos 4 y 5 para catalizadores mono y bimetalicos preparados por impregnación convencional, con el objetivo de inducir cierta sinterización y/o algún cambio en la estructura de la fase bimetalica.

Un resumen de los catalizadores a analizar en el presente Capítulo se presenta en la Tabla 6.1. Además, se separa por grupos de catalizadores según el método utilizado para su obtención. Cabe destacar que los catalizadores obtenidos por impregnación convencional (IC) fueron descritos en el Capítulo 5 y aquí se mencionan a fin de realizar un estudio comparativo entre ambos métodos de preparación (IC y RFL).

Tabla 6.1. Formas de preparación de los catalizadores bimetálicos (carga de Pt del 5 %).

Catalizador	Método de preparación
Pt/CN-P	i) Impregnación convencional (IC) en los catalizadores monometálicos. Coimpregnación e impregnación sucesiva en los catalizadores bimetálicos, según corresponda. ii) Tratamiento reductivo en H ₂ a 350 °C durante 3 h.
Pt/CV	
PtFe(2,5%)/CN-P	
PtFe(2,5%)/CV	
PtSn(1%)/CN-P	
PtSn(3%)/CV	
PtGa(1,8%)/CN-P	
PtGa(1,8%)/CV	
PtIn(2,5%)/CN-P	
PtIn(2,5%)/CV	
Pt/CN-P-RFL	i) Deposición-Reducción en fase líquida con NaBH ₄ (RFL) a 50-60 °C.
Pt/CV-RFL	
PtFe(2,5%)/CN-P-RFL	
PtFe(2,5%)/CV-RFL	
PtSn(1%)/CN-P-RFL	
PtSn(3%)/CV-RFL	
PtGa(1,8%)/CN-P-RFL	
PtGa(1,8%)/CV-RFL	
PtIn(2,5%)/CN-P-RFL	
PtIn(2,5%)/CV-RFL	
[PtFe(2,5%)/CN-P-RFL]-N ₂	i) Deposición-Reducción en fase líquida con NaBH ₄ (RFL) a 50-60 °C. ii) Tratamiento térmico en N ₂ a 700 °C durante 8 h.
[PtFe(2,5%)/CV-RFL]-N ₂	
[PtSn(1%)/CN-P-RFL]-N ₂	
[PtSn(3%)/CV-RFL]-N ₂	
[PtGa(1,8%)/CN-P-RFL]-N ₂	
[PtGa(1,8%)/CV-RFL]-N ₂	
[PtIn(2,5%)/CN-P-RFL]-N ₂	
[PtIn(2,5%)/CV-RFL]-N ₂	

6.3. Caracterización de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida

En esta sección se describen los resultados obtenidos de caracterización y de la reacción de hidrogenación de citral obtenidos para los catalizadores mencionados en la Tabla 6.1 y preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida. Cabe mencionar que tales resultados fueron comparados con aquellos resultados correspondientes a catalizadores preparados por el método de impregnación convencional, previamente analizados (ver Capítulo 5).

Se realizaron las siguientes caracterizaciones sobre los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida: reacciones sondas de la fase metálica (hidrogenación de benceno –BH–), reducción a temperatura programada –TPR– y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X –XPS–. Finalmente, la distribución del tamaño de partícula fue determinada por microscopía electrónica de transmisión –TEM–.

Cabe destacar que para los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida (RFL) se seleccionó la hidrogenación de benceno (reacción inversa a la deshidrogenación de ciclohexano, utilizada para caracterizar a los catalizadores preparados por impregnación convencional) como reacción sonda de la fase metálica debido a que esta técnica permite llevar a cabo la reducción de los catalizadores a una temperatura muy inferior a la utilizada en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano. En este sentido, cabe mencionar que cualquier reacción llevada a cabo en fase gas a altas temperaturas podría afectar la fase metálica de los catalizadores reducidos a baja temperatura en fase líquida de manera de no poder correlacionar correctamente los resultados en ese caso.

6.3.1. Reacciones sondas de la fase metálica (CHD y BH)

La Tabla 6.2 muestra los resultados obtenidos con estas técnicas de caracterización para las series catalíticas preparadas por el método de impregnación convencional (IC) y por el método de deposición-reducción en fase líquida (RFL). Cabe destacar que en la Tabla 6.2 se presentan resultados de catalizadores impregnados convencionalmente, los cuales son una

recopilación de datos presentados en el Capítulo 5 y son mostrados nuevamente a modo de comparar resultados. En la Tabla se detallan: para la deshidrogenación de ciclohexano, la velocidad inicial de reacción (R_{CH}^0) y la energía de activación (E_{aCH}); para la hidrogenación de benceno, la velocidad inicial de reacción (R_B^0) y la energía de activación (E_{aB}).

De acuerdo a lo expresado en el Capítulo 5 acerca de los resultados de CHD para los catalizadores preparados por impregnación convencional podría concluirse lo que sigue a continuación. En general, los resultados de la reacción CHD muestran que el agregado de un segundo metal (en las cargas seleccionadas) a los catalizadores monometálicos de Pt preparados sobre ambos soportes produce cambios en la E_{aCH} (excepto para PtFe(2,5%)/CN-P) y un decrecimiento significativo de las velocidades de reacción de CHD (excepto para PtFe(2,5%)/CV). Teniendo en cuenta que la CHD es una reacción estructuralmente insensible, estos resultados estarían indicando una modificación tanto geométrica como electrónica de la naturaleza de los sitios metálicos activos con probable formación de aleaciones. En el caso de PtFe/CN-P existiría solo una modificación geométrica de la fase bimetalica y para PtFe/CV se produciría una modificación electrónica que daría lugar a especies de PtFe aleadas con actividad en CHD. Asimismo la pronunciada disminución de H en todos los catalizadores bimetalicos con respecto a los monometálicos evidenciaría la presencia de efectos geométricos en algunos casos acompañados por efectos electrónicos en la fase bimetalica.

Tabla 6.2. R_{CH}^0 y E_{aCH} para CHD para los catalizadores preparados por IC. R_B^0 y E_{aB} para BH para los catalizadores preparados por RFL.

Catalizador	R_{CH}^0 (mol/h gPt)	E_{aCH} (kcal/mol)	Catalizador	R_B^0 (mol/h gPt)	E_{aB} (kcal/mol)
Pt/CN-P	1,78	41	Pt/CN-P-RFL	1,85	13
PtFe(2,5%)/CN-P	0,85	43	PtFe(2,5%)/CN-P-RFL	0,10	15
[PtFe(2,5%)/CN-P]-N ₂	0,28	48	[PtFe(2,5%)/CN-P-RFL]-N ₂	n.d.	n.m
PtSn(1,0%)/CN-P	0,74	49	PtSn(1,0%)/CN-P-RFL	0,77	14
[PtSn(1%)/CN-P]-N ₂	<0,1	n.d.	[PtSn(1,0%)/CN-P-RFL]-N ₂	n.d.	n.m
PtGa(1,8%)/CN-P	0,22	37	PtGa(1,8%)/CN-P-RFL	2,43	12
[PtGa(1,8%)/CN-P]-N ₂	<0,1	n.m.	[PtGa(1,8%)/CN-P-RFL]-N ₂	n.d.	n.m
PtIn(2,5%)/CN-P	0,82	38	PtIn(2,5%)/CN-P-RFL	1,41	13
[PtIn(2,5%)/CN-P]-N ₂	<0,1	n.m.	[PtIn(2,5%)/CN-P-RFL]-N ₂	n.d.	n.m
Pt/CV	0,71	40	Pt/CV-RFL	2,67	13
PtFe(2,5%)/CV	0,61	59	PtFe(2,5%)/CV-RFL	0,20	13
[PtFe(2,5%)/CV]-N ₂	0,27	52	[PtFe(2,5%)/CV-RFL]-N ₂	<0,1	n.m.
PtSn(3,0%)/CV	0,17	55	PtSn(3,0%)/CV-RFL	0,60	15
[PtSn(3%)/CV]-N ₂	<0,1	n.d.	[PtSn(1,0%)/CV-RFL]-N ₂	<0,1	n.m.
PtGa(1,8%)/CV	0,45	36	PtGa(1,8%)/CV-RFL	3,17	10
[PtGa(1,8%)/CV]-N ₂	<0,1	n.m.	[PtGa(1,8%)/CV-RFL]-N ₂	1,14	11,26
PtIn(2,5%)/CV	0,43	35	PtIn(2,5%)/CV-RFL	2,16	12
[PtIn(2,5%)/CV]-N ₂	<0,1	n.m.	[PtIn(2,5%)/CV-RFL]-N ₂	<0,1	n.m

n.d.: no detectado n.m.: no medido

A partir de los valores observados en la Tabla 6.2 puede observarse un comportamiento diferente que depende del segundo metal y en cierta medida del soporte para los catalizadores preparados por RFL. Así, el agregado de Fe, Sn e y In al CN-P produce una disminución de la velocidad de BH, en contraste con PtGa soportado sobre CN-P en donde hay un aumento de R_B^0 , todos referidos al catalizador monometálico correspondiente. Esto indicaría la existencia de efectos geométricos en todos los casos. En cuanto a la E_{aB} la misma no manifiesta mayores cambios para todos los metales mencionados (Fe, Sn, In y Ga) sobre CN-P, lo cuál sería indicativo de la existencia de efectos electrónicos poco importantes. Cuando el soporte usado es el CV, el agregado de Fe, Sn e In produce una disminución de R_B^0 , respecto del monometálico, mientras que para el Ga se vuelve a repetir el comportamiento observado para el CN-P. Este comportamiento se debería a la existencia de efectos geométricos. En cuanto a la E_{aB} solo los catalizadores soportados sobre CV conteniendo Sn y Ga parecerían presentar cierto efecto electrónico, pues la energía de activación se modifica en mayor medida respecto del monometálico.

La Tabla 6.2 también muestra los resultados para los catalizadores preparados por deposición-reducción de fase líquida tratados con nitrógeno a 700 °C durante 8 h, luego del secado de las muestras preparadas por el método de deposición-reducción en fase líquida. Cabe destacar que el tratamiento térmico con N_2 se llevó a cabo con el mismo objetivo con el que fue realizado en catalizadores preparados por impregnación convencional, el cual consiste en modificar la concentración de los grupos oxigenados remanentes luego de la etapa de reducción e inducir la sinterización de la fase metálica. En estos casos, el incremento en el tamaño de las partículas que se produce como consecuencia de la aplicación del tratamiento térmico con N_2 también disminuiría la concentración de los átomos de Pt expuestos. Entonces, teniendo en cuenta que la reacción de BH brinda una medida indirecta de los átomos de Pt expuesto en la superficie, es de esperarse que se obtengan valores de velocidades iniciales de reacción de BH menores en estos catalizadores con respecto a sus homólogos sin tratamiento. En efecto, para todos los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida seguida del tratamiento térmico con N_2 , los valores de R_B^0 resultaron menores o indetectables para las condiciones de

reacción usadas respecto de los catalizadores correspondientes sin tratamiento con nitrógeno. Este hecho pudo ser evidenciado a través de medidas de TEM (ver resultados de TEM), como puede observarse más adelante, donde se apreció un cambio en el tamaño medio de las partículas de 2,5 a 3,1 nm para el catalizador [PtSn(1%)/CN-P-RFL]-N₂ y de 3,3 a 3,7 para el catalizador [PtFe(2,5%)/CN-P-RFL]-N₂ luego de ser tratados con N₂ a alta temperatura.

6.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Se llevaron a cabo las determinaciones de los perfiles de TPR para todos los catalizadores bimetalicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida con el objetivo de compararlos con aquellos catalizadores bimetalicos y monometalicos preparados por impregnación convencional. La Figura 6.1 presenta todos los perfiles de TPR obtenidos para los diferentes catalizadores bimetalicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida soportados sobre CN-P y CV, los que se denominan con la terminación -RFL. Además, a modo comparativo, en esta figura se pueden observar los perfiles de TPR de los soportes utilizados, de los catalizadores preparados sólo con el promotor (sin Pt) y de catalizadores bimetalicos preparados por impregnación convencional.

Respecto a los catalizadores bimetalicos preparados por impregnación convencional, los perfiles de TPR de las muestras bimetalicas fueron descriptos en el Capítulo 5, destacando el hecho de que estas muestras presentaban importantes diferencias con respecto a sus correspondientes catalizadores monometalicos. En este sentido, las características más importantes incluyen un mayor área de los picos de Pt de las muestras bimetalicas (PtSn, PtGa, y PtIn soportados sobre ambos soportes) con respecto a las correspondientes monometalicas, un corrimiento de dichos picos (hacia menores temperaturas para Ga e In y hacia mayores para el Sn) respecto al pico de reducción de Pt del catalizador monometalico correspondiente, y la falta de una zona bien definida de reducción a altas temperaturas, zona en la que el promotor libre es reducido. Estos resultados indicaron una co-reducción de los metales (Pt con Sn, Ga, o In) con probable

formación de aleaciones. En el caso de catalizadores PtFe (IC), sólo se observó un corrimiento de los picos de reducción de Pt y un mayor área para la serie de catalizadores PtFe/CV (IC) infiriendo también en este caso una co-reducción entre los metales (Pt y Fe). Sin embargo, para ambas series catalíticas PtFe (IC) soportadas sobre CN-P y CV, los perfiles de TPR mostraron una zona más definida de reducción a temperaturas elevadas, zona en la que se verifica la reducción del promotor libre, indicando que existe una mayor fracción de Fe sin interacción con el Pt con respecto a los otros promotores.

Cuando los perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos preparados por impregnación convencional con las cargas seleccionadas se comparan con aquellos homólogos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida, surgen diferencias. Los perfiles de TPR de los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción muestran una zona amplia de reducción más definida en la zona donde el promotor es reducido. Por consiguiente, estos resultados estarían indicando así una menor interacción y/o co-reducción entre los metales (Pt y promotor) para los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida con respecto a los preparados por impregnación convencional. Además, se debe mencionar que en la zona de reducción del Pt, estos perfiles no presentan consumo de hidrógeno alguno, lo que estaría verificando la total reducción del Pt por medio del agente reductor utilizado (NaBH_4).

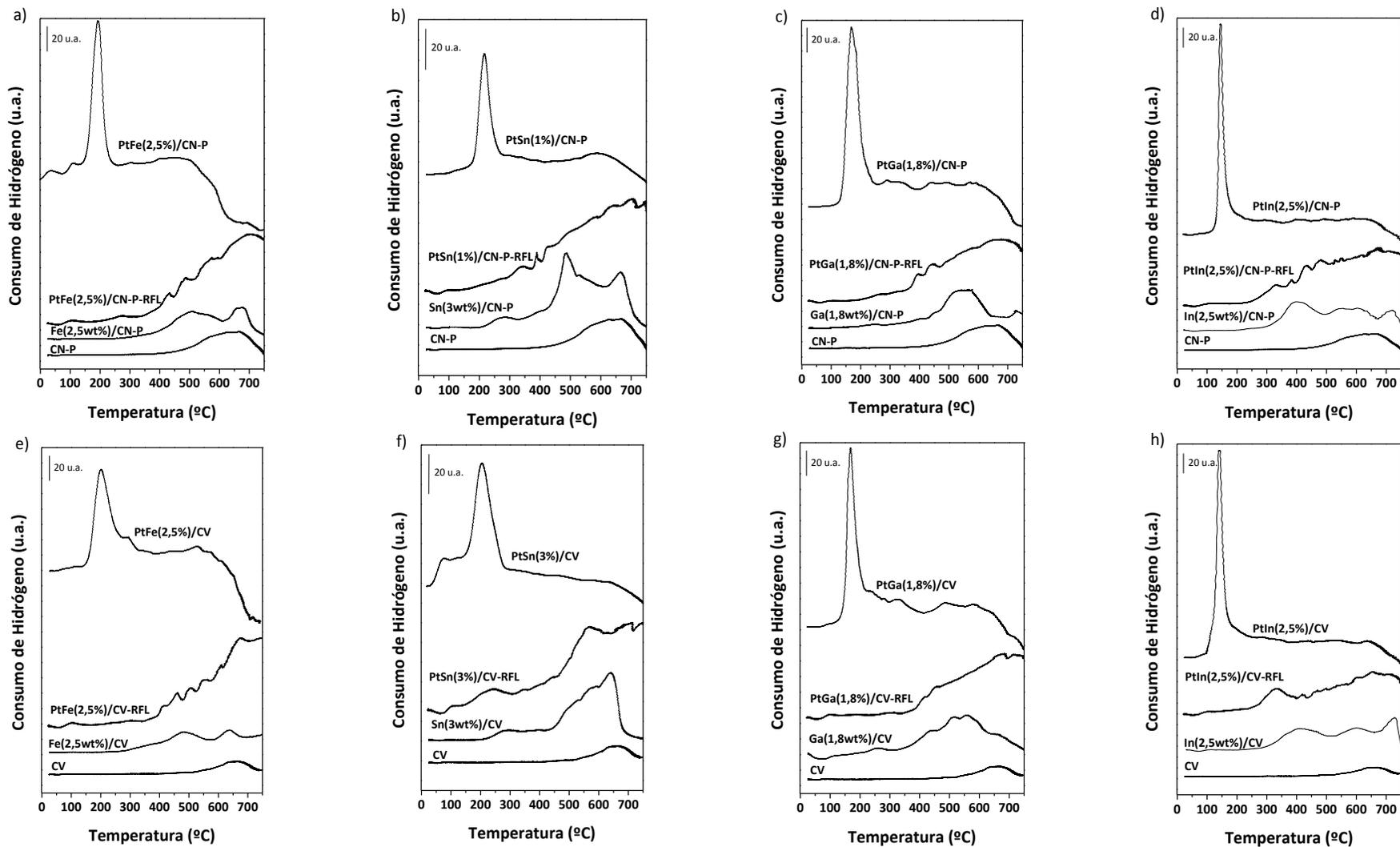


Figura 6.1. Perfiles de TPR de las distintas series catalíticas bimetalicas: a) PtFe/CN-P, b) PtSn/CN-P, c) PtGa/CN-P, d) PtIn/CN-P, e) PtFe/CV, f) PtSn/CV, g) PtGa/CV y h) PtIn/CV

6.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros de XPS correspondientes a los niveles básicos: Pt 4f, Fe 2p, Sn 3d, Ga 3d, e In 3d, de los diferentes catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida junto a sus catalizadores monometálicos soportados sobre CN-P y CV, fueron utilizados para obtener mayor información acerca de las características de las fases metálicas presentes. En las Tablas 6.3 y 6.4 se informan las energías de enlace (BE) de los correspondientes niveles de Pt, Fe, Sn, Ga, e In, los porcentajes de las especies tanto oxidadas como reducidas y las relaciones atómicas superficiales M_T/Pt (M_T : moles totales del segundo metal) para las dos series catalíticas de PtM soportadas sobre CN-P y CV.

En la Tabla 6.3 se muestran los resultados de XPS hallados para los catalizadores preparados por impregnación convencional informados en el Capítulo 5 con el objetivo de una mejor comparación de los resultados.

Tabla 6.3. Resultados de XPS de la serie bimetálicas de PtM soportado sobre CN-P y CV y preparadas por el método de impregnación convencional.

Catalizador	Rel.atóm. M/Pt	Pt 4f _{7/2}			M*					
		BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%			
Pt/CN-P	----	71,67	Pt ⁰	63,6	----	----	----			
		73,06	Pt ⁺²	23,6						
		75,95	Pt ⁺⁴	12,8						
PtFe(2,5%)/CN-P	0,76	71,83	Pt ⁰	68,2	710,54	Fe ⁺³	100			
		73,47	Pt ⁺²	20,4						
		76,55	Pt ⁺⁴	11,4						
PtSn(1%)/CN-P	1,57	72,05	Pt ⁰	82,3	485,52	Sn ⁰	87,02			
		73,44	Pt ⁺²	8,45				487,45	Sn ^{+2/+4}	12,98
		75,10	Pt ⁺⁴	9,27						
PtGa(1,8%)/CN-P	4,67	71,73	Pt ⁰	79,0	1117,14	Ga ⁰	65,91			
		73,45	Pt ⁺²	10,8				1118,44	Ga ^{+1/+3}	34,09
		74,91	Pt ⁺⁴	10,3						
PtIn(2,5%)/CN-P	1,02	71,80	Pt ⁰	79,8	444,46	In ⁰	89,33			
		73,46	Pt ⁺²	11,1				446,20	In ^{+1/+3}	10,67
		75,70	Pt ⁺⁴	9,1						
Pt/VC	----	71,73	Pt ⁰	64,8	----	----	----			
		73,22	Pt ⁺²	17,8						
		76,41	Pt ⁺⁴	17,5						
PtFe(2,5%)/CV	0,52	71,94	Pt ⁰	67,3	707,39	Fe ⁰	50,4			
		73,22	Pt ⁺²	17,4				709,32	Fe ⁺²	32,5
		75,69	Pt ⁺⁴	15,3						
PtSn(3%)/CV	1,48	72,01	Pt ⁰	82,43	485,43	Sn ⁰	87,38			
		73,45	Pt ⁺²	13,43				487,14	Sn ^{+2/+4}	12,62
		75,13	Pt ⁺⁴	4,15						
PtGa(1,8%)/CN-P	4,21	71,81	Pt ⁰	74,0	1117,01	Ga ⁰	61,47			
		73,37	Pt ⁺²	12,9				1118,12	Ga ^{+1/+3}	38,53
		75,41	Pt ⁺⁴	13,1						
PtIn(2,5%)/CN-P	0,93	71,92	Pt ⁰	79,0	444,58	In ⁰	90,39			
		73,36	Pt ⁺²	14,4				446,55	In ^{+1/+3}	9,62
		75,04	Pt ⁺⁴	6,6						

*M: Fe2p_{3/2}, Sn3d_{5/2}, Ga2p_{3/2}, In3d_{5/2}, según corresponda.

La Figura 6.2 muestra los espectros de XPS del Pt 4f y de los promotores correspondientes a cada catalizador (Fe 2p, Sn 3d, Ga 3d, In 3d). Al igual que en los catalizadores mono y bimetálicos preparados por el método de impregnación convencional, los picos de Pt 4f muestran una asimetría entre los 76-80 eV indicando la existencia de una cierta cantidad de especies iónicas de Pt(II) o Pt(IV). Este hecho podría estar relacionado a la formación de especies estables de Pt las cuales interaccionan con los grupos superficiales oxigenados y con otros sitios del soporte, o con especies cloradas durante la deposición de los metales previo a la reducción con el agente reductor. Dichas especies podrían permanecer sin reducirse aún luego de la etapa de reducción para obtener el catalizador final.

A partir de la deconvolución del espectro de XPS para al Pt 4f en los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida, se obtuvieron tres dobletes: i) el primero a bajas BE a los 71,3-74,1 eV para el Pt 4f_{7/2} y los valores correspondientes para el Pt 4f_{5/2} corridos hacia mayores BE unos 3,36 eV, el cual podría ser asignado al Pt cerovalente; ii) el segundo doblete a los 73,1-73,5 eV para el Pt 4f_{7/2} y los valores correspondientes para el Pt 4f_{5/2} corridos hacia mayores BE unos 3,36 eV, el cual podría ser asignado al Pt(II); iii) el tercero ubicado a altas BE de alrededor de 75,1-76,6 eV para el Pt 4f_{7/2} y los correspondientes valores para el Pt 4f_{5/2} corridos unos 3,36 eV hacia mayores BE, asignados a las especies de Pt(IV).

Así, tal como se puede visualizar en la Tabla 6.3 los resultados recopilados para los catalizadores preparados por impregnación convencional revelaron que el agregado de un segundo metal (Sn, Ga, e In, excepto Fe) produce un aumento significativo de la reducibilidad del Pt y que existe una fracción mayoritaria de Sn, In y Ga reducido. Para los catalizadores PtFe, solo existe un pequeño aumento en reducibilidad del Pt con respecto al catalizador monometálico y además, existe una importante fracción iónica de Fe en el catalizador PtFe/CV y sólo especies iónicas de Fe en el catalizador PtFe/CN-P.

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados de XPS hallados para los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida.

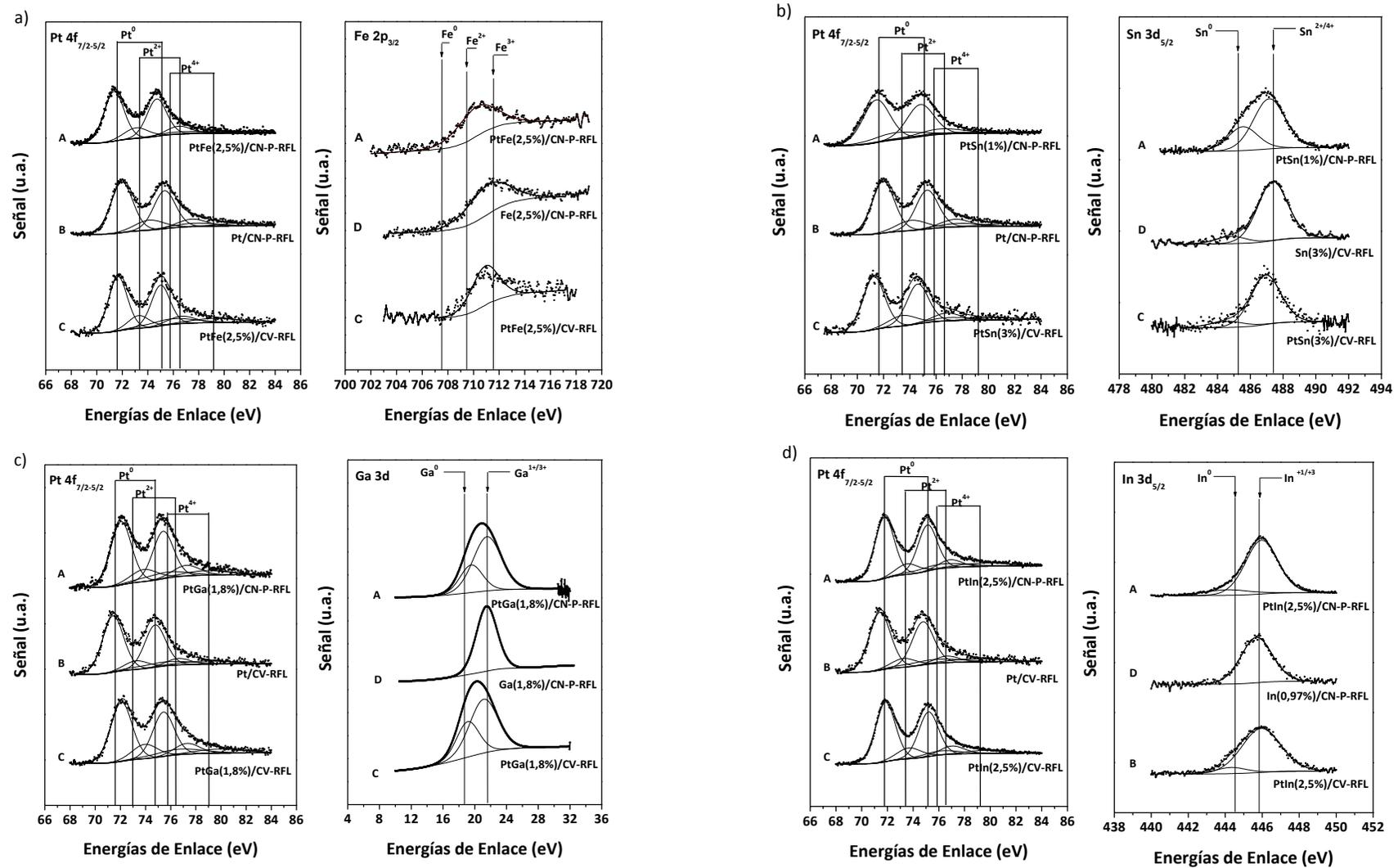


Figura 6.2. Espectros de XPS de Pt y M para las series bimetalicas de PtM/CV-RFL y PtM/CN-P-RFL: a) Pt 4f y Fe 2p, b) Pt 4f y Sn 3d, c) Pt 4f y Ga 3d y d) Pt4f e In 3d. (M: Fe, Sn, Ga, In, según corresponda)

Tabla 6.4. Resultados de XPS de la serie bimetálicas de PtM soportado sobre CN-P y CV y preparadas por el método de deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄.

Catalizador	Rel.atóm. M/Pt	Pt 4f _{7/2}			M*		
		BE (eV)	Especies	%	BE (eV)	Especies	%
Pt/CN-P-RFL	----	71,97	Pt ⁰	72,1	----	----	----
		74,13	Pt ⁺²	18,6			
		77,76	Pt ⁺⁴	9,3			
PtFe(2,5%)/CN-P-RFL	0,99	71,35	Pt ⁰	71,6	710,24	Fe ⁺³	100
		73,11	Pt ⁺²	18,7			
		76,90	Pt ⁺⁴	9,7			
PtSn(1%)/CN-P-RFL	1,71	71,45	Pt ⁰	70,8	485,56	Sn ⁰	31,12
		72,98	Pt ⁺²	20,7	487,15	Sn ^{+2/+4}	68,88
		74,81	Pt ⁺⁴	8,4			
PtGa(1,8%)/CN-P-RFL	5,78	71,85	Pt ⁰	72,2	1117,12	Ga ⁰	28,95
		73,69	Pt ⁺²	17,6	1118,32	Ga ^{+1/+3}	71,05
		76,16	Pt ⁺⁴	10,2			
PtIn(2,5%)/CN-P-RFL	2,92	71,77	Pt ⁰	71,9	444,12	In ⁰	12,61
		73,55	Pt ⁺²	14,4	445,97	In ^{+1/+3}	87,39
		76,14	Pt ⁺⁴	13,7			
Pt/VC-RFL	----	71,42	Pt ⁰	73,6	----	----	----
		73,27	Pt ⁺²	12,8			
		75,49	Pt ⁺⁴	13,6			
PtFe(2,5%)/CV-RFL	0,87	71,66	Pt ⁰	66,23	710,90	Fe ⁺³	100
		73,30	Pt ⁺²	17,3			
		75,87	Pt ⁺⁴	16,5			
PtSn(3%)/CV-RFL	2,35	71,25	Pt ⁰	73,12	484,57	Sn ⁰	12,50
		73,46	Pt ⁺²	18,08	486,98	Sn ^{+2/+4}	87,50
		76,99	Pt ⁺⁴	8,80			
PtGa(1,8%)/CV-RFL	4,80	71,83	Pt ⁰	67,4	1117,25	Ga ⁰	30,34
		73,41	Pt ⁺²	20,2	1118,34	Ga ^{+1/+3}	69,66
		76,55	Pt ⁺⁴	12,4			
PtIn(2,5%)/CV-RFL	1,95	72,07	Pt ⁰	66,8	444,31	In ⁰	9,93
		73,95	Pt ⁺²	19,1	445,94	In ^{+1/+3}	90,07
		76,59	Pt ⁺⁴	14,1			

*M: Fe2p_{3/2}, Sn3d_{5/2}, Ga2p_{3/2}, In3d_{5/2}, según corresponda.

Analizando los resultados hallados para los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida (Tabla 6.4), se pueden obtener importantes conclusiones. En primer lugar, se puede observar que los catalizadores monometálicos preparados por la deposición-reducción en fase líquida sobre ambos soportes (CN-P y CV) muestran una reducibilidad de Pt un poco mayor que aquéllos preparados por el método de impregnación convencional. Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre para catalizadores bimetálicos preparados por impregnación convencional, la reducibilidad del Pt no aumenta con el agregado de un segundo metal en los catalizadores bimetálicos preparados por RFL. Además, en estos catalizadores, se puede observar que la totalidad de especies de Fe están presentes en estado iónico, mientras que las especies presentes de los demás promotores aparecen reducidas a estado metálico en proporciones minoritarias (entre 10% y 30%). Este resultado es muy importante ya que estaría indicando la formación de fases metálicas muy diferentes a aquéllas encontradas para los catalizadores bimetálicos preparados por impregnación convencional. En este sentido, resulta evidente que al utilizar el método de deposición-reducción en fase líquida no se produce la reducción de los metales del bloque s,p (Sn, Ga, In), como tampoco una co-reducción entre el Pt y los metales promotores. Por consiguiente, este resultado estaría indicando, además, que el método de impregnación convencional sería más efectivo para formar fases intermetálicas o aleadas bimetálicas. Por último, se observó para todos catalizadores bimetálicos preparados por el método de RFL que los valores de relación atómica superficial M/Pt resultaban mayores que las obtenidas para los catalizadores preparados por impregnación convencional. Estos resultados estarían indicando un mayor enriquecimiento superficial del segundo metal en catalizadores preparados por el método de RFL con respecto al método de IC. Así, se puede afirmar que al aplicar métodos diferentes de preparación sobre los mismos soportes y con los mismos metales, la formación de las fases bimetálicas no resulta de la misma manera, dando como resultado interacciones diferentes entre metal- promotor y metal-soporte en todos los casos.

6.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizaron medidas de TEM sobre los catalizadores preparados por el método de reducción-deposición en fase líquida, para obtener una estimación de la distribución del tamaño de partículas y su tamaño medio. En la Figura 6.3 se muestran algunas de las micrografías junto a sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partículas para los catalizadores de PtSn y Pt Fe sobre CN-P preparados por el método RFL. El tamaño medio de partícula de los catalizadores analizados por TEM fue calculado a partir de los histogramas y los valores correspondientes se resumen en la Tabla 6.5.

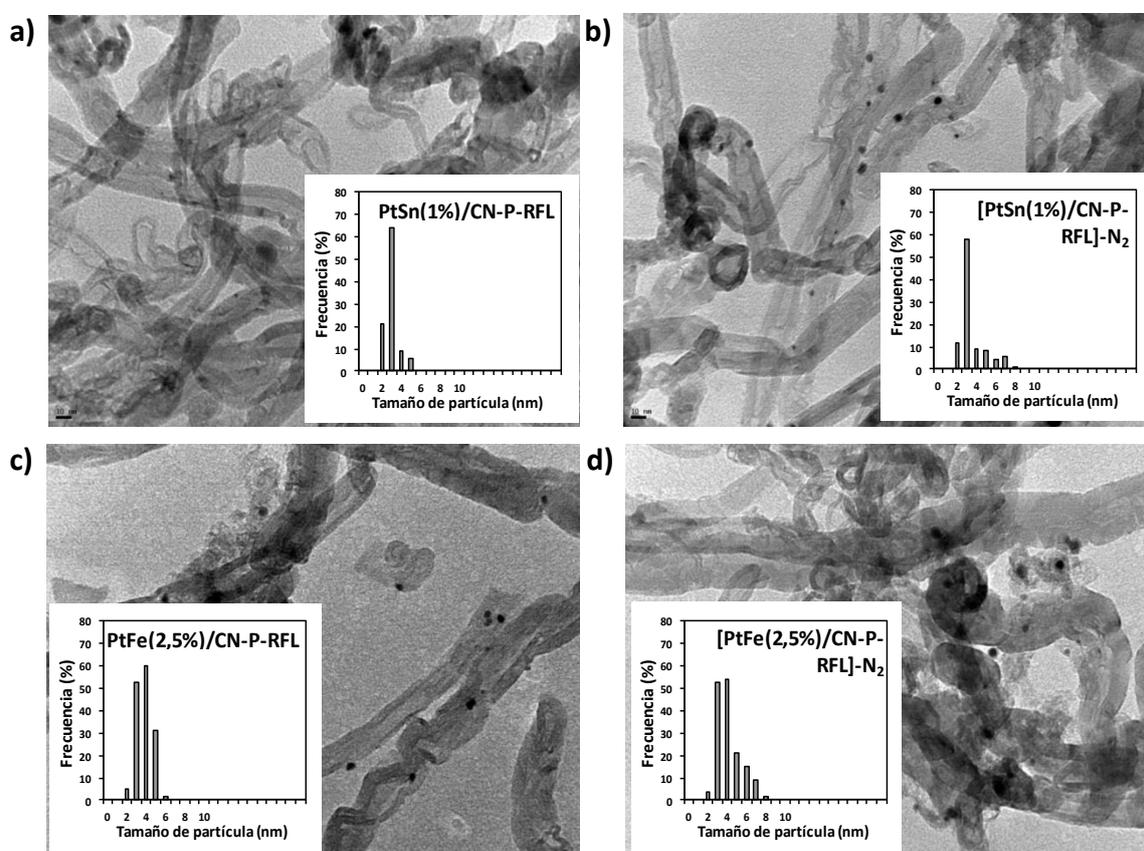


Figura 6.3. Imágenes de TEM y sus correspondientes histogramas de la distribución del tamaño de partícula para los diferentes catalizadores: a) PtSn(1%)/CN-P-RFL, b) [PtSn(1%)/CN-P-RFL]-N₂, c) PtFe(2,5%)/CN-P-RFL y d) [PtFe(2,5%)/CN-P-RFL]-N₂.

Tabla 6.5. Tamaños medios de partícula determinados por TEM para los catalizadores mono y bimetalicos preparados por RFL.

Catalizador	Tamaño medio de partícula (nm)
Pt/CV-RFL	2,60
Pt/CN-P-RFL	3,00
PtSn(1%)/CN-P-RFL	2,50
[PtSn(1%)/CN-P-RFL]-N₂	3,10
PtFe(2,5%)/CN-P-RFL	3,40
[PtFe(2,5%)/CN-P-RFL]-N₂	3,70
PtGa(1,8%)/CN-P-RFL	2,50
PtGa(1,8%)/CV-RFL	3,00

Se puede observar a partir de estos resultados que los tamaños promedio de las partículas metálicas de los catalizadores mono y bimetalicos preparados por RFL son muy similares entre sí, y que si se los compara con los impregnados convencionalmente, resultan ligeramente mayores que los que se obtuvieron para catalizadores mono y bimetalicos preparados por IC.

Asimismo, a partir de los tamaños medios de partícula presentados en la Tabla 6.5, se puede observar un leve incremento en este valor en los catalizadores con tratamiento térmico de nitrógeno con respecto a sus pares sin tratamiento. Además, los histogramas de las Figuras 6.3 a) y c) presentan una distribución mucho más angosta y homogénea que los histogramas de las Figuras 6.3 b) y d). De hecho el diámetro promedio cambia ligeramente de 3,40 a 3,70 cuando el catalizador PtFe(2,5%)/CN-P-RFL es tratado con nitrógeno a alta temperatura.

6.3.5. Discusión acerca de los resultados de caracterización para los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida

A partir de la comparación de los resultados de caracterización de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida y de impregnación convencional, se puede concluir que el método de preparación tiene una influencia importante en las fases bimetálicas formadas. En el caso de los catalizadores preparados por impregnación convencional, el agregado de un segundo metal puede dar lugar a diferentes efectos de dilución, bloqueo o formación de aleaciones sobre la estructura de las partículas de Pt, dependiendo del soporte y del segundo metal que se utilice como promotor. En el caso de los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida, en general la fase metálica de Pt parece sufrir menores modificaciones por el agregado de un segundo metal promotor. De acuerdo a la reacción sonda de hidrogenación de benceno, claramente la variación de la E_{aB} indica que principalmente existen efectos geométricos y en menor medida efectos electrónicos en la fase metálica de estos catalizadores. Otro resultado importante que se debe destacar, a partir de los datos de XPS, es la presencia de especies iónicas mayoritarias en todos los catalizadores, lo cual difiere de lo que ocurre en catalizadores preparados por impregnación convencional.

6.4. Evaluación catalítica de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida: Hidrogenación de citral

Se evaluaron todos los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida en la reacción de hidrogenación de citral a una temperatura de 70 °C y a presión atmosférica en un equipo de reacción discontinuo (descrito en el Capítulo 2). Cabe mencionar que antes de llevar a cabo la reacción con los catalizadores preparados por el

método de deposición-reducción en fase líquida, el sistema fue purgado mediante vacío y posteriormente flujo de hidrógeno a temperatura ambiente (al menos tres veces).

La Tabla 6.6 muestra los resultados de actividad y selectividad a alcoholes insaturados en la hidrogenación de citral para los catalizadores preparados por el método de impregnación convencional, mientras que la Tabla 6.7 muestra los resultados de actividad y selectividad a alcoholes insaturados para los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida. Cabe destacar que los resultados presentados en la Tabla 6.6 son una recopilación de datos presentados en el Capítulo 5.

Tabla 6.6. Tiempo de reacción para alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95% y los valores correspondientes de selectividad hacia Al para los catalizadores bimetálicos preparados por impregnación convencional.

Catalizador	Relación molar Fe/Pt	Tiempo de reacción (h)	Selectividad a Al (%)
Pt/CN-P	----	7,0	7,2
PtFe(2,5%)/CN-P	1,75	7,5	92,7
PtSn(1%)/CN-P	0,33	3,0	89,2
PtGa(1,8%)/CN-P	1,0	0,75	91,0
PtIn(2,5%)/CN-P	0,85	0,4	97,0
Pt/CV	----	3,3	2,2
PtFe(2,5%)/CV	1,75	9,2	96,0 (77 %)*
PtSn(3%)/CV	1,00	1,0	81,0
PtGa(1,8%)/CV	1,0	2,35	89,0
PtIn(2,5%)/CV	0,85	2,5	96,0

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversiones menores al 95 %.

En general, para los catalizadores preparados por IC se puede observar un incremento en la actividad catalítica en los catalizadores bimetálicos con respecto a los catalizadores monometálicos correspondientes. La excepción a este hecho la presenta la cupla PtFe, en estos catalizadores la actividad resulta mucho menor que en los respectivos catalizadores monometálicos. En cuanto a los valores de selectividad hacia Al de los catalizadores bimetálicos preparados por IC se puede observar que la misma aumenta muy significativamente con respecto a la del correspondiente catalizador monometálico en todos los casos.. Cabe recordar que el Sn y el In se encuentran principalmente reducidos en los catalizadores soportados sobre ambos soportes y que un comportamiento intermedio existe para los catalizadores de PtGa y PtFe/CV, destacando el caso particular para la serie PtFe/CN-P en la que el Fe se encuentra en estado iónico en su totalidad.

Tabla 6.7. Tiempo de reacción para alcanzar un porcentaje de conversión de citral del 95% y los valores correspondientes de selectividad hacia Al para los catalizadores bimetálicos preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄.

Catalizador	Relación molar Fe/Pt	Tiempo de reacción (h)	Selectividad a Al (%)
Pt/CN-P-RFL	----	3,5	16,2
PtFe(2,5%)/CN-P-RFL	1,75	13,0	92,4 (73%)*
PtSn(1%)/CN-P-RFL	0,33	2,0	3,5
PtGa(1,8%)/CN-P-RFL	1,0	6,0	28,4
PtIn(2,5%)/CN-P-RFL	0,85	6,5	46,2
Pt/CV-RFL	----	3,9	13,7
PtFe(2,5%)/CV-RFL	1,75	20,0	84,4 (90%)*
PtSn(3%)/CV-RFL	1,00	12,0	17,6
PtGa(1,8%)/CV-RFL	1,0	3,25	20,6
PtIn(2,5%)/CV-RFL	0,85	5	31,5

* los valores entre paréntesis y en negrita corresponden a las conversiones menores al 95 %.

Por otro lado, cuando se analizan los resultados catalíticos de los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida (ver Tabla 6.7) se puede observar que no existen mejoras en la actividad de estos catalizadores en comparación con los catalizadores homólogos preparados por impregnación convencional. Además, los catalizadores bimetálicos obtenidos por RFL resultan en general menos activos que su correspondiente catalizador monometálico preparado por RFL. Este hecho resulta opuesto a lo observado en cuanto a actividad para los catalizadores preparados por IC. Con respecto a la selectividad hacia alcoholes insaturados, para los catalizadores bimetálicos preparados por RFL se encontró que la misma no aumentaba significativamente en relación al correspondiente catalizador monometálico, excepto para los catalizadores de PtFe. Estos resultados podrían ser explicados teniendo en cuenta los resultados de caracterización de los catalizadores de ambas series de PtFe sobre ambos soportes preparados por los diferentes métodos (IC o RFL). Tal como ya fue mencionado, con el agregado del segundo metal ocurre una fuerte modificación de las fases bimetálicas en catalizadores preparados por impregnación convencional y subsiguiente reducción en flujo de hidrógeno, mientras que en los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida los metales parecen tener menor interacción. Cabe destacar entonces que la presencia de especies iónicas o el estado de oxidación del promotor no parece ser la única condición para promover la hidrogenación del grupo carbonilo. Efectivamente, para el desarrollo de catalizadores bimetálicos tiene gran importancia el grado y el tipo de modificación de la fase metálica.

En este sentido, otra observación que se puede visualizar a partir de la correlación de los resultados de caracterización con aquellos de hidrogenación con catalizadores preparados por el método de deposición-reducción, es el mayor enriquecimiento superficial del segundo metal para algunas cuplas con respecto a aquellos catalizadores preparados por impregnación convencional. Esto podría indicar un mayor efecto de bloqueo de los sitios activos de Pt en los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida. Así, se podrían explicar los cambios en la actividad de estos catalizadores con respecto a aquéllos preparados por impregnación convencional, especialmente en aquéllos con Fe, donde la R_B^0 fue significativamente

menor. Cabe mencionar que en el caso de los catalizadores de PtFe preparados por el método de deposición-reducción, los resultados de XPS revelan más específicamente un aumento de la fracción de Fe superficial con respecto a la de Pt y en relación a los valores encontrados para los catalizadores homólogos preparados por impregnación convencional. Dicho aumento en los valores de la relación superficial Fe/Pt supera la relación Fe/Pt másica nominal (usada para preparar los catalizadores).

Por otro lado, los valores de selectividad a alcoholes insaturados en los catalizadores de PtFe preparados por el método de deposición-reducción fueron llamativos teniendo en cuenta el efecto débil de promoción encontrado para los otros promotores. Una explicación en cuanto a la alta selectividad a alcoholes insaturados encontrada para catalizadores PtFe/CNP-RFL y PtFe/CV-RFL podría ser la formación de complejos PtFe en solución [14,15] en las condiciones de preparación del catalizador. Este efecto adicional favorecería la deposición conjunta y, por ende, un mayor grado de interacción de los metales durante las etapas de deposición y de reducción en fase líquida.

Tal como ha sido mencionado en esta Tesis una posible forma de modificar la fase metálica formada luego de la preparación del catalizador es la aplicación de un tratamiento térmico a alta temperatura con un gas como N₂ con el objetivo de modificar la composición química superficial del soporte e inducir una sinterización. Por consiguiente, un estudio adicional realizado con los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción, fue el tratamiento con N₂ a 700°C durante 8 h y su evaluación en la hidrogenación de citral. A continuación se presenta la Tabla 6.8 en la que se detallan los resultados catalíticos para los catalizadores preparados por RFL y luego tratados térmicamente en nitrógeno.

Tabla 6.8 Tiempo de reacción, conversión de citral alcanzada y los valores de selectividad hacia Al para los catalizadores bimetálicos preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄ y tratados con N₂.

Catalizador	Tiempo de reacción (h)-	Conversión (%)	Selectividad a Al (%)*
[PtFe(2,5%)/CN-P-RFL]-N ₂	8,0	2,0	88,7
[PtSn(1%)/CN-P-RFL]-N ₂	12,0	95,0	80,0
[PtGa(1,8%)/CN-P-RFL]-N ₂	12,0	8,0	80,0
[PtIn(2,5%)/CN-P-RFL]-N ₂	8,0	<1,0	----
[PtFe(2,5%)/CV-RFL]-N ₂	8,25	5,0	64,7
[PtSn(3%)/CV-RFL]-N ₂	12,0	44,5	82,6
[PtGa(1,8%)/CV-RFL]-N ₂	0,4	95,0	25,0
[PtIn(2,5%)/CV-RFL]-N ₂	8,0	<1,0	----

En la Tabla 6.8 se pueden observar los valores de actividad y selectividad para los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida tratados con nitrógeno a alta temperatura. En el caso de los catalizadores PtFe sobre ambos soportes preparados por RFL se puede observar que la actividad de los mismos disminuye significativamente al aplicar el tratamiento de N₂. Estos resultados estarían indicando que el tratamiento térmico tiene un efecto negativo sobre la formación de una fase adecuada en actividad para promover la hidrogenación del grupo carbonilo probablemente por una excesiva sinterización y/o la presencia de efectos de bloqueo de la fase metálica.

Por otro lado, los resultados para los catalizadores PtSn preparados por RFL son muy diferentes. En estos casos, la actividad decrece en general respecto de los catalizadores homólogos sin tratamiento térmico. Así, los resultados indicarían que las especies de Sn inicialmente depositadas (sin interacción significativa con el Pt) migrarían sobre el soporte, decorando al Pt durante el proceso de sinterización de la fase de Pt, formando fases metálicas adecuadas para la promoción del grupo carbonilo. Además, la excesiva sinterización y la presencia de efectos de bloqueo, así como es sugerido según los datos

de XPS, desfavorece la actividad catalítica, resultando muy baja con respecto a los catalizadores preparados por impregnación convencional.

A pesar que los resultados de los catalizadores de PtGa sobre ambos soportes preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida mostraron resultados de actividad similares entre sí, el tratamiento térmico con nitrógeno parece afectar de manera diferente el comportamiento de los catalizadores de acuerdo al soporte utilizado. Para el caso del catalizador [PtGa/CN-P-RFL]-N₂ la actividad decrece significativamente tornándose muy lenta la reacción. Por el contrario, el catalizador [PtGa/CV-RFL]-N₂ muestra un gran cambio en la actividad, la cual aumenta en gran medida respecto del catalizador homólogo sin tratamiento de N₂.

Por último, los catalizadores PtIn tratados con nitrógeno no mostraron actividad alguna. De nuevo, los resultados de actividad de los catalizadores de PtGa y PtIn podrían estar relacionados a efectos de bloqueo y excesiva sinterización de la fase de bimetálica durante el tratamiento térmico con N₂. Estos hechos se pueden relacionar con los resultados hallados por XPS, que evidenciaron un mayor enriquecimiento superficial del segundo metal en ambos casos, y a los resultados obtenidos por la hidrogenación de benceno, donde no se observó actividad para los catalizadores en las condiciones ensayadas. Cabe destacar que el tratamiento con nitrógeno a alta temperatura en los catalizadores de PtIn preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida mostró el efecto opuesto en cuanto a actividad, con respecto a los catalizadores homólogos preparados por impregnación convencional.

Con respecto a la selectividad de los catalizadores preparados por RFL y tratados con N₂, se pueden observar diferentes tendencias. Para los catalizadores [PtFe/CN-P-RFL]-N₂ y [PtFe/CV-RFL]-N₂ la selectividad disminuye menos de un 25% respecto del homólogo sin tratamiento, indicando un efecto negativo del tratamiento de N₂ en estos catalizadores. En los catalizadores [PtSn/CN-P-RFL]-N₂ y [PtSn/CV-RFL]-N₂ la selectividad a alcoholes insaturados aumenta significativamente con el tratamiento térmico, los valores van desde 3,5 a 80 % y desde 17,6 hasta 82,6 %, respectivamente. Sin embargo, el rendimiento catalítico (definido como el producto de la selectividad a Al por la conversión de citral) no aumenta en la misma proporción, debido a que las actividades son bajas, sobre todo para

el catalizador sobre CV para el cual la conversión no es total. Para los catalizadores de PtGa la selectividad hacia Al se ve afectada de manera diferente dependiendo del soporte. Para el caso del catalizador [PtGa/CN-P-RFL]-N₂ la selectividad a alcoholes insaturados aumenta significativamente respecto a su homólogo sin tratamiento, mientras que para el catalizador [PtGa/CV-RFL]-N₂ no muestra un cambio en la selectividad a alcoholes insaturados. En cuanto a los catalizadores de PtIn preparados por RFL y tratados con N₂ la selectividad no pudo ser evaluada ya que la conversión fue despreciable.

Finalmente, respecto de los resultados obtenidos en este Capítulo relacionados con el método de deposición-reducción cabe resaltar dos aspectos importantes. Por un lado, los resultados de hidrogenación hallados con los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción y tratados térmicamente con N₂ mostraron que especies de Sn libres sobre el soporte serían capaces de migrar durante el tratamiento térmico de manera de lograr una interacción con el Pt y formar fases metálicas modificadas capaces de promover la hidrogenación del grupo carbonilo. Por otro lado, el único caso en que el Pt interacciona con el segundo metal durante la etapa de deposición-reducción es el de los catalizadores PtFe. En esos casos, una posible explicación se encontró teniendo en cuenta la posible formación de complejos de PtFe en solución. Al respecto, el Fe es un metal de transición que puede reaccionar con el Pt^{IV}Cl₆⁻² en su forma de Fe⁺² para dar FePtCl₆ según se ha encontrado en la bibliografía [14,15]. La presencia de complejos y la consiguiente deposición íntima de Pt y Fe explicaría la formación de una fase bimetálica adecuada para promover la hidrogenación del grupo carbonilo y por consiguiente la más alta selectividad a alcoholes insaturados en la reacción de citral para catalizadores bimetálicos de PtFe, respecto a los otros catalizadores bimetálicos preparados por este método.

Considerando el caso de Sn, un objetivo adicional en este estudio fue el de hallar una condición donde el Sn interaccione con el Pt durante la etapa de deposición-reducción en fase líquida. En trabajos previos se estudió la influencia de las condiciones de reacción en la cual la formación del complejo entre Pt y Sn toma lugar en fase líquida. De acuerdo a estos trabajos una relación molar Sn/Pt > 1 permite la formación del complejo. [16]. Entonces, teniendo en cuenta la formación del complejo PtSn, surge la respuesta de por

qué no se verificó una buena interacción entre el Pt y el Sn en los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida, ya que para las relaciones molares Sn/Pt trabajadas fueron menores a las necesarias para la formación del complejo (entre 0,33 y 1). Se prepararon catalizadores por el método de deposición-reducción de manera tal que se produzca la formación del complejo (relación molar Sn/Pt igual a 3 para la carga de Pt de 5%). La formación del complejo formado se visualizó por un cambio de color (desde el amarillo del precursor del Pt al rojo del complejo) en la solución con los precursores que se agregó al soporte (CN-P y CV) en la etapa de impregnación-deposición. Luego, en la etapa de reducción con NaBH_4 se produce la reducción conjunta de ambos metales lo que conduce a una íntima interacción entre los mismos. Los catalizadores así preparados fueron evaluados en la hidrogenación de citral. Los resultados fueron alentadores ya que, para ambos catalizadores PtSn(9%)/CN-P-RFL y PtSn(9%)/CV-RFL, se obtuvo un excelente comportamiento en relación a los otros catalizadores estudiados en la hidrogenación de citral preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida. Sorpresivamente las actividades de esos catalizadores fueron muy elevadas y la selectividad a alcoholes insaturados se vio incrementada significativamente con respecto a los catalizadores PtSn preparados sin formación de complejo.

Cabe mencionar los resultados obtenidos: el valor de selectividad a alcoholes insaturados para el 95% de conversión de citral fue de 75% para el catalizador PtSn(9%)/CV-RFL, y de 76% para el catalizador PtSn(9%)/CN-P-RFL, siendo para ambos catalizadores el tiempo de reacción para un 99% de conversión de citral de 0,1 h. Estos resultados corroboran las conclusiones arribadas en este Capítulo con respecto a la influencia del método de preparación de deposición-reducción en fase líquida sobre el comportamiento catalítico. En este tema se requieren estudios adicionales con otros catalizadores de PtSn preparados con complejos a fin de poder maximizar los rendimientos catalíticos. Además, se necesita obtener más información acerca de las fases metálicas formadas para poder explicar a ciencia cierta los resultados obtenidos.

6.5. Conclusiones de los catalizadores bimetálicos preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida

De los estudios realizados en los catalizadores preparados por el método RFL en comparación con los catalizadores preparados por impregnación convencional, se destacan conclusiones importantes.

En primer lugar, se debe tener en cuenta la importancia de generar fases metálicas debidamente promovidas por el segundo metal. Este hecho se logra con un grado adecuado de interacción entre los metales. A partir del análisis de los resultados de caracterización se pudo observar que en los catalizadores preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida los metales parecen tener poca interacción entre metales. Lo contrario a esto sucede en catalizadores preparados por impregnación convencional, en los que se verifican cambios en las fases metálicas como una consecuencia directa del efecto promotor del segundo metal. Entonces, no sólo se debe pensar en la presencia de especies iónicas o reducidas, sino que además se debe buscar que los metales estén en íntimo contacto para asegurar el efecto promotor. De esta manera, los resultados de hidrogenación de citral resultaron marcadamente diferentes para catalizadores homólogos preparados por métodos diferentes. En general, se verifica que la actividad disminuye.

En segundo lugar, los rendimientos (definido como el producto de la actividad y la selectividad hacia Al) obtenidos en los catalizadores preparados por RFL resultan muy bajos comparados con los correspondientes a los catalizadores homólogos preparados por IC en general. A raíz de esto, es que se buscaron alternativas dentro del método de RFL y se propuso la deposición de un complejo metálico para generar un contacto más íntimo entre los metales. Cabe destacar que esto sólo fue posible de realizar con la cupla de PtSn, obteniéndose rendimientos muy buenos y resultados prometedores. Este hecho conduce a la búsqueda de nuevos estudios del tema.

6.6. Bibliografía

- [1] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin. *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 1.
- [2] U.K. Singh, M.A. Vannice. *J. Catal.* 199 (2001), 73.
- [3] V. Ponec. *Appl. Catal. A: Gen.* 149 (1997) 27.
- [4] N. Veizaga, J. Fernandez , M. Bruno, O. Scelza, S. de Miguel. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1791.
- [5] F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S.R. de Miguel, O. A. Scelza, H.R. Corti. *Int. J. of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8193.
- [6] E. Antolini. *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 1.
- [7] Z.-T. Liu, C.-X. Wang, Z.-W. Liu, J. Lu. *Appl. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 114.
- [8] G. Guo, F. Qin, D. Yang, C. Wang, H. Xu, S. Yang. *Chem. Mater.* 20 (2008) 2291.
- [9] F. Qin, W. Shen, C. Wang, H. Xu. *Catal. Commun.* 9 (2008) 2095.
- [10] Tang, D. Yang, F. Qin, J. Hu, C. Wang, H. Xu. *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2279.
- [11] J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 253 (2008) 159.
- [12] Y. Li, Z.-G. Guo, R.-X. Zhou. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 140.
- [13] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang. *J. Catal.* 276 (2010) 314.
- [14] Shen-Ming Chen, Kao-Hui Lin. *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 248.
- [15] Pornthip Parinayok , Mamiko Yamashita , Kotaro Yonezu , Hironori Ohashi , Koichiro Watanabe , Yoshihiro Okaue , Takushi Yokohama. *J. Colloid Interf. Sc.* 364 (2011) 272.
- [16] G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.A. Fritzler, A.A. Castro. *Appl. Catal.* 19 (1985) 77.

Capítulo 7: **Conclusiones y Trabajos Futuros**

Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para
Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina

Ing. Julieta P. Stassi

– 2014 –

Capítulo 7:

Conclusiones y Trabajos Futuros

7.1. Conclusiones

Las conclusiones que aquí se presentan están fundamentadas en los resultados experimentales con el fin de cumplir con los objetivos planteados en esta Tesis. De esta manera, se abarcaron aspectos fundamentales para el desarrollo de nuevos catalizadores en el área de la Química Fina, tales como: la relación que existe entre las características de la fase metálica con la naturaleza fisicoquímica de los soportes utilizados, la proporción adecuada de metal activo/promotor para lograr excelentes rendimientos catalíticos en la hidrogenación selectiva de citral y el uso de un método de preparación poco común para catalizadores utilizados en reacciones de Química Fina. A continuación se destacan las principales contribuciones de este trabajo.

7.1.1. Desarrollo de catalizadores monometálicos basados en Pt sobre diferentes materiales carbonosos funcionalizados y sin funcionalizar

A raíz de los diferentes tratamientos de funcionalización realizados sobre los distintos soportes se pudo observar que el desarrollo de grupos funcionales depende del tratamiento aplicado. Además, el tratamiento de purificación con ácidos y el tratamiento con HNO_3 , eliminan del soporte CN las impurezas de Fe. Se comprobó que estas impurezas, presentes en el soporte CN y en este soporte tratado con ácido cítrico, sirven de promotor de la fase metálica de Pt depositada al preparar los catalizadores monometálicos. Así, se obtuvieron buenos resultados en cuanto al desempeño catalítico de los catalizadores de Pt soportados sobre CN y CN-C, logrando valores de 83-84 % de selectividad hacia Al en 1 h aproximadamente de reacción. Todo lo contrario sucedió con los catalizadores soportados sobre CN-P y CN-N, en los que las impurezas de Fe no estuvieron presentes. Con respecto al

soporte CV, los tratamientos de funcionalización aplicados no resultaron del todo favorables. Por un lado, se debe tener en cuenta el grado de pureza de este material carbonoso. Por otro lado, al generar grupos funcionales ácidos sobre este soporte, el rendimiento catalítico de los catalizadores preparados sobre el soporte CV-P no evidencia mejoras significativas en el rendimiento catalítico con respecto al catalizador Pt/CV. Para este catalizador, la selectividad hacia AI resulta de 2,18 % en 3,3 h de reacción a una conversión completa, mientras que para el Pt/CV-P se alcanza una selectividad de 19,68 %, pero en 20 h de reacción se alcanza 66 % de conversión. De los resultados analizados se puede concluir que la dispersión del platino en el catalizador final depende fuertemente de la naturaleza y la cantidad de los grupos oxigenados.

Particularmente, el tratamiento térmico con nitrógeno luego de la impregnación genera la remoción de los grupos funcionales oxigenados en el catalizador, así como también la sinterización de las partículas metálicas. Estos efectos sumados aumentan en general la elevada selectividad hacia AI en la reacción de citral. Los valores más destacados resultan para los catalizadores de [Pt/CN]-N₂ y [Pt/CN-C]-N₂ en los que la selectividad alcanza valores de 96 y 91 % en tiempos de reacción de 4 y 2 h aproximadamente para una conversión de citral del 95 %, respectivamente.

7.1.2. Estudio del efecto de promoción de diferentes cuplas bimetálicas basadas en Pt soportadas sobre dos materiales carbonosos

Dentro del amplio estudio realizado, se implementaron cuatro cuplas bimetálicas: PtFe, PtSn, PtGa y PtIn, sobre dos soportes seleccionados: CV y CN-P, resultando en series catalíticas con comportamientos diferentes. De los resultados obtenidos para las series bimetálicas se puede afirmar que para llegar a una comprensión total del rendimiento catalítico, no sólo importa el efecto promotor del segundo metal sino también las características del soporte sobre el cual se depositan los metales. Este hecho se resalta debido a que los carbones, considerados de carácter relativamente inertes, presentan una influencia determinada sobre el catalizador final.

Analizando comparativamente las diferentes cuplas bimetálicas, cabe destacar que con todas ellas se obtuvieron excelentes resultados en cuanto a rendimiento catalítico,

alcanzando valores elevados de selectividad hacia Al para una carga determinada en cada serie. Así, se alcanzaron valores de selectividad hacia Al de hasta 96 % para el catalizador de PtFe(2,5%)/CV y para una conversión del 95 % de citral en 12 h de reacción. En estos catalizadores el tratamiento térmico de nitrógeno no produjo grandes cambios en cuanto a selectividad a Al pero se verificaron cambios en cuanto a actividad. Para los catalizadores de PtFe/CV la actividad aumenta y para los catalizadores de PtFe/CN-P la actividad disminuye con el tratamiento térmico de N₂. Entonces, las series de PtFe sobre CV y CN-P presentan comportamientos diferentes, evidenciando efectos del soporte sobre el comportamiento catalítico.

Entre los catalizadores de PtSn sobre ambos soportes, los mejores rendimientos catalíticos obtenidos resultan para el catalizador tratado con nitrógeno, [PtSn(1%)/CN-P]-N₂, el cual alcanza valores de 97% de selectividad a Al en 7 h de reacción para alcanzar una conversión de citral del 95 %, siendo que para esta carga de promotor se corresponde con un relación molar de Sn/Pt de sólo 0,33. Por otro lado, entre los catalizadores de PtSn sobre CV se destaca el catalizador [PtSn(3%)/CV]-N₂ (con relación molar Pt/Sn=1) en el cual los valores de actividad (0,2 h de tiempo de reacción para 95 % de conversión de citral) llaman más la atención que los valores de selectividad hacia Al (88%). El tratamiento de nitrógeno resulta negativo en cuanto a actividad para los catalizadores sobre CN-P, pero existe un incremento importante en la actividad para catalizadores sobre CV, marcando claramente un efecto del soporte.

La cupla PtGa presenta muy buenos rendimientos catalíticos, obteniéndose mejores resultados sobre CN-P con respecto a CV, siendo que la selectividad alcanza valores muy elevados, pero la actividad es mucho más elevada para los catalizadores sobre CN-P. Esto indica claramente un efecto del soporte sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores ensayados. De esta manera, se resaltan los resultados obtenidos para el catalizador PtGa(1,8%)/CN-P para el cual se obtiene una selectividad de 91 % para una conversión del 95 % de citral en menos de 1 h de reacción, mientras que para la misma carga sobre CV se alcanza una selectividad similar pero con 2,35 h de reacción. Al aplicar el tratamiento térmico de N₂ los resultados referidos a rendimiento catalítico se invierten. Para el catalizador de [PtGa(1,8%)/CN-P]-N₂ se verifica una disminución importante en la actividad catalítica.

Para los catalizadores de PtIn se obtuvieron excelentes resultados sobre ambos soportes, aunque con mayores rendimientos catalíticos para los catalizadores soportados sobre CN-P. Se destaca el resultado obtenido para el PtIn(2,5%)/CN-P para el cual se obtuvo 97 % de selectividad hacia Al en un tiempo de reacción de menos de 1 h para el 95 % de conversión de citral. Mientras que para la misma carga de promotor pero sobre CV, se obtuvo una selectividad similar pero en más del doble del tiempo. Al aplicar a los catalizadores el tratamiento de N₂ aumentan las actividades, tanto para PtIn/CV como para PtIn/CN-P, obteniéndose selectividades algo menores a las de los catalizadores sin tratamiento. En el caso particular del [PtIn(2,5%)/CV]-N₂ el tiempo de reacción se reduce a sólo un diez por ciento del tiempo correspondiente al catalizador sin tratamiento. Estos resultados marcan efectos de los soportes que difieren entre sí, aunque ambos presenten excelentes comportamientos.

Finalmente, se aprecia sobre las series de PtSn y PtIn una gran cantidad de especies del promotor en estado metálico (entre 80-90 %) por lo que en estos casos no se puede descartar el hecho de que existen fases aleadas participando del carácter catalítico observado, sin descartar las contribuciones de las especies iónicas o las especies reducidas libres sobre el soporte. Para las series de PtFe/CN-P, se verifica un aporte importante de especies iónicas de Fe. Sin embargo, para esta cupla sobre CV no se puede descartar un aporte de cierta cantidad de especies aleadas de PtFe. Por otro lado, en el caso particular de la cupla de PtGa, el aporte de las especies aleadas estaría presente, teniendo en cuenta que el porcentaje de especies reducidas encontrado alcanza valores de 65 %, pero no puede asegurarse que estas especies presenten actividad o generen algún tipo de efecto promotor sobre el Pt al momento de desarrollarse la reacción.

7.1.3. Estudio comparativo de métodos de preparación para catalizadores seleccionados del estudio realizado en esta Tesis

Se pudo verificar la importante influencia del método de preparación de estos catalizadores bimetálicos sobre el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de citral. Relacionando los resultados de las caracterizaciones con los de la reacción de citral, se pudo observar que la diferencia más importante entre los métodos de preparación estaba en el grado de interacción metal/promotor que se logró con cada uno de ellos. Por un lado, en los

catalizadores obtenidos por impregnación convencional, se evidenció claramente una gran influencia de los promotores sobre el Pt, lo que se tradujo en cambios en las fases metálicas dependiendo de la carga y estado de oxidación del promotor. Por otro lado, para los catalizadores obtenidos por deposición-reducción en fase líquida (RFL), los metales no parecen estar en íntimo contacto, dando como resultado una menor interacción entre los mismos. Este hecho se traduce en rendimientos catalíticos más pobres. A raíz de estos resultados, se buscó una alternativa dentro del método de RFL la cual implicó la deposición de un complejo intermetálico de PtSn sobre los soportes, lográndose un incremento importante en el rendimiento catalítico, a saber, 76 % de selectividad hacia Al en 0,1 h de reacción para una conversión total de citral.

7.2. Trabajos futuros

A lo largo de todos los Capítulos de la presente Tesis se hizo hincapié acerca del valor científico que tienen tanto el estudio de materiales carbonosos no activados como soportes de catalizadores mono y bimetalicos, como el uso de cuplas poco estudiadas en el área de la Química Fina y la incorporación de nuevos métodos para la obtención de catalizadores de un modo más sencillo. Así, los resultados obtenidos conllevan un impacto científico muy importante, dejando en el aspecto académico grandes incógnitas para continuar con la investigación. En primer lugar, el estudio del método de preparación que incluye deposición-reducción en fase líquida deja incógnitas interesantes en cuanto al uso de complejos para lograr mayor interacción entre los metales. En segundo lugar, se presenta la propuesta realizada para el desarrollo posdoctoral relacionada con el estudio de la hidrogenación quimioselectiva de aldehídos α,β -insaturados (continuando con el citral como molécula modelo) a presión elevada. Además, surge la posibilidad de explorar otros sistemas similares pero con sustratos de reacción diferentes.

Por otro lado se considera sumamente importante continuar con estudios acerca de la determinación de la naturaleza de grupos funcionales superficiales desarrollados después de distintos tratamientos: purificación, funcionalización y tratamientos térmicos. Estos

conocimientos contribuirían a una mejor comprensión del rol de los grupos funcionales y sentaría las bases para realizar diseño de soportes con dadas propiedades.

*Todo lo que vívidamente imaginemos,
ardientemente deseemos,
sinceramente creamos
y entusiastamente emprendamos...*

inevitablemente sucederá...

Anónimo