

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**SECCION DE POSTGRADO Y 2da ESPECIALIZACION PROFESIONAL**



**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS,**  
**MENCION:**  
**QUIMICA**

**TITULADA :**

**“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCION DE  
CATALIZADORES DE Ir Y Ru SOPORTADOS EN OXIDO DE TITANIO EN  
LA HIDROGENACION CATALITICA DEL CROTONALDEHIDO”**

**PRESENTADA POR:**  
**Picasso Escobar, Gino Italo**

**LIMA – PERU**  
**1999**

# INDICE

Resumen	
Summary	
Introducción	1
0,1 Consideraciones generales	1
0,2 Propiedades del soporte TiO <sub>2</sub>	1
0,3 Antecedentes históricos	2
0,4 Importancia del trabajo	3
0,5 Objetivos del trabajo de investigación	4
Fundamento Teórico	5
CAPITULO 1. Interacciones Metal Soporte	6
1,1 Clasificación de las interacciones metal-soporte	6
1,2 Naturaleza y composición de soportes	7
1,3 Influencia de las interacciones metal-soporte en las propiedades catalíticas	10
1,4 Interacciones fuertes metal-soporte (SMSI)	11
CAPITULO 2. Hidrogenación selectiva en aldehidos $\alpha$ y $\beta$ insaturados	14
2,1 Rol de la naturaleza metálica en la hidrogenación selectiva	14
2,2 Mecanismos de la hidrogenación catalítica	16
Parte Experimental	21
CAPITULO 3. Preparación de catalizadores	22
3,1 Preparación de catalizadores	22
3,2 Esquema experimental para cada catalizador	24
3,3 Condiciones experimentales del cromatógrafo de gases	25
3,4 Características del crotonaldehido y sus productos de hidrogenación	26
3,5 Evaluación de la línea de fondo, volumen de inyección del pulso y de las cantidades de catalizador en el microrreactor con ayuda del experimento de la hidrogenación del crotonaldehido sobre 0,5 % Ir/TiO <sub>2</sub> (w = 0,0518 g)	28
3,6 Experimento de reproducibilidad de la hidrogenación del crotonaldehido sobre 0,5 % Ir/TiO <sub>2</sub> (w = 0,0520 g)	30
CAPITULO 4. Caracterización de catalizadores	32

4,1	Determinación del área superficial mediante la adsorción del N <sub>2</sub> a -196 °C (BET)	32
4,2	Determinación de la superficie metálica por quimisorción por pulsos de H <sub>2</sub>	36
4,3	Análisis termogravimétrico (ATG)	40
4,4	Reducción a temperatura programada (RTP)	41
4,5	Oxidación a temperatura programada (OTP)	43
4,6	Desorción a temperatura programada (DTP)	43
CAPITULO 5. Actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación del crotonaldehido		45
5,1	El reactor a pulso	45
5,2	Tratamiento de resultados	47
5,3	Equipo	47
CAPITULO 6. Discusión y resultados de la tesis		50
6,1	Análisis de los seguimientos del %C y %S de los catalizadores de Ir y Ru en la hidrogenación del crotonaldehido	50
6,1,1	En los catalizadores de Ir no calcinados	50
6,1,2	En los catalizadores de Ir calcinados	58
6,1,3	En los catalizadores de Ru calcinados y no calcinados	63
6,1,4	Discusión de la tabla 47	67
6,2	Análisis de la caracterización de catalizadores	69
6,2,1	Explicación de la promoción de la selectividad C=O en HTR	71
CAPITULO 7. Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros		81
7,1	Conclusiones	81
7,2	Sugerencias para trabajos futuros	82
Referencias bibliográficas		84
Glosario		88
Anexos de la tesis		89
TABLA 9. Areas superficiales por adsorción del N <sub>2</sub> a -196 °C (BET)		89
TABLAS 10 al 15 de quimisorción por pulsos de H <sub>2</sub>		90
TABLAS 16 al 21 de adsorción – desorción del NH <sub>3</sub>		96

TABLAS 22 al 46 de los seguimientos de actividad y selectividad de los catalizadores	98
TABLA COMPENDIO de la hidrogenación del crotonaldehído sobre Ir y Ru soportados en TiO <sub>2</sub> en el primer pulso a T = 100 °C	111
TABLAS 48 al 53 de las dependencias del % conversión versus % selectividad de los catalizadores	112
TABLA 54 de dependencia del %S versus %C en los catalizadores frescos 0,5 %; 1,0 % y 1,5 % Ir soportados en TiO <sub>2</sub>	118
Fig. 9 al 14, termogramas ATG de los catalizadores de Ir y Ru	119
Fig. 16 al 20, termogramas RTP de los catalizadores de Ir y Ru	122
Fig. 21al 25, termogramas OTP de los catalizadores de Ir y Ru	124
Gráficos de dependencia del %C, %S, %enol, %al y %ol en función del número de pulso de los catalizadores de Ir y Ru en condiciones LTR y HTR correspondientes a las tablas 22 al 46	127
Cromatogramas de las mezclas A, B, C y D	167
Fotos de muestra	170
Detalle del análisis de la adsorción del N <sub>2</sub> de los catalizadores de Ir y Ru (BET)	173
Leyendas de las figuras	185
Leyendas de las tablas	191

# **“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCION DE CATALIZADORES DE IRIDIO Y RUTENIO SOPORTADOS EN OXIDO DE TITANIO EN LA HIDROGENACION CATALITICA DEL CROTONALDEHIDO”**

## **RESUMEN**

Se ha estudiado la hidrogenación selectiva del crotonaldehido sobre catalizadores de Ir y Ru soportados en óxido de titanio usando un reactor a pulso. Las cargas metálicas nominales de los catalizadores, preparados por el método de impregnación a humedad incipiente a partir del  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  y  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , fueron de 0,5 %; 1,0 % y 1,5 %.

Los catalizadores de Ir resultaron ser más selectivos para la hidrogenación C=O del crotonaldehido que los de Ru. Las selectividades en el primer pulso alcanzaron valores de 11 % en 1,0 % Ir; 16 % en 1,5 % Ir y 2 % en 1,0 % Ru, en condiciones de reducción HTR (hidrogenación in situ a 450 °C por 1 h).

Se han confrontado los perfiles RTP (reducción térmica programada) y OTP (oxidación térmica programada) del  $\text{TiO}_2$  puro con los de Ir y Ru soportados en  $\text{TiO}_2$  determinándose las especies reducidas en el intervalo de temperaturas entre los 30 a 600 °C. Se ha comprobado que el tratamiento HTR de 1,0 %; 1,5 % Ir y 1,0 % Ru promueve la selectividad hacia la formación de alcohol crofílico. La explicación de tal incremento en el caso del 1,0 % Ir, se ha atribuido al efecto SMSI. Esto es consecuencia de una mitigación acentuada de la quimisorción por pulsos de  $\text{H}_2$  (5%) /Ar sobre este catalizador a 25 °C para un tratamiento HTR comparado con la reducción LTR (hidrogenación a 200 °C por 14 h). La desorción a temperatura programada del  $\text{NH}_3$  confirmó la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos en 1,0 % Ir con respecto al 1,5 % Ir.

## **INTRODUCCION.**

### **0.1 CONSIDERACIONES GENERALES.**

En el campo de la catálisis heterogénea existen varias reacciones de interés tales como hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, hidrodeshidrogenación, que son procesos relacionados con aplicaciones a escala industrial. Entre los más importantes están la hidrogenación de grasas y aceites para la producción de margarinas, la síntesis de amoníaco para la fabricación de fertilizantes, la reacción de Fischer-Tropsch para la síntesis de hidrocarburos, las reacciones de hidrodeshidrogenación para la eliminación del azufre del crudo de petróleo y que permite elevar su calidad. Estas reacciones son objeto de investigación por el significado económico que representan. Por ejemplo, la reacción de Fischer-Tropsch surgió por una necesidad de supervivencia económica, la posibilidad de producir combustibles sin usar petróleo como fuente de materia prima.

Muchos procesos de hidrogenación catalítica de importancia industrial se realizan usando metales del grupo 8, 9 y 10, por ejemplo la hidrogenación del etileno, benceno, estireno, etc. [1].

La hidrogenación catalítica del enlace olefínico en compuestos carbonílicos insaturados es fácilmente alcanzada en condiciones suaves usando una gran variedad de catalizadores [2]. La hidrogenación preferente del enlace C=C es favorecida por la menor energía de enlace [3]. La hidrogenación selectiva del enlace carbonílico en presencia del alílico es difícil y aún lo es más cuando el primero es conjugado con el segundo. Este proceso es alcanzado solamente si se utilizan catalizadores con propiedades específicas. Estudios interesantes que comparan la selectividad en la hidrogenación catalítica de compuestos carbonílicos insaturados en posición olefínica y carbonílica se pueden encontrar en la literatura [4].

### **0.2 PROPIEDADES DEL SOPORTE TiO<sub>2</sub>.**

Un aspecto importante que hay que considerar en un proceso catalítico con metales soportados es el rol que puede jugar el soporte. Inicialmente el soporte fue introducido para aumentar el área metálica de contacto con las sustancias reaccionantes y en particular, en el caso de metales nobles, su uso permitió suministrar sitios ácidos sobre la superficie

del catalizador. Es decir, el diseño catalítico con soporte permite la posibilidad de crear sitios metálicos y sitios ácidos. Los clusters metálicos (definido como agrupaciones pequeñas de átomos metálicos en el rango 10 a 50 Å) catalizan reacciones de hidrogenación-deshidrogenación e hidrogenólisis y las posiciones ácidas pueden preferentemente catalizar reacciones de isomerización.

Un soporte clásicamente definido por sus propiedades fisicoquímicas estables, incluyendo sus propiedades mecánicas en la mayor parte de reacciones, es inerte a la acción catalítica participando solamente como sustento físico refractario del componente activo del catalizador. Sin embargo, en algunos casos, el soporte puede participar activamente como intermediario químico de la cinética de una reacción. Este es el caso de los soportes reducibles como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , etc. Al reducirse junto con los átomos metálicos ambos pueden formar enlaces y puentes cuyas propiedades podrían beneficiar algunos tipos de reacciones o neutralizar otras surgiendo una selectividad hacia una dirección determinada.

Las condiciones de hidrogenación de un catalizador soportado dependen del proceso específico involucrado y está relacionado con el tipo de soporte usado y del rango de temperaturas de reducción. En particular, se ha demostrado que los metales del grupo VIII soportados en  $\text{TiO}_2$ , cuando son reducidos en atmósfera de hidrógeno en un intervalo de 200-500 °C, manifiestan interacciones fuertes metal-soporte, produciendo un cambio acentuado en sus propiedades catalíticas y en la selectividad química [5]. A este fenómeno se le denomina efecto SMSI (por su acrónimo en inglés STRONG METAL SUPPORT INTERACTION, interacción fuerte metal soporte), término introducido por primera vez por Tauster [6] y definido como caída drástica en las propiedades de quimisorción del  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  de los metales nobles del grupo 8, 9 y 10 soportados en  $\text{TiO}_2$ .

### **0,3 ANTECEDENTES HISTORICOS.**

Desde el descubrimiento del fenómeno SMSI una buena cantidad de evidencia experimental se ha acumulado. Los estudios muestran que las propiedades de quimisorción y catalíticas de los metales soportados en  $\text{TiO}_2$  son afectadas por una reducción a alta temperatura. Por ejemplo, se



producen supresiones de la quimisorción de  $H_2$  y  $CO$ , la disminución pronunciada en la reactividad de la hidrogenólisis [7]. Además se ha comprobado que los metales soportados en óxido de titanio son más activos para la hidrogenación específica en dirección  $C=O$  [8]. La mitigación en la hidrogenólisis y en la capacidad de quimisorber se explica por la migración de las especies  $TiO_x$  sobre la superficie del metal causando un bloqueo físico de los clusters [9]. El aumento de la selectividad en posición carbonílica es causado por la formación de sitios especiales en la interfase metal-óxido [10].

El problema que se plantea en esta tesis es la posibilidad de que los catalizadores en estado SMSI activen la hidrogenación selectiva intramolecular en posición carbonílica en lugar de la olefínica. Algunos grupos de investigación han informado acerca de catalizadores capaces de reducir selectivamente ciertos aldehidos conjugados como el crotonaldehido y el cinamaldehido a los correspondientes alcoholes insaturados [11]. Sin embargo, hasta el momento no se ha reportado de la hidrogenación selectiva heterogénea del enlace  $C=O$  a partir de cetonas conjugadas.

#### **0,4 IMPORTANCIA DEL TRABAJO.**

La hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados a alcoholes insaturados es una importante etapa en la preparación de agentes químicos finos útiles en la industria de fármacos, perfumes y de procesamiento de alimentos [12].

Este trabajo se concentra en un estudio detallado de la influencia de las condiciones de reducción a baja y alta temperatura de catalizadores de Ir y Ru soportados en  $TiO_2$  en la hidrogenación selectiva del crotonaldehido usando un microrreactor de pulso conectado en línea a un cromatógrafo de gases. El sustrato orgánico seleccionado, el crotonaldehido, es frecuentemente considerado en la bibliografía como una molécula modelo para la hidrogenación de aldehidos etilénicos  $\alpha$ ,  $\beta$  [11]. En particular, en condiciones heterogéneas la adsorción del isómero trans del crotonaldehido sobre la superficie de catalizadores metálicos no presenta efectos de impedimento estérico que comúnmente se presenta con las cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturadas [2].



El aporte de este trabajo consiste en determinar si realmente las condiciones de reducción a alta temperatura de los catalizadores de Ir y Ru soportados en  $\text{TiO}_2$  conllevan a una hidrogenación preferente del grupo  $\text{C}=\text{O}$  del crotonaldehído y la relación de esta selectividad de los catalizadores metálicos con efectos metal-soporte que se presentan por influencia de la titania [6].

## **0,5 OBJETIVOS DEL TRABAJO DE INVESTIGACION.**

Las interacciones metal-soporte pueden ser inducidas en un sistema particular por diferentes condiciones experimentales así como el tratamiento térmico del soporte [13], naturaleza del soporte [3], temperatura de reducción del catalizador [14]. A priori, no es posible conocer el tipo de influencia del efecto SMSI sobre un sistema catalítico específico. Por esta razón se plantean los siguientes objetivos:

1.- Examinar los catalizadores de Ir y Ru soportados en óxido de titanio después de la reducción a baja y alta temperatura; comparar las propiedades e influencia del soporte  $\text{TiO}_2$  y el régimen térmico de reducción de los catalizadores sobre la actividad y selectividad en la hidrogenación catalítica del crotonaldehído.

2.- Seleccionar el mejor sistema catalítico formado por el metal soportado en  $\text{TiO}_2$  para investigar en forma pormenorizada todos los factores relacionados con sus propiedades catalíticas específicas, que comprenden el estudio de su actividad y selectividad.

3.- Caracterizar los catalizadores por las siguientes técnicas: determinación de la superficie específica por adsorción – desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (BET), quimisorción de  $\text{H}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , análisis termogravimétrico en atmósfera de aire (ATG), reducción a temperatura programada (RTP), oxidación a temperatura programada (OTP), desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada (DTP) y su relación con la actividad y selectividad de los catalizadores.

## **FUNDAMENTO TEORICO.**

## **CAPITULO 1. INTERACCIONES METAL-SOPORTE.**

Los catalizadores soportados poseen dos tipos de componentes, unos activos y otros de carácter inerte, los cuales ayudan a dispersar y sostener físicamente las sustancias participantes directamente en el proceso catalítico. Sin embargo, es posible variar las propiedades catalíticas de un metal soportado modificando la composición del soporte [15,16].

Posteriormente, investigando las interacciones metal-soporte del Pt soportados en  $\text{TiO}_2$ , se descubrió el efecto SMSI [6], que promovía las propiedades catalíticas del metal para algunas reacciones.

En este capítulo, se expondrá brevemente las influencias de las interacciones metal-soporte en la actividad y selectividad del catalizador.

### **1,1 CLASIFICACION DE LAS INTERACCIONES METAL-SOPORTE.**

Para un metal dado, los cambios en la composición del soporte podrían influenciar el tamaño, la morfología de las partículas metálicas soportadas, las propiedades electrónicas superficiales de las partículas y la naturaleza de los sitios presentes en los puntos de contacto entre el metal y el soporte. Los dos últimos efectos pueden ser atribuidos a interacciones metal-soporte mientras que los dos primeros podrían tener relación con otros cambios como la sinterización, dispersión, etc. Por esta razón, la influencia de las interacciones metal-soporte en el tamaño y la morfología de las partículas se considera como efectos no específicos y la relación de estas interacciones con la naturaleza catalítica como efectos específicos [17].

Una forma de diferenciar los efectos específicos de los no específicos sobre la composición del soporte es mediante el concepto de reacciones estructuralmente sensitivas [18]. La sensibilidad estructural de una reacción está determinada por estudios de las variaciones de las velocidades específicas de la reacción con el tamaño de las partículas o dispersión (relación entre concentración de átomos superficiales y la concentración del número total de átomos). En términos cinéticos, si la velocidad de la reacción catalítica por átomo metálico superficial, conocida como actividad por sitio o "turnover number", varía con el cambio del tamaño de partícula, entonces la reacción se define estructuralmente sensitiva. Al contrario, la reacción es

estructuralmente insensitiva cuando la velocidad específica es invariable con el cambio de tamaño de partícula [17].

Para las reacciones estructuralmente sensitivas, en las cuales la forma y tamaño de las partículas representa un factor importante para evaluar la influencia de interacciones metal-soporte, es necesario conocer a priori la dependencia de la actividad y selectividad de la dispersión metálica.

## **1,2 NATURALEZA Y COMPOSICION DE SOPORTES.**

Teóricamente cualquier material puede ser usado como soporte. Sin embargo, en la práctica los óxidos metálicos son los más difundidos debido a su alta estabilidad térmica y química de estos materiales y la simplicidad para prepararlos con una alta área superficial. Por esta razón, se concentrará la atención en la influencia de interacciones metal-soporte en catalizadores soportados en óxidos metálicos.

La superficie de los óxidos metálicos está formada fundamentalmente de átomos de oxígeno, grupos hidroxilos y en menor proporción de átomos metálicos expuestos. Las propiedades químicas de los óxidos metálicos son fuertemente afectadas por la cantidad de localización de carga. Los aniones de oxígeno se comportan como bases de Lewis, los cationes metálicos se comportan como ácidos de Lewis y los grupos hidroxilos actúan como anfóteros. La fuerza y la concentración superficial de los centros ácidos y básicos depende principalmente de la naturaleza del enlace M-O. Los óxidos de naturaleza ácida tienen por lo general un enlace covalente mientras que los óxidos básicos tienen un enlace iónico [19].

El comportamiento de los grupos hidroxilos en la superficie del óxido depende de la composición del óxido y del ambiente químico local. Si se supone la fórmula de un óxido superficial como  $MO_m(OH)_n$  entonces se pueden presentar las siguientes posibilidades:

1.- Si  $m$  crece en valor, luego el enlace O-H en los grupos hidroxilos se debilita y la fuerza del ácido de Brönsted de estos grupos se incrementa.

2.- Si la carga de  $M$  crece, la acidez aumenta mientras que la basicidad de rece por ejemplo  $Mn_2O$  es un óxido ácido pero  $MnO$  es un óxido básico.

Debido a la heterogeneidad espacial de las superficies de los óxidos, la fuerza de los sitios ácidos y básicos en tales superficies es acentuadamente dependiente del ambiente local del sitio y por lo tanto, es posible la coexistencia de zonas ácidas y básicas, como por ejemplo en el caso de la alúmina [20].

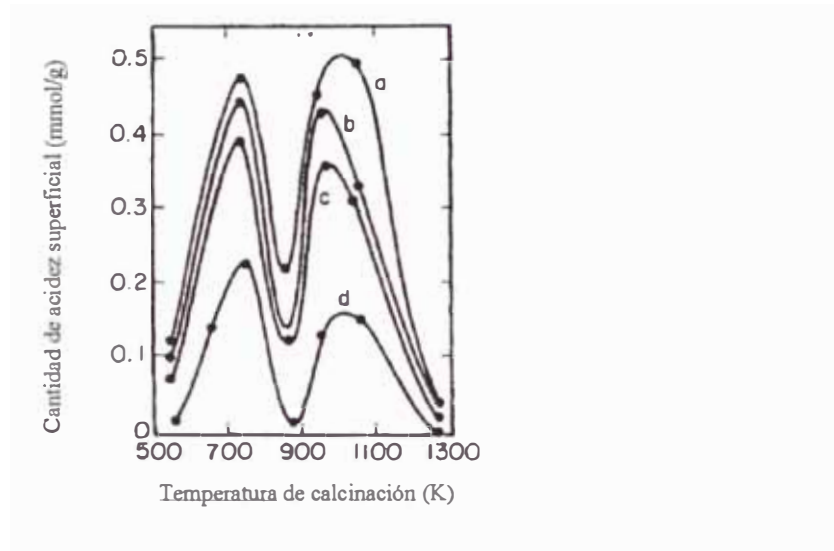
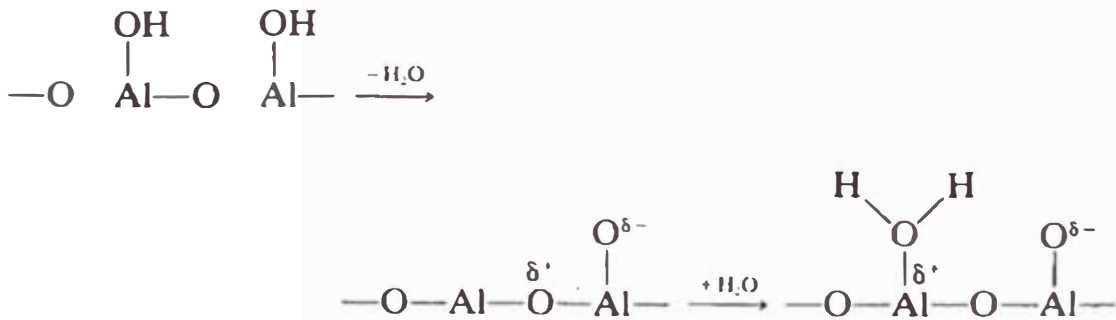


FIG. 1. Dependencia de la cantidad de acidez superficial de alúmina de la temperatura de calcinación para los siguientes valores de  $H_0$ : a,  $H_0 < +3,3$ ; b,  $H_0 < +1,5$ ; c,  $H_0 < -3,0$ ; d,  $H_0 < 5,6$

La fig. 1 muestra que para una temperatura de calcinación menor de 573 K, la fuerza ácida y la concentración de  $Al_2O_3$  son bajas. En tanto que la temperatura crece hasta 773 K, la acidez crece debido a la formación de un número creciente de sitios ácidos de Brönsted a través del siguiente proceso:



Un crecimiento ulterior de la temperatura ocasiona un decaimiento en la concentración de los sitios ácidos de Brönsted como una consecuencia de

la deshidratación. A temperaturas mayores de 873 K, un crecimiento en la acidez es el resultado de una progresiva formación de sitios ácidos de Lewis, producto de la exposición de una creciente proporción de cationes  $\text{Al}^{3+}$ . Finalmente, la disminución en la acidez a temperaturas de calcinación mayores que 1073 K puede ser atribuida al colapso en el área superficial mientras que la alúmina se transforma a su forma  $\eta$  [17].

La fig. 2 muestra la variedad de sitios ácidos y básicos presentes sobre una superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que ha sido tratada térmicamente a 1073 K [21].

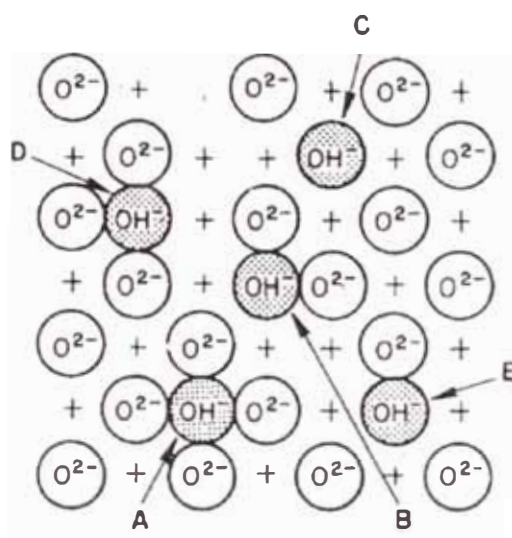


FIG. 2. Esquema de los sitios ácidos y básicos sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las letras A, B, C, D y E designan los diferentes tipos de iones hidroxílicos, el signo + denota a los iones  $\text{Al}^{3+}$

Cinco tipos de sitios hidroxílicos son evidentes, cada uno se diferencia por el número de iones  $\text{O}^{2-}$  vecinos más cercanos (sitios básicos de Lewis). Los sitios tipo A, que son rodeados por 4 iones  $\text{O}^{2-}$  son los más negativos y por lo tanto los más básicos de Brönsted mientras que los sitios tipo C son los más positivos y entonces los más ácidos de Brönsted.

Los expuestos  $\text{Al}^{3+}$  se comportan como ácidos de Lewis.

Por lo expuesto, las propiedades ácido-base de Brönsted y de Lewis de un soporte pueden modificarse variando la temperatura. Además existen otras formas que alteran las propiedades superficiales de los soportes, como por ejemplo, introduciendo un segundo metal dentro del óxido o por



sustitución de los grupos  $\text{OH}^-$  superficiales por grupos más electrofílicos tales como Cl, F, etc. Un ejemplo típico de la influencia de la composición mixta de un óxido en las propiedades ácido-base es la silico-alúmina.

### 1.3 INFLUENCIA DE LAS INTERACCIONES METAL-SOPORTE EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS.

Se pueden encontrar compendios interesantes acerca de la influencia de las interacciones metal-soporte en las propiedades catalíticas [15,16]. En esta sección se expone un pequeño balance de algunas evidencias experimentales de los efectos observados en algunas reacciones.

Una de las primeras reacciones en que se observaron la influencia de las interacciones metal-soporte en las propiedades catalíticas fue la reacción de descomposición del ácido fórmico. En la fig. 3 se muestra la dependencia de la energía de activación para la deshidrogenación del ácido fórmico con la conductividad eléctrica sobre Ni, Co, Ag soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados [22,23].

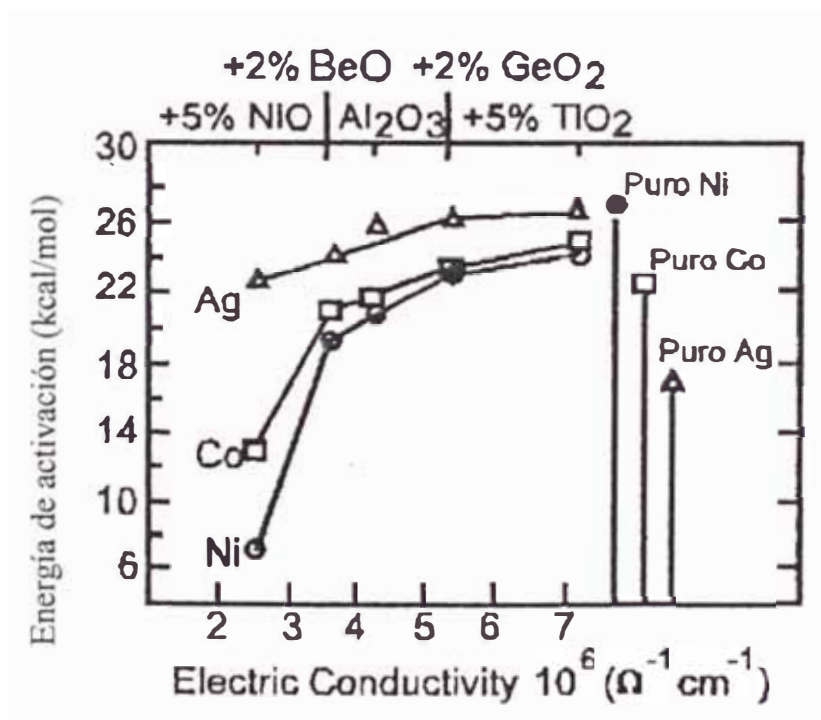


FIG. 3. Dependencia de la energía de activación de la electroconductividad para la descomposición del ácido fórmico sobre Ni, Co y Ag soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados

En este caso, la variación en la energía de activación puede ser atribuida a cambios en la conductividad del soporte provocado por el

agregado de cationes de valencia más baja o alta que el catión que se encuentra en el mismo soporte.

La influencia de la composición del soporte en la selectividad del catalizador para el caso de la deshidrogenación del ciclohexano se ilustra en la tabla 1.

De la tabla 1, se puede apreciar que la selectividad hacia el benceno decrece en el orden  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$ , que corresponde a la disminución del carácter del tipo n de los soportes (ver glosario). Sin embargo, en el caso del  $\text{ZnO}$  cuya concentración electrónica es mayor en orden de magnitud que el  $\text{TiO}_2$ , tanto la hidrogenólisis como la reacción de deshidrogenación es suprimida. Esto indica que en el caso de los catalizadores de Pt, los semiconductores de tipo n más débiles que el  $\text{ZnO}$  son los más activos para la deshidrogenación.

TABLA 1. Deshidrogenación selectiva del ciclohexano sobre Pt a 500 °C

Catalizador	Benceno (%)	Productos no condensados (%)	Ciclohexano (%)
Pt/ZnO	-	-	100
Pt/TiO <sub>2</sub>	76.1	3.2	20.7
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
Ph= 6	63.1	2.5	34.4
Ph = 8	59.8	2.8	37.4
Pt/MgO	32.3	22.0	45.7
Pt/SiO <sub>2</sub>	23.1	20.1	56.8

La influencia de efectos metal-soporte se ha estudiado especialmente en reacciones de hidrogenación CO, por ejemplo [24], y en la reducción del NO que comúnmente se estudia en el diseño de convertidores catalíticos de automóviles [25]. Existe abundante literatura al respecto [17].

#### **1,4 INTERACCIONES FUERTES METAL-SOPORTE (SMSI).**

Unas breves palabras sobre el efecto SMSI. Tal como se mencionó anteriormente el efecto SMSI fue reportado por primera vez por Tauster en el año 1978 [6] para el caso de los metales nobles soportados en  $\text{TiO}_2$ , aunque

posteriormente se han incluido otros soportes fácilmente reducibles como por ejemplo  $\text{CeO}_2$  [26]. El efecto SMSI tiene las siguientes características:

1.- Las magnitudes de la quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  sobre los catalizadores reducidos a alta temperatura (rango de 427 a 527 °C) tienen valores significativamente menores que los correspondientes medidos en condiciones de reducción a baja temperatura (200 °C) [6].

2.- Se manifiestan cambios en las propiedades catalíticas del metal reflejadas en el aumento inusual de la selectividad hacia un producto específico [17].

3.- En muchos casos, el efecto SMSI conlleva a una disminución de la actividad del catalizador. Se ha mostrado, por ejemplo, este fenómeno para el caso de la hidrogenólisis de los alcanos [27,28].

4.- Se ha comprobado que los metales del grupo VIII soportados en óxido de titanio son más activos para la reacción de hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$  [29,30].

Tal como se explicó anteriormente, la disminución en la actividad de la hidrogenólisis y la caída en la habilidad de quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  se ha explicado por la migración de las especies reducidas  $\text{TiO}_x$  (donde  $x < 2$ ) sobre las partículas metálicas que causa un bloqueo de los sitios activos [31]. Sin embargo, este hecho es difícil de reconciliar con el aumento de la actividad de la hidrogenación  $\text{C}=\text{O}$  en la misma superficie. Por esta razón, se ha sugerido que sitios especiales en la interfase metal-óxido son responsables del aumento de esta actividad catalítica [32]. Debido a que la reducción a alta temperatura causa una migración de las especies  $\text{TiO}_x$  sobre la superficie del metal, debería también encaminarse a un aumento en el número de los sitios especiales interfaciales.

Este trabajo pretende demostrar la relación entre las interacciones metal-soporte y la selectividad especial hacia alcohol crotilico de los catalizadores de Ir y Ru soportados sobre  $\text{TiO}_2$  en la hidrogenación catalítica del crotonaldehído. Normalmente, la hidrogenación se realiza preferentemente en posición olefínica por ser la reacción más favorable termodinámicamente [3]. El estudio de las condiciones óptimas de la hidrogenación selectiva del crotonaldehído es el objetivo central de esta

tesis. Los detalles se expondrán y discutirán en la parte experimental a la luz de los datos obtenidos.

## **CAPITULO 2. HIDROGENACION SELECTIVA DE ALDEHIDOS $\alpha$ , $\beta$ INSATURADOS.**

La hidrogenación selectiva del enlace carbonílico de los aldehidos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados constituye un problema clave en la producción de productos químicos específicos en procesos de hidrogenación industrial. Se ha demostrado que la selectividad en dirección de la producción de alcohol insaturado depende de varios factores como por ejemplo de la naturaleza de los catalizadores (comprendiendo la parte metálica, el soporte y condiciones de preparación), del solvente y de la adición de promotores [33]. Ultimamente, se ha prestado mucha atención al uso del rutenio en la hidrogenación preferente del grupo carbonílico [34] debido al menor costo de los precursores metálicos en comparación a los tradicionales. También, se ha considerado la influencia de factores estructurales de los catalizadores en la hidrogenación selectiva de aldehidos insaturados [35].

En este capítulo se estudian brevemente los factores que influyen la hidrogenación selectiva del crotonaldehido que además de las interacciones metal-soporte (tratado en el capítulo anterior) podrían promover la reacción en sentido de la obtención de alcohol alílico.

### **2,1 ROL DE LA NATURALEZA METALICA EN LA HIDROGENACION SELECTIVA.**

Se han usado diversos sistemas catalíticos para la hidrogenación selectiva sobre la base de las interacciones metal-soporte. Se ha mostrado que la hidrogenación preferente del crotonaldehido a alcohol crotilico ocurre por ejemplo con Ir/TiO<sub>2</sub> [36] y Ni/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37].

La experiencia acumulada hasta la actualidad muestra que algunos metales sin ayuda de promotores poseen propiedades específicas para la hidrogenación selectiva en posición C=O. Los más selectivos son el iridio y el osmio. El paladio, rodio y níquel son poco selectivos mientras que el platino, rutenio y cobalto son moderadamente selectivos. Estos datos fueron confirmados para el caso de la hidrogenación del crotonaldehido [38] y del cinnamaldehido [33].

Ultimamente, han aparecido trabajos teóricos sobre la especificidad de la selectividad metálica [39], donde se muestra que la capacidad selectiva

del metal puede describirse en función de las expansiones radiales diferentes de las bandas "d ". Cuanto más expandida es la banda tanto más fuertes son las interacciones repulsivas tetraelectrónicas con el enlace C=C y tanta más baja es la probabilidad de su adsorción. En efecto, el ancho de la banda d aumenta en la serie Pd < Pt < Ir, Os que fundamenta las selectividades experimentales.

La alta selectividad del Ir y del Os soportado en TiO<sub>2</sub> fue mostrado para la hidrogenación del crotonaldehído [36], que se resume en la tabla 2.

TABLA 2. Hidrogenación del crotonaldehído sobre Rh, Ru, Ir y Os soportados en TiO<sub>2</sub>. %C es el porcentaje de conversión. %S (al. but.) y %S (al. crot.) son las hidrogenaciones en posición C=C y C=O respectivamente. LTR y HTR son las reducciones in situ en flujo de H<sub>2</sub> a 200 °C y 450 °C.

Catalizador	Reducción	%C (crot.al)	%S (al. but.)	%S (al. crot.)
Rh/TiO <sub>2</sub>	LTR	100	17	0
	HTR	41	6	1
Ru/TiO <sub>2</sub>	LTR	79	24	<0,5
	HTR	40	15	13
Ir/TiO <sub>2</sub>	LTR	52	18	27
	HTR	25	6	48
Os/TiO <sub>2</sub>	LTR	73	32	15
	HTR	29	8	48

Se puede observar de los datos de la tabla 2 que, tanto el Ir/TiO<sub>2</sub> como el Os/TiO<sub>2</sub> poseen una alta selectividad hacia el alcohol crotilico en concordancia con lo previsto por cálculos teóricos usando métodos cuánticos para evaluar las adsorciones preferentes del crotonaldehído sobre las superficies metálicas [39].

Los metales de transición de la serie 3d sin ayuda de promotores son débilmente selectivos para hidrogenar en posición carbonílica. Por ejemplo, a partir de la hidrogenación del citral sobre Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha obtenido citronellal, el correspondiente aldehído saturado con 99% de selectividad



[40]. Sin embargo, usando  $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$  en la misma reacción, se obtuvo fundamentalmente el alcohol saturado citronellol [41]. En la hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados los catalizadores de Cu son también más selectivos hacia el enlace olefínico que el carbonílico, por ejemplo en la hidrogenación de esteroides sobre catalizadores de Cu soportados [42]. En la hidrogenación de la acroleína en fase gaseosa, se ha observado que, los catalizadores de níquel y cobalto soportados en alúmina poseen una alta selectividad hacia el alcohol alílico. Sin embargo, en esta reacción existen muchos productos secundarios que podrían alterar el grado de selectividad [43].

De acuerdo al trabajo de Sokol'skii [38], el orden descendente de selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados, en el caso de los metales mencionados es el siguiente: Os, Ir, Ru, Co, Rh, Ni. Para un mismo %C en el trabajo [36], el % S (al.crot.) sobre Os es mayor que el del Ir que confirma el trabajo de Sokol'skii.

## **2,2 MECANISMOS DE LA HIDROGENACION CATALITICA.**

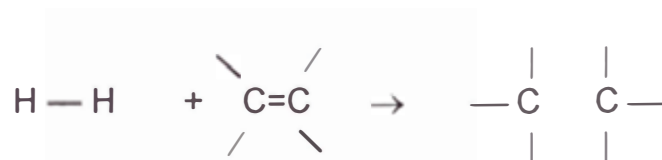
El mecanismo de una reacción catalítica en régimen heterogéneo es complejo debido a que el catalizador no es distribuido uniformemente en el medio en que ocurre la interacción con los reactivos. Si se considera un sistema formado de 2 fases en contacto vapor con sólido (el catalizador en estado sólido), entonces el esquema del ciclo catalítico es el siguiente [44]:

- 1.- Transporte de los reactivos a la superficie del catalizador.
- 2.- Interacción de los reactivos con el catalizador (adsorción).
- 3.- Reacción de las especies adsorbidas para dar los productos.
- 4.- Desorción de los productos de la superficie del catalizador.
- 5.- Transporte de los productos lejos del contacto con el catalizador.

La reacción catalítica ocurre solamente en el paso 3, pero los pasos 2 y 4 son también de naturaleza química, por lo que en el proceso completo se deben considerar las 3 etapas. Los pasos 1 y 5 son puramente físicos y corresponde a procesos de transporte y difusión. Cualquiera de los pasos mencionados puede ser la etapa limitante. Por esta razón, la energía de activación del proceso no corresponde realmente a un paso específico sino a

una energía de activación aparente para la reacción total. Sin embargo, por la magnitud de ésta es posible evaluar la etapa más lenta de la siguiente forma: si es mayor de 40 kJ/mol entonces los procesos químicos son los más lentos (pasos 2, 3 y 4) y si es de magnitud 12 - 15 kJ/mol o menor, los procesos de transporte controlan la reacción catalítica [44].

El objetivo general del catalizador es proporcionar un mecanismo tal que permita romper o debilitar los enlaces para formar otros. Esto es generalmente acompañado con la formación de sustancias intermediarias superficiales, las cuales reaccionan para formar los productos. Un ejemplo simple para ilustrar el mecanismo catalítico es la adición del H<sub>2</sub> a un alqueno para formar alcanos que se representa de la siguiente forma:



La reacción, tal como se observa debe incluir el rompimiento del enlace  $\sigma$  de la molécula H-H y del enlace  $\pi$  de C=C seguido de la formación de 2 enlaces  $\sigma$ , C-H. Este proceso es exotérmico y luego se necesitaría energía para el rompimiento de enlaces. Una forma para promocionar esta ruptura antes de formar los enlaces es usando un catalizador. El mecanismo de la reacción catalítica fue propuesto por Horiuti y Polanyi en 1934 para la hidrogenación de dobles enlaces [45] cuyo esquema se muestra en la fig. 4.

Según la fig. 4, el signo \* indica la adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador. Como se observa en el paso 1 el enlace  $\sigma$  de H-H se rompe y es reemplazado por 2 enlaces, más reactivos M-H. El enlace  $\pi$  del alqueno es debilitado por la adsorción en el paso 2. En el paso 3, un átomo de hidrógeno activado reacciona con una molécula de alqueno adsorbido para producir una molécula en estado "medio hidrogenado", una fase intermediaria, que luego reacciona con otro átomo de hidrógeno activado para formar alcano. Este mecanismo es ampliamente aceptado, pero no describe la naturaleza de las especies adsorbidas y su interacción. La adsorción es la etapa inicial de todo proceso catalítico en régimen

heterogéneo. Por eso, es importante estudiar con mayor detalle la adsorción superficial y sus implicancias.

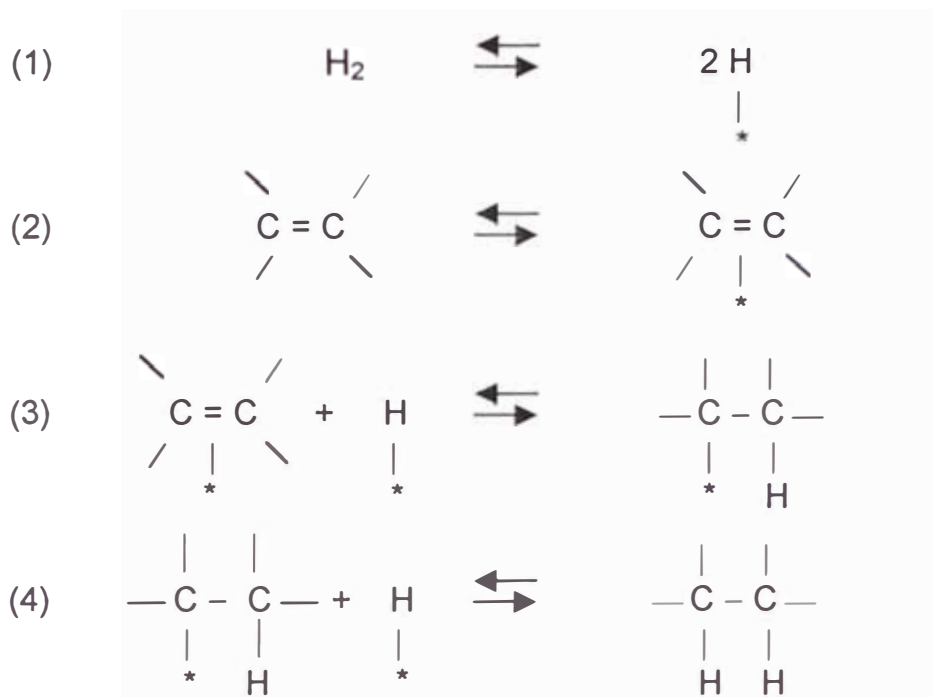


FIG. 4. Mecanismo Horiuti-Polanyi para la hidrogenación de enlaces etilénicos

La adsorción es un fenómeno superficial y energéticamente favorable al formar especies superficiales activas, que son las sustancias participantes en el proceso catalítico. Para ello, la reacción debe tener la energía suficiente para romper los enlaces iniciales (reacción endotérmica). Esta energía puede provenir de la formación exotérmica del enlace. La ruptura del enlace  $\pi$  del alqueno sigue el mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson [46] a través de la formación de un complejo del alqueno con un metal de transición, tal como muestra la fig. 5, a.

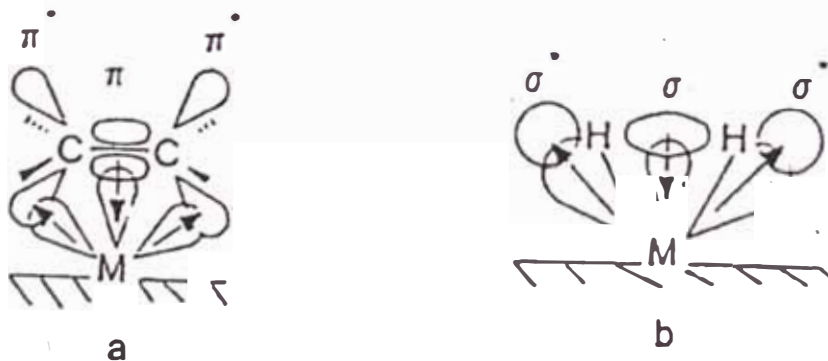


FIG. 5, a y b. Mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson de ruptura  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{H}_2$

Según este modelo, los electrones  $\pi$  del alqueno son donados a un orbital vacío del átomo metálico sobre la superficie del catalizador. Al mismo tiempo ocurre una retrodonación de enlace desde los orbitales d llenos sobre el catalizador, hacia los orbitales  $\pi^*$  del alqueno. Tanto la donación de los electrones de enlace  $\pi$  y el aumento de densidad electrónica de los orbitales antienlace  $\pi^*$  sirven para debilitar el enlace  $\pi$  del alqueno. Análogamente, la adsorción del  $H_2$  ocurre por el mismo mecanismo (fig. 5, b), con la diferencia de que ocurre una donación del electrón de enlace  $\sigma$  a los orbitales vacíos del metal superficial del catalizador y la correspondiente retrodonación de enlace a los orbitales  $\sigma^*$ . Esto produce la ruptura del enlace H-H y la formación de una especie dihidruro sobre la superficie del catalizador. En el caso del  $H_2$ , se dice que la adsorción es disociativa, mientras que la adsorción del alqueno es asociativa ya que el intermediario adsorbido permanece inalterable. Es necesario aclarar que la energía de adsorción debe ser la suficiente para luego conducir las sustancias a la reacción catalítica. Si la energía de adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas puede ser pequeña para sostener la reacción y si es muy grande los intermediarios superficiales no pueden abandonar la superficie y el catalizador se contamina en el transcurso de la reacción. Por ejemplo, la hidrogenación del etileno ocurre en la mayor parte de metales de transición con excepción del Ti, V, Cr, Mo ó W donde la adsorción del sustrato es muy fuerte. En el caso del  $H_2$ , en metales como Mn, Au o Ag la adsorción del hidrógeno es demasiado débil y no puede formarse la especie intermediaria.

La hidrogenación de aldehidos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados ocurre a través de diferentes rutas, que se muestran en la fig. 6 [35].

La adición 1,2 del hidrógeno produce un alcohol insaturado, la adición 3,4 – el aldehido saturado y la adición 1,4 – el enol que isomeriza en aldehido saturado. La subsiguiente hidrogenación del enlace C=C ó C=O conduce al alcohol saturado. Estas direcciones de reacción determinan la quimioselectividad o la selectividad de la transformación [35]. La selectividad se aplica al caso de los compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados debido a que la selectividad depende de la adición del hidrógeno en una posición

definida de un sistema conjugado [35]. Los alcoholes insaturados pueden isomerizar en aldehidos saturados.

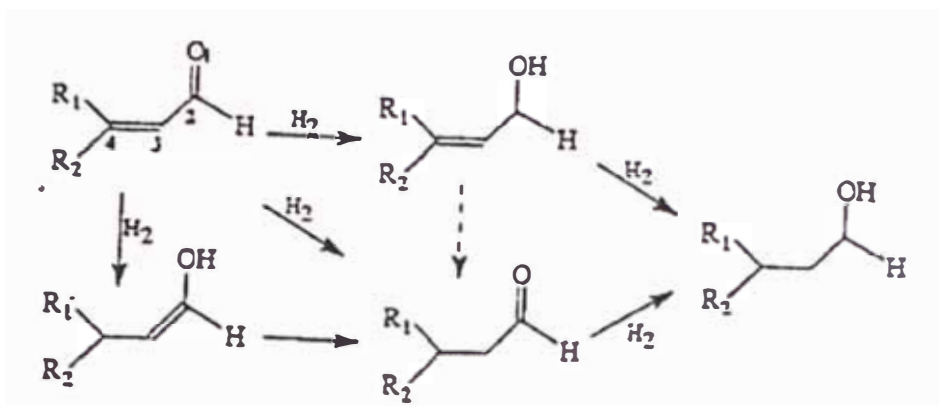


FIG. 6. Mecanismo de la hidrogenación de aldehidos  $\alpha, \beta$  insaturados

El esquema de reacciones de la fig. 6 puede modificarse por reacciones paralelas en el metal o en el soporte. Por ejemplo, en reacciones en fase líquida se ha reportado la formación de hidrocarburos por hidrogenólisis de los enlaces C–O. La formación de productos de hidrogenólisis en la hidrogenación en fase gaseosa de la acroleína se ha publicado en condiciones de baja conversión [47].

El mecanismo aceptado para la hidrogenación de compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$  insaturados sobre metales es a través del mecanismo Horiuti-Polanyi modificado [39], que comprende la formación de los estados adsorbidos  $di-\sigma_{C=O} \eta^2$ ,  $di-\sigma_{C=C} \eta^2$  ó  $di-\pi \eta^2 (\eta^4)$  (ver glosario), tal como se describió en el esquema de la fig. 6. Este mecanismo ha sido confirmado por reacciones de reducción con deuterio [47].

## **PARTE EXPERIMENTAL.**



## **CAPITULO 3. PREPARACION DE CATALIZADORES.**

La parte experimental del trabajo está constituida de tres partes fundamentales:

- 1) Preparación de catalizadores.
- 2) Caracterización de catalizadores.
- 3) Análisis de la actividad y selectividad de catalizadores.

### **3,1 PREPARACION DE CATALIZADORES.**

La preparación de catalizadores constituye el saber-como de todo proceso catalítico, pues gran parte de sus propiedades depende de las condiciones experimentales de su obtención. La síntesis del catalizador representa el secreto del diseño catalítico.

El problema que se plantea en la preparación de catalizadores es encontrar un método que permita dispersar la fase activa metálica con la mayor extensión posible sobre la superficie del soporte para tener mayor cantidad de sitios activos y por lo tanto, una mayor eficiencia del catalizador. Es necesario, además, considerar las características estructurales del soporte para de este modo encontrar la estructura más adecuada de fijación de las partículas metálicas.

La preparación de catalizadores comprende las siguientes etapas:

- 1.- La distribución del precursor (por ejemplo, una sal o un cluster metálico) sobre la superficie del soporte por el método de impregnación o intercambio iónico o coprecipitación, etc.
- 2.- Secado a 110 °C y calcinación del catalizador.
- 3.- Transformación del precursor en fase metálica mediante la reducción in situ en fase gaseosa o líquida.

El método de preparación seleccionado en este trabajo fue el de impregnación a humedad incipiente que es uno de los métodos más utilizados en catálisis heterogénea [48]. La principal desventaja del método consiste en que la carga metálica es limitada por la solubilidad del compuesto precursor, pero puede compensarse con impregnaciones múltiples.

El soporte utilizado en las experiencias fue óxido de titanio (IV), TiO<sub>2</sub>, (DEGUSSA, superficie BET = 50 m<sup>2</sup>/g). Los precursores metálicos fueron los

siguientes: hexacloroiridato de sodio,  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  y dodecacarbonilo de rutenio,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (METALLI PREZIOSI), ambos en estado de pureza.

Las cargas metálicas en porcentaje en peso de los catalizadores fueron:

- 0,5 % Ir/ $\text{TiO}_2$
- 1,0 % Ir/ $\text{TiO}_2$
- 1,5 % Ir/ $\text{TiO}_2$
- 0,5 % Ru/ $\text{TiO}_2$
- 1,0 % Ru/ $\text{TiO}_2$
- 1,5 % Ru/ $\text{TiO}_2$

las que serán denominadas en la parte experimental de la tesis como 0,5%Ir; 1,0%Ir; 1,5%Ir; 0,5%Ru; 1,0%Ru y 1,5%Ru respectivamente.

La expresión usada con el objetivo de calcular el peso de la sal metálica (precursor) para lograr la carga nominal necesaria en el soporte fue la siguiente:

$$W = [\text{PT} \times (\text{CARGA}/100) \times \text{PF}/\text{PM}] \times 1000 \quad (1)$$

Donde:

W = peso de la sal metálica en miligramos.

PT = peso total del catalizador, igual a 3 g en este trabajo.

CARGA = carga metálica en el soporte.

PF = peso fórmula del precursor.

PM = peso del metal en el precursor.

El peso del soporte correspondiente a las cargas metálicas, evaluadas por la expresión (1), se calculó por la siguiente expresión:

$$\text{WS} = [\text{PT} \times (100 - \text{CARGA})]/100 \quad (2)$$

Donde:

WS = peso del soporte en g.

PT = 3 g.

CARGA = carga metálica en % en peso en el soporte.

Los pesos en gramos de las sales metálicas calculados y correspondientes a las cargas metálicas y precursor se exponen en la tabla 3.

**TABLA 3. Peso de los precursores catalíticos en gramos calculados sobre la base de la expresión (1)**

PRECUR. \ C.M.	0,5 %	1,0 %	1,5 %
$\text{Na}_2\text{IrCl}_6$	0,0352	0,0704	0,1056
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,0316	0,0632	0,0949

Donde:

C.M. = carga metálica del Ir ó Ru según sea el caso.

PRECUR. = precursor metálico.

La cantidad pesada de precursor de Ir se disolvió en agua destilada y se impregnó a la cantidad correspondiente de  $\text{TiO}_2$ . En el caso del precursor de Ru, se disolvió la cantidad pesada de sal en n-heptano y se realizaron impregnaciones sucesivas a la cantidad requerida de  $\text{TiO}_2$  hasta acabar totalmente la solución en n-heptano.

### **3,2 ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA CADA CATALIZADOR.**

Las etapas experimentales que se han seguido para cada catalizador fueron:

- 1.- Preparación del catalizador soportado por el método de impregnación a humedad incipiente.
- 2.- Secado del catalizador a 110 °C durante 6 h.
- 3.- Calcinación del catalizador a 350 °C por 3 h.
- 4.- Introducción de una determinada cantidad del catalizador soportado en el microrreactor a pulso, previamente conectado en línea al cromatógrafo de gases. Las cantidades de catalizador introducidas en el reactor se fijaron de tal forma para obtener la mayor selectividad del mismo en la hidrogenación catalítica del crotonaldehído.
- 5.- Definición de los parámetros experimentales del cromatógrafo de gases VARIAN CHROMATOGRAPH SYSTEMS, MODEL 3400 CX.

6.- Reducción del catalizador in situ a baja temperatura, 200 °C durante 14 horas en flujo de H<sub>2</sub> (LTR).

7.- Descenso de la temperatura del microreactor hasta la temperatura de la reacción catalítica, igual a 100 °C y medición de la actividad y selectividad catalíticas por la inyección de un pulso igual a 1,0 µl de crotonaldehído.

8.- Ascenso de la temperatura del microreactor hasta 450 °C. Reducción del catalizador in situ a alta temperatura, 450 °C durante 1 hora en flujo de H<sub>2</sub> (HTR).

9.- Repetición del paso 7.

10.- Descenso de la temperatura del microreactor hasta 25 °C sin apagar el cromatógrafo de gases.

11.- Desalojo del catalizador del microreactor.

Todas estas etapas representaron un protocolo de trabajo. La etapa 3 se realizó para casos específicos pues en la tesis también se analizaron los catalizadores no calcinados. Las etapas 1 – 3 se realizaron una sola vez para cada catalizador, que se conservó en recipientes cerrados protegidos contra la humedad hasta su uso. Las etapas 4 – 5 se hicieron sucesivamente al final del día y la etapa 6, que dura 14 h, se realizó programando el cromatógrafo de gases y la fuente de calor durante la noche. Las etapas 7 – 11 se realizaron durante el día para luego reiniciar el ciclo con la etapa 4 – 5 en el fin de la jornada y así sucesivamente.

### **3,3            CONDICIONES            EXPERIMENTALES            DEL CROMATOGRAFO DE GASES.**

Las condiciones experimentales del cromatógrafo de gases (VARIAN CHROMATOGRAPH SYSTEMS, MODEL 3400 CX) se determinaron por la definición de los parámetros principales del mismo que fueron los siguientes:

- Temperatura de la columna: 120 °C.
- Temperatura del inyector: 150 °C.
- Temperatura del detector FID: 250 °C.
- Temperatura del auxiliar: 63 °C.
- Velocidad de flujo del gas portador a la salida del microreactor: 20 ml/s.

Las condiciones del integrador conectado al cromatógrafo de gases (VARIAN SERIES) fueron:

- CH: A.
- I1: 1.
- BIN: 42.
- PLOT: AUTO.
- CS: 0,5
- ATTEN: 16.
- RUNTIME: 1,44
- LEVEL: 1044.

La columna tipo de relleno se empaquetó con 6,6 % CARBOWAK en CARBOPACK B80/120 de 2 metros con un tubo de acero inoxidable de 2 mm. Luego en el rotavapor se evaporó lentamente el solvente y se agitó durante 30 minutos. Finalmente se colocó el relleno en estufa a 150 °C por 4 horas.

El volumen del pulso introducido al reactor por un inyector montado especialmente en el equipo permaneció constante en todas las experiencias. Su valor fue fijado en 1 µl.

### **3,4 CARACTERISTICAS DEL CROTONALDEHIDO Y SUS PRODUCTOS DE HIDROGENACION.**

El sustrato crotonaldehido y sus productos de hidrogenación, que son butiraldehido, 1-butanol, alcohol crotilico, tuvieron las características mostradas en la tabla 4.

**TABLA 4. Características de fábrica del crotonaldehido, butiraldehido, 1-butanol y alcohol crotilico**

<b>SUSTRATO</b>	<b>CALIDAD, p.e.</b>	<b>MARCA</b>
CROTONALDEHIDO	P.S., 104 °C	MERCK- SCHUCHARDT
BUTIRALDEHIDO	P.S., 75 °C	MERCK- SCHUCHARDT
1-BUTANOL	P.S., 117,7 °C	MERCK
ALCOHO CROTILICO	P.S., 121-122 °C	MERCK- SCHUCHARDT

Donde:

- P.S.= Para síntesis.

- p.e. = Punto de ebullición.

Con las condiciones del cromatógrafo de gases especificadas en el punto 3,3 se han hallado los tiempos de retención para cada sustrato, así como los productos de hidrogenación.

Los sustratos combinados se denominaron mezclas. Las mezclas que se prepararon fueron:

- Mezcla A: crotonaldehido puro.
- Mezcla B: crotonaldehido + butiraldehido.
- Mezcla C: crotonaldehido + butiraldehido + 1-butanol.
- Mezcla D: crotonaldehido + butiraldehido + 1-butanol + alcohol crotilico.

El método general que ha permitido identificar los picos ha sido el inductivo. Se realizó una experiencia de blanco en el microrreactor a pulso con sólo  $TiO_2$  sin catalizador para verificar posible actividad y selectividad del soporte (anexos, tabla 22). Además, en esta misma experiencia se verificaron los tiempos de retención de los sustratos haciendo pasar las mezclas a través del reactor. En el caso de la mezcla A, que es sólo crotonaldehido, se determinó su respectivo tiempo de retención. Luego se inyectó la mezcla B, identificando el tiempo de retención del butiraldehido y así sucesivamente se identificaron los tiempos de retención de los otros sustratos, 1.butanol y alcohol crotilico. Los picos cromatográficos de las mezclas A, B, C y D se exponen en los anexos (pag. 167).

Los tiempos de retención (T.R.) correspondientes a los sustratos se muestran en la tabla 5.

**TABLA 5. Tiempos de retención de los sustratos registrados por el integrador del cromatógrafo de gases**

SUSTRATO	T. R. (minutos)	T. R. RELATIVO AL CROTONALDEHIDO minutos
CROTONALDEHIDO	9,33 ( $t_0$ )	0
BUTIRALDEHIDO	7,65 ( $t_1$ )	1,68 ( $t_1 - t_0$ )
1-BUTANOL	11,09 ( $t_2$ )	1,76 ( $t_2 - t_0$ )
ALCOHOL CROTILICO	12,12 ( $t_3$ )	2,79 ( $t_3 - t_0$ )

Donde:

T. R. = tiempo de retención.

Los tiempos de retención relativos se mencionan porque es posible que los tiempos de retención de los sustratos puros sufran un ligero desplazamiento debido a las condiciones físicas dentro del microrreactor que podrían retener por más tiempo a los componentes. El factor determinante de la interpretación correcta de los picos es su orden de aparición, que permanece invariable y su resolución.

### **3,5 EVALUACION DE LA LINEA DE FONDO, VOLUMEN DE INYECCION DEL PULSO Y DE LAS CANTIDADES DE CATALIZADOR EN EL MICRORREACTOR CON AYUDA DEL EXPERIMENTO DE LA HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 0,5 % Ir/TiO<sub>2</sub> (w = 0,0518 g).**

Para evaluar la línea de fondo y el volumen del pulso de crotonaldehido a través del inyector del microrreactor en línea al cromatógrafo de gases es usual realizar un experimento de prueba. El experimento consistió en la hidrogenación del crotonaldehido sobre 0,0518 g del catalizador 0,5 % Ir reducido previamente a baja temperatura, 200 °C por 1 h. Luego, para observar la línea de fondo de los cromatogramas se hizo pasar pulsos de 1 µl de gas portador (H<sub>2</sub>) a través del reactor. En los anexos (ver pag. 169) se muestra un cuadro típico del fondo de los pulsos. Las condiciones del cromatógrafo fueron determinadas con el fin de aplacar al máximo las señales de fondo. La línea de fondo en todas las experiencias de esta tesis fue en general horizontal con ausencia total de picos. Después de estabilizarse la línea de fondo, se introdujeron 7 pulsos consecutivos de 1 µl de crotonaldehido (los pulsos se realizaron cada 15 minutos) a través del inyector del reactor. El área total de los picos está en unidades de puntos del integrador y refleja el volumen del pulso inyectado. Como se aprecia de la tabla 6, el área total de los picos decrece con el aumento del número de pulso, indicando adsorción parcial del crotonaldehido sobre el catalizador.

Para discutir sobre las cantidades de catalizador a experimentar en este trabajo, es necesario observar si la hidrogenación del crotonaldehido sobre la cantidad analizada de catalizador produce picos simétricos y áreas cuantificables en pulsos consecutivos para considerar la experiencia representativa. Además, en esta tesis fue necesario estudiar la depresión de



la actividad del catalizador con el aumento del número de pulso para obtener una buena selectividad en posición carbonílica. El reactor de pulso permite investigar la desactivación del catalizador en los inicios del proceso químico.

**TABLA 6. Area total de los picos en unidades de puntos del integrador de 1  $\mu$ l de pulso en la hidrogenación del crotonaldehido sobre 0,5 % Ir/TiO<sub>2</sub> (0,0518 g) reducido a 200 °C por 1 h.**

NUMERO DEL PULSO	AREA TOTAL DE LOS PICOS
1	720105
2	700653
3	518213
4	469152
5	683689
6	780712
7	667490

Como se puede observar de la tabla 7, la tendencia de la variación del porcentaje de conversión (%C) del pulso 1 al 3 es disminuir mientras el porcentaje de selectividad (%S) para el mismo rango de pulsos aumenta. Estos cambios son los esperados por datos bibliográficos [36] y, por lo tanto, la cantidad de catalizador es el adecuado para las experiencias. Esta cantidad podría variar dentro de un rango pequeño para obtener los efectos mencionados anteriormente.

En resumen, por los datos del experimento de prueba (tabla 7) de la hidrogenación del crotonaldehido sobre 0,5 % Ir/TiO<sub>2</sub> (0,0518 g) se puede afirmar lo siguiente:

- El tamaño del pulso = 1  $\mu$ l, es el adecuado para las experiencias.
- La temperatura de reacción = 100 °C es la correcta. Los picos son distinguibles y con buena resolución.
- En general, la actividad del catalizador decae con el aumento del número de pulso y al mismo tiempo la selectividad crece.
- La cantidad de catalizador se puede variar para apreciar cambios convenientes en la actividad y la selectividad.

- Los tiempos de retención del crotonaldehido y sus productos de hidrogenación son los previstos en el experimento del blanco.
- El tiempo total de salida de los componentes es de 15 minutos.

Además, el cromatógrafo de gases registra bien los datos.

### **3,6 EXPERIMENTO DE REPRODUCIBILIDAD DE LA HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 0,5 % Ir/TiO<sub>2</sub> (w = 0,0520 g).**

Se realizó una prueba de reproducibilidad del reactor de pulso en línea al cromatógrafo de gases, en las mismas condiciones del experimento de prueba (acápite 3,5). El objetivo fue verificar si los %C (porcentaje de conversión) y %S (porcentaje de selectividad) del catalizador 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub> en la hidrogenación catalítica del crotonaldehido se reproducen al repetir las condiciones de reducción (200 °C por 1 h) y temperatura de la reacción (100 °C). El %C se calculó por la siguiente expresión:

$$\%C = 100 - \%CROT \quad (3)$$

donde: %CROT: porcentaje de crotonaldehido

El %S se evaluó por la siguiente fórmula:

$$\%S = \%ENOL / \%C \quad (4)$$

donde: %ENOL: % de alcohol crofílico

El %S se calcula con relación al alcohol crofílico pues en esta tesis se investiga la hidrogenación preferente en posición C=O del crotonaldehido.

El porcentaje de productos obtenidos de las reacciones paralelas distintas a la hidrogenación del crotonaldehido, por ejemplo hidrogenólisis (ruptura del enlace C-C) se representan por %otros cuya expresión es %OTROS = %C – %al – %enol – %ol, donde %enol = porcentaje de alcohol crofílico, %al = porcentaje de butiraldehido y %ol = porcentaje de 1-butanol.

Los resultados de reproducibilidad se exponen en la tabla 8. Como se observa del primer pulso de la tabla 7, los %C y %S son 20,423% y 11,027%, respectivamente, mientras que en el primer pulso de la tabla 8 son 22,354% y 12,85%. Se puede apreciar que los %C y %S en ambos experimentos coinciden, considerando los márgenes de error comúnmente aceptados. Este experimento prueba que el equipo del reactor de pulso en línea al cromatógrafo reproduce con buena aproximación los datos.

**TABLA 7**

**HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub>**

FECHA : 02.01.99 cond. Del cromatógrafo: VARIAN  
 CATALIZADOR: 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (50 mg, no calcinado) CHROM. SYSTEMS, MODEL 3400 CX  
 PERCURSOR : Na<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> Tcol( C) : 120  
 T(reacción, C) : 100 Tinj ( C) : 150  
 Vpulso(microl) : 1 Tdet (C) : 250

LTR :Tred = 200 C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	20,423	2,252	3,104	1,82	13,247	11,027
2	15,129	2,16	2,621	0,832	9,516	14,277
3	15,469	2,69	2,336	0,644	9,799	17,39
4	15,626	1,781	2,911	0,733	10,201	11,398
5	11,656	1,24	2,389	0,545	7,482	10,638
6	10,318	1,124	2,151	0,416	6,627	10,893
7	11,107	1,559	2,216	0,418	6,914	14,036
8						

HTR :Tred = 450 C por 1 h\*

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1						
2						
3						
4						
5						

\* No se realizó por ser un experimento de prueba, %enol = porcentaje de alcohol crofílico, %al = porcentaje de butiraldehido, %ol = porcentaje de 1-butanol, %otros = %C-%al-%enol-%ol

**TABLA 8**

**HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub>**

FECHA : 03.01.99 cond. Del cromatógrafo: VARIAN  
 CATALIZADOR: 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (50mg, no calcinado) CHROM. SYSTEMS, MODEL 3400 CX  
 PERCURSOR : Na<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> Tcol( C) : 120  
 T(reacción, C) : 100 Tinj ( C) : 150  
 Vpulso(microl) : 1 Tdet (C) : 250

LTR :Tred = 200 C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	22,354	2,873	7,559	7,547	4,375	12,85
2	17,339	1,55	5,936	5,924	3,929	8,94
3	16,068	1,9	5,071	5,296	3,801	11,82
4	13,669	1,942	4,244	3,782	3,701	14,21
5	12,197	1,472	3,978	3,06	3,687	12,07
6	10,277	1,479	3,137	2,11	3,551	14,39
7	10,943	2,122	3,331	1,873	3,617	19,39
8	9,099	1,412	2,785	1,374	3,528	15,52
9	9,335	1,769	2,822	1,302	3,442	18,95
10	9,388	1,338	3,043	1,405	3,602	14,25

HTR :Tred = 450 C por 1 h\*

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1						
2						
3						
4						
5						

\* No se realizó.

## CAPITULO 4. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

La caracterización de catalizadores representa la segunda etapa del presente trabajo. Incluye la determinación de la superficie específica mediante la adsorción – desorción del N<sub>2</sub> a –196 °C, cálculo de la superficie metálica mediante la quimisorción por pulsos de H<sub>2</sub> a 25 °C, análisis termogravimétrico (ATG), reducción a temperatura programada (RTP), oxidación a temperatura programada (OTP), desorción a temperatura programada (DTP) y análisis del %C y %S de los catalizadores. El último análisis se estudiará exclusivamente en el capítulo 5. En las siguientes secciones se expone en detalle cada uno de los métodos mencionados y sus alcances.

### 4,1 DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL MEDIANTE LA ADSORCION DEL N<sub>2</sub> a 196 °C (BET).

La adsorción de un gas sobre la superficie de un catalizador se clasifica en dos tipos: fisisorción o adsorción física y quimisorción o adsorción química. La primera considera interacciones Van der Waals entre el gas adsorbido (adsorbato) y el catalizador (adsorbente). La segunda involucra la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y adsorbente.

En nuestro análisis, por superficie específica se entiende a la superficie como dimensión en m<sup>2</sup> referida a 1 g de masa del catalizador. Se expresa en m<sup>2</sup>/g.

Los métodos experimentales que usan el valor de la monocapa parten de la definición del número de especies adsorbidas que completan una monocapa sobre la superficie, y lo relacionan con el área superficial del catalizador en cuestión mediante el área ocupada por una molécula  $\sigma_m$ . La superficie específica viene dada por:

$$S = n_m^a \cdot N_A \cdot \sigma_m \quad (5)$$

Donde:  $n_m^a$  = número de moléculas en la monocapa adsorbida por gramo de catalizador.

$N_A$  = número de Avogadro.

En el caso de la fisisorción  $\sigma_m$  viene determinada por el área que ocupa la molécula, según su empaquetamiento cristalino mientras que en la quimisorción, por el área superficial que corresponde a cada centro o sitio de

adsorción al que se une la molécula. En esta descripción radica la diferencia conceptual entre la fisisorción y la quimisorción.

Para determinar la superficie específica por fisisorción, es común usar gas nitrógeno en calidad de adsorbato. En la expresión (5),  $\sigma_m$  para el  $N_2$  es igual a  $16,2 \text{ \AA}^2$ , donde  $\text{\AA}$  representa angstroms [49].

La descripción experimental de la determinación de la superficie BET en el equipo MICROMERITICS FLOW PREP 060 es la siguiente. La muestra de catalizador se pesa (100 mg), se desgasifica por 2 h a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , luego de 30 minutos de enfriamiento se pesa de nuevo con el tubo y se coloca en el receptor correspondiente a las muestras, que está en contacto permanente con nitrógeno líquido. Luego se procede a programar el microprocesador del equipo, que se detalla más adelante. Cada 30 minutos se llena el dewar con nitrógeno líquido (refrigerante) para mantener la temperatura a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  en el tubo muestra.

El programa MICROMERITICS GEMINI 2370 trabaja con la isoterma BET linealizada de (6).

$$\frac{P/P^\circ}{(1 - P/P^\circ) \Sigma N_{ads}} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C - 1}{N_m C} (P/P^\circ) \quad (6)$$

Donde:

$P$  = presión de equilibrio.

$P^\circ$  = presión atmosférica.

$\Sigma N_{ads}$  = cantidad total de gas adsorbido.

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

$N_m$  = número de moléculas de la monocapa adsorbida por gramo de catalizador.

El parámetro  $C$  de la isoterma (6) varía con la temperatura a través del término  $\exp[-(E-E_L)/RT]$ , donde  $E-E_L$  corresponde al calor de adsorción de la especie sobre la superficie del catalizador.

Con el programa MICROMERITICS GEMINI 2370 se avanza lentamente hasta llegar a una presión de equilibrio  $P$  y se obtiene un punto

BET y así sucesivamente hasta obtener el total de puntos programados. Con el total de puntos, el programa construye la isoterma de la ecuación (6) y se calcula  $N_m$  y  $\Sigma N_{ads}$ , luego con la expresión (5), el programa calcula el valor de  $S_{BET}$  en  $m^2/g$  de catalizador.

Las condiciones de operación del equipo BET MICROMERITICS FLOW PREP 060 fueron:

- 1.- Desgasificación: 200 °C por 2h
- 2.- Rango de la isoterma:  
    máximo: 0,995  
    mínimo : 0,01
- 3.- Cantidad de puntos: 30
- 4.- Peso empleado: 100 mg
- 5.- Adsorbato:  $N_2$
- 6.- Refrigerante:  $N_2$  (líquido)

El procedimiento experimental seguido para determinar la superficie específica BET en el equipo MICROMERITICS FLOW PREP 060 fue el siguiente:

- 1.- Se pesó aproximadamente 100 mg de muestra.
- 2.- Se completó la tabla de análisis donde se fijan los pesos antes y después de la desgasificación.
- 3.- Se desgasificó la muestra en atmósfera de  $N_2$ .
- 4.- Se enfrió 30 minutos.
- 5.- Se pesó nuevamente y determinó el peso exacto de la muestra. Se anotó dicho peso en la tabla de análisis.
- 6.- Se encendió la bomba de vacío.
- 7.- Se abrió la llave para dar paso de  $N_2$  al equipo.
- 8.- Se programó las condiciones de trabajo (teclas blanca + 2).
- 9.- El programa MICROMERITICS GEMINI 2370 fue el siguiente:  
¿Tipo de selección? Parámetros de análisis E (enter).  
Tiempo de evacuación: 1min. E  
Espacio libre: ninguno E  
Tabla de presión relativa. Reemplazar E  
Primera presión: 0,01 E  
Ultima presión: 0,995 E



Número de puntos: 30 E

Tiempo de equilibrio: 5 E

Tipo de selección save

10.- Se presionó teclas: blanca + 4

Se identificó la muestra con el número de tubo.

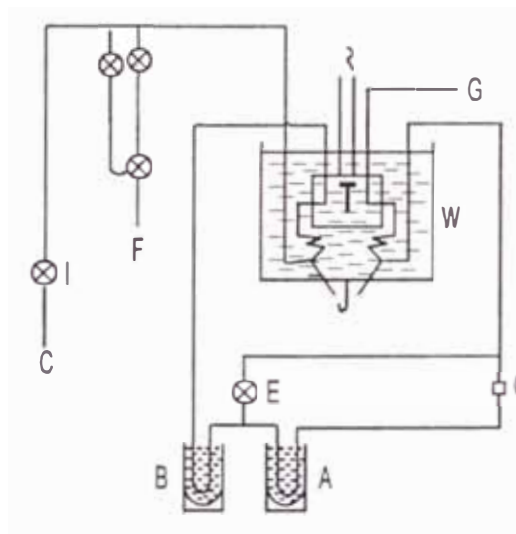
Se escribió el peso de la muestra.

Presión de saturación: 760 E

Velocidad de evacuación: 50 – 100 E

Un esquema aproximado del equipo volumétrico se muestra en la fig.

7.



**FIG. 7. Equipo para la determinación del área superficial por adsorción - desorción del  $N_2$  (BET)**

En la fig. 7 se representa esquemáticamente el aparato de flujo para la adsorción del pulso de nitrógeno a partir del flujo de argón que se ha usado en el presente trabajo. A, es el tubo para la muestra; B, el tubo de conexión (ambos tubos A y B están inmersos en nitrógeno líquido); C, el suministrador de argón; 1, el control de flujo de argón; D, el rotámetro; E, válvula bypass para el rotámetro; F, suministrador de nitrógeno; H y U, volumen para contener la muestra de nitrógeno (este volumen U puede ser variado); G, salida del gas y medición del flujo de precisión; J, generadores



de temperatura; T, sensores de conductividad térmica; R, registrador acoplado a T; W, baño de agua.

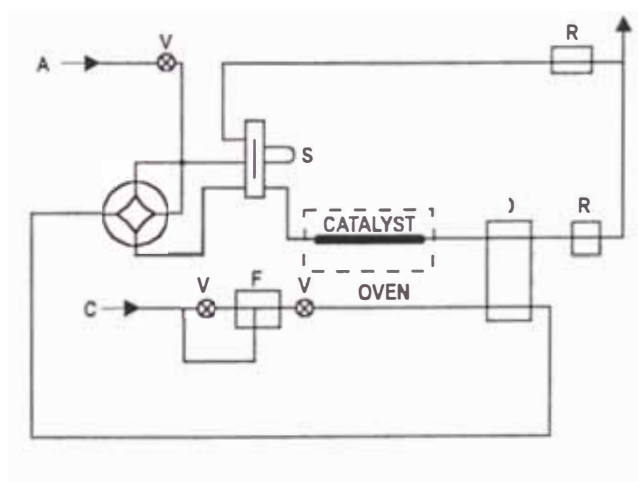
La superficie BET del  $\text{TiO}_2$  puro (DEGUSSA) es de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , que es el dato de fábrica. Los detalles de los informes de cada catalizador para el cálculo de la superficie BET se encuentran en los anexos (pag. 173).

## 4,2 DETERMINACION DE LA SUPERFICIE METALICA POR QUIMISORCION POR PULSOS DE $\text{H}_2$ .

La quimisorción de gases como  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}$  ha sido aplicada para evaluar la superficie metálica de catalizadores soportados [50].

Para las mediciones de quimisorción en régimen de flujo, la técnica se aplica con ayuda de un cromatógrafo de gases. En esta tesis, la quimisorción de  $\text{H}_2$  por pulsos se realizó con ayuda del aparato TPD/TPR 2900 MICROMERITICS que cuenta con un detector por termoconductividad. El método experimental seguido con este instrumento es análogo al del cromatógrafo de gases.

El esquema experimental de la quimisorción del  $\text{H}_2$  por pulsos usada en el presente trabajo se muestra en la fig. 8 [51].



**FIG. 8.** Equipo experimental para la medición de la superficie metálica mediante la quimisorción por pulsos de  $\text{H}_2$

En la fig. 8 se representa en forma esquemática el sistema a flujo para la medición de quimisorción con ayuda del cromatógrafo de gases. A, es la fuente de gas  $\text{H}_2$  a ser quimisorbido. B, es una válvula de 4 conexiones

usada para diferentes corrientes de gas. C, es el gas portador Ar. D, es el detector de termoconductividad. F, es el controlador de flujo. V, es la válvula de aguja. I, es la válvula inyector de la muestra. S, es el bucle de la muestra de gas. R, es el rotámetro. E, es la vía de escape. La posición alternativa de B permite una corriente de hidrógeno sobre el catalizador para una prerreducción. El hidrógeno quimisorbido es removido del catalizador después de la reducción usando una corriente de Ar a una temperatura de 497 °C.

La columna normal en el cromatógrafo de gases es reemplazada por un tubo de longitud corta el cual contiene el catalizador en estudio. El gas por adsorber se introduce como pulso en corriente del gas portador. Como el hidrógeno es el gas que se quimisorbe entonces el argón se usa como gas portador (la diferencia de termoconductividades de los gases es de tal magnitud como para distinguirlos por el detector cromatográfico). Es muy importante trabajar con un gas portador de la más alta pureza para evitar señales erróneas en el detector.

La forma de operación de la quimisorción por pulsos consiste en lo siguiente. Se define un volumen definido de pulso, haciendo pasar hidrógeno a través de un bucle estandarizado. La cantidad de gas en el pulso es medida antes y después del contacto con el catalizador y la cantidad adsorbida se calcula por la diferencia. La cantidad de gas en el pulso es obtenida integrando el área del pico del cromatograma. Luego, se realizan pulsos sucesivos hasta el momento en que no se quimisorba más hidrógeno. La quimisorción por pulsos se aplica en el caso en que ocurra el proceso rápido e irreversiblemente y corresponde a la variante dinámica de la quimisorción. En contraste, la variante estática permite al sistema llegar al equilibrio y la presión final del adsorbato puede llegar a valores más altos que la variante dinámica. En este trabajo se aplicó la forma dinámica de la quimisorción por la facilidad de su operación y obtención de los datos.

Con ayuda de los datos que se extraigan de la quimisorción por pulsos se pueden obtener varias magnitudes superficiales: dispersión metálica, superficie metálica, tamaño de partícula y la relación atómica H/Me conociendo previamente la estequiometría del proceso de quimisorción.

La dispersión metálica se calculó por la siguiente expresión:

$$D = \frac{\# \text{ átomos metálicos superficiales}}{\# \text{ átomos metálicos totales}} \quad (7)$$

$$\text{Luego: } D(\%) = D \times 100 \quad (8)$$

Donde D(%) es el número de átomos metálicos que son accesibles sobre la superficie del soporte por cada 100 átomos de metal.

La superficie metálica se evaluó por la siguiente fórmula:

$$S_{\text{metálica}} = \frac{\sigma \cdot N_A \cdot D \cdot 10^{-20}}{PA} \quad (\text{m}^2/\text{g de metal}) \quad (9)$$

Donde  $\sigma$  es la sección transversal ponderada de la partícula metálica y PA es el peso atómico del metal. Los valores de  $\sigma_{\text{Ir}}$  y  $\sigma_{\text{Ru}}$  usados en este trabajo fueron los siguientes: 7,69 y 6,13 Å<sup>2</sup>/átomo [49].

El tamaño de la partícula metálica se determinó considerando un arreglo cúbico de los átomos (tanto el Ir y Ru cristalizan cúbicamente) y que la partícula es apoyada sobre la superficie del soporte por su base. Según este modelo, la arista  $\phi$  de la partícula se evaluó por la expresión (10).

$$\phi = \frac{5 \cdot 10^6}{S_{\text{metálica}} \cdot \rho} \quad (\text{en nm}) \quad (10)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del metal en g/cm<sup>3</sup>. Para el caso del Ir y Ru son iguales a 22,65 g/cm<sup>3</sup> y 12,45 g/cm<sup>3</sup> respectivamente y la superficie metálica está expresada en m<sup>2</sup> de metal por gramo de metal.

Para el cálculo de la cantidad adsorbida de H<sub>2</sub> por pulsos se evaluó en primer lugar el factor de calibración "k" considerando que el volumen del bucle es 0,05 ml y las áreas de los pulsos inicial y final son A y A<sub>f</sub> respectivamente. El factor k se cuantificó por la expresión siguiente:

$$k = (A/A_f) \cdot 0,05 \quad (11)$$

Las unidades de k son mililitros, pero el volumen adsorbido de H<sub>2</sub> se transformó en litros para el cálculo del número de moles.

El número de moles de H<sub>2</sub> adsorbidos en condiciones normales (T = 298 K y P = 1 at) es:

$$n (\text{H}_2 \text{ ads.}) = V_{\text{ads}} / (0,082 \cdot 298) \quad (12)$$

Donde  $V_{ads}$  es el volumen adsorbido de  $H_2$  en litros.

Como ejemplo se muestra los cálculos efectuados en la quimisorción de  $H_2$  (5%)/Ar sobre 0,5% Ir en condiciones LTR (ver anexos, pag. 90). El área total correspondiente a la adsorción del  $H_2$  es igual 2140000 (en unidades de puntos del integrador). Entonces, la cantidad en ml de  $H_2$  adsorbido es igual a:

$$V_{ads} = [(2140000) / (19040000)] \times 0,05 = 0,005619748 \text{ ml.}$$

En condiciones normales el número de moles de  $H_2$  adsorbidos es de acuerdo a la expresión (11):

$$n (H_2 \text{ ads.}) = [0,005619748 \times 0,001 / (0,082 \cdot 298)] = 2,2997822 \times 10^{-7} \text{ mol de } H_2.$$

La dispersión metálica se puede calcular desarrollando la expresión (7) de la siguiente manera. El número de átomos superficiales se calcula por la siguiente relación:

$$N_A \text{ at } \dots\dots\dots 22414 \text{ ml} \\ \times \dots\dots\dots V_{ads}$$

Considerando una estequiometría de EM átomos de Me por átomo de H, luego el número de átomos superficiales es igual a:

$$X = [(N_A \cdot V_{ads}) / 22414] \text{ EM átomos de Me superficial}$$

Y el número de átomos totales es igual a:

$$Y = W(\text{muestra}) \cdot \text{carga} \cdot N_A / PA(\text{me}) \text{ átomos totales de Me}$$

Donde:  $PA(\text{me})$  es el peso atómico del metal y  $W(\text{muestra})$  es el peso de la muestra de catalizador.

Luego la dispersión es igual a  $X/Y$ , entonces:

$$D = [V_{ads} \cdot PA(\text{me}) \cdot EM] / [W(\text{muestra}) \cdot 22414 \cdot \text{carga}] \quad (13)$$

donde  $V_{ads}$  se calcula en C.N.

En este trabajo se consideró EM igual a 1 tomando en cuenta los datos de bibliografía [36].

En el 0,5% Ir,  $W(\text{muestra})$  es igual a 0,0509 g. La dispersión de acuerdo a (7) es igual a:

$$D = (0,00514853 \times 192,22) / (0,0505 \times 22414 \times 0,005)$$

$$D = 0,174864$$

La superficie metálica se determina por la expresión (9):

$$S_{\text{metálica}} = (7,69 \times 6,023 \times 10^{23} \times 0,174864 \times 10^{-20}) / 192,22$$

$$S_{\text{metálica}} = 42,134 \text{ m}^2 / \text{g de metal}$$

El tamaño  $\phi$  de la partícula metálica se calcula por la expresión (10):

$$\phi = (5 \times 10^6) / (42,13480988 \times 22,65) = 5239,149 \text{ nm.}$$

La quimisorción H/Ir es igual a:

$$H/Ir = (\#\text{átomos Hads} \times 1 \text{ g de catalizador}) / (\#\text{átomos Me totales} \times 1 \text{ g de catalizador}) \quad (14)$$

El número de átomos Hads x 1 g de catalizador es igual a:

$$H \text{ ads} \times 1 \text{ g de catalizador} = 2 \text{ mol (H}_2\text{) ads} \times N_A / W(\text{muestra})$$

El número de átomos totales de metal x 1 g de catalizador es igual a:

$$\#\text{átomos Me totales} \times 1 \text{ g de catalizador} = N_A / PF$$

donde PF es peso fórmula del precursor.

$$\text{Luego } H/Ir = (2 \text{ mol (H}_2\text{) ads} / W(\text{muestra})) / (1/PF) \quad (15)$$

Reemplazando:

$$H/Ir = (2 \times 2,29 \times 10^{-7} \times (1/0,0505)) / (1/450,91754)$$

$$H/Ir = 0,004107.$$

### 4,3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG).

El análisis termogravimétrico consiste en registrar las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura [52]. Entre las diferentes variantes de este método, la más difundida es la termogravimetría dinámica donde se registra de manera continua la masa de una muestra a medida que aumenta la temperatura de forma lineal. La gráfica resultante se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, las posibles especies intermedias y el producto sólido resultante de la termólisis.

El análisis termogravimétrico se caracteriza por la poca reproducibilidad de las curvas obtenidas debido a la existencia de muchos parámetros experimentales que podrían modificar la forma del termograma. Estos parámetros pueden ser de dos tipos: los que dependen del instrumento y los que se relacionan con la muestra. Los primeros son, por ejemplo, la velocidad de calentamiento, la atmósfera del horno, las geometrías del horno y portamuestras [52]. Los segundos pueden ser la naturaleza de la muestra, cantidad, tamaño de partícula, calor de reacción y conductividad térmica.

La termogravimetría tiene aplicaciones relacionadas con la termólisis de sólidos para especificar la temperatura a la que se debe someter una sustancia para obtener el producto deseado. Además, en el caso de especies volátiles, esta técnica permite determinar la temperatura de descomposición, un dato importante para fijar la temperatura de calcinación y preparar las condiciones de reducción del catalizador.

El análisis ATG en este trabajo se realizó en el aparato TGA/DSC STA 625 POLYMER LABORATORIES para un aumento lineal de temperaturas de 50 a 550 °C de 0,010 g de catalizador en aire a 10 °C/min.

#### **4,4 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP).**

La reducción a temperatura programada (RTP) es una de las técnicas que se relaciona con los métodos térmicos de análisis. Los métodos térmicos pueden ser usados con dos objetivos. Por un lado, el perfil térmico de la reacción puede dar información cualitativa para seguir la presencia de un sistema dado (metal, óxido, sitios ácidos, etc.), comparando perfiles de sistemas conocidos y desconocidos. Por otro lado, la interpretación cuantitativa de los perfiles permite evaluar los parámetros termodinámicos y cinéticos de reacción como el calor de reacción o la energía de activación. En general, los métodos térmicos ofrecen una buena descripción de la naturaleza del proceso químico que experimenta el catalizador y constituye una poderosa herramienta de la caracterización química.

La reducción a temperatura programada consiste en la reducción de un sólido por un gas, generalmente hidrógeno, mientras que la temperatura aumenta siguiendo una dependencia lineal en un rango establecido. El efecto se mide evaluando la concentración de gas  $H_2$  en la entrada y salida del reactor donde el gas reacciona con el catalizador y se mide como función de la temperatura de la muestra. Si por ejemplo, el catalizador contiene dos compuestos diferentes con presencia de oxígeno y suponiendo que tienen reactividades diferentes con el hidrógeno entonces, el perfil de reducción a temperatura programada produce dos picos distintos. La posición de los picos refleja las temperaturas de formación de las especies reducidas y la cuantificación de sus áreas permite postular una estequiometría de reducción.



El objetivo de la reducción térmica programada con  $H_2$  es determinar las condiciones óptimas de reducción, luego de calcinar el catalizador. Con ayuda del ATG se determinó las condiciones térmicas de la calcinación y a partir del análisis del RTP se estableció la temperatura de reducción de los catalizadores, para lo cual se introdujo 50 mg de muestra en el reactor del equipo TPD/TPR 2900 MICROMERITICS (el mismo usado para quimisorción) cuyo esquema se muestra en la fig. 15. Se abrió la válvula del balón de  $H_2$  puro con un flujo de 50 ml/min y se conectó con el reactor. Luego se programó el microprocesador del aparato para un aumento lineal de la temperatura desde 30 °C hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto.

En la caracterización RTP se constató las condiciones de reducción de los catalizadores y posibles especies intermedias que se pueden formar durante el proceso de reducción catalítica. Se realizó para cada catalizador la serie experimental RTP(1) – OTP – RTP(2), donde OTP es oxidación a temperatura programada, que se estudiará en el siguiente subtítulo. Esta

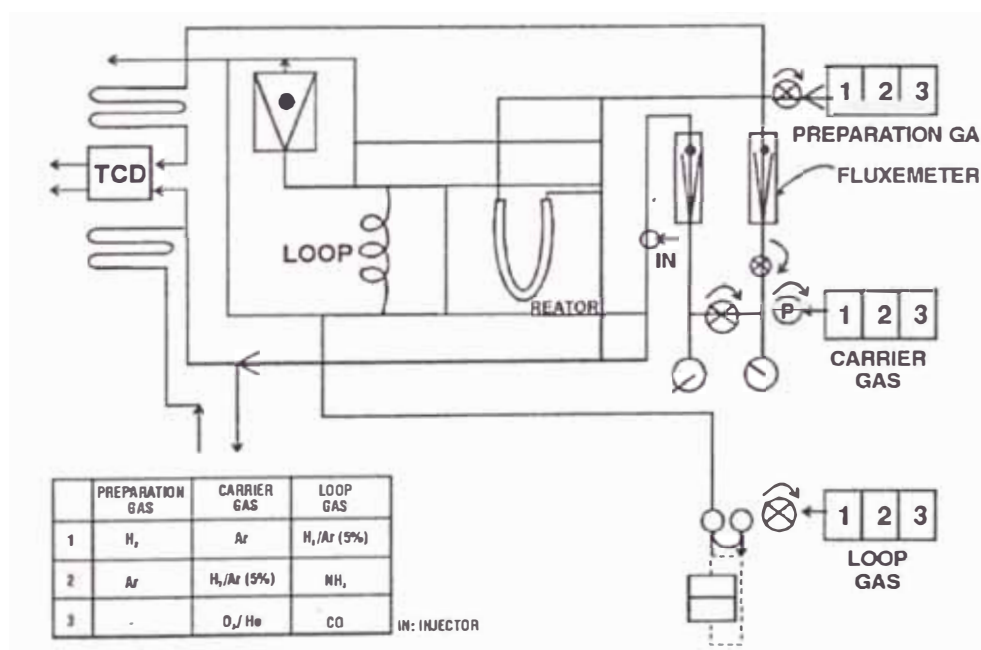


FIG. 15. Esquema del equipo TPD/TPR 2900 Micromeritics para la evaluación de la quimisorción por pulsos de  $H_2$ , RTP, OTP y DTP



serie consiste en la realización sucesiva de RTP(1) seguida de OTP, para comprobar las formas oxidadas de las fracciones reducidas así como para limpiar el catalizador original y luego observar de manera más clara los picos de reducción en el RTP(2). Por esta razón, el RTP (2) se ha considerado como el perfil de reducción de cada catalizador.

#### **4,5 OXIDACION A TEMPERATURA PROGRAMADA (OTP).**

La oxidación a temperatura programada (OTP) es análoga al método por reducción. El equipo experimental es el mismo que el usado para RTP. El O<sub>2</sub> es generalmente aplicado como agente oxidante y es introducido en flujo de gas inerte a través del reactor. La información que se extrae del OTP respecto a las especies oxidables sirve para determinar la temperatura de calcinación del catalizador así como facilitar la evaluación de la temperatura de reducción de la muestra en concordancia con el análisis de los picos RTP.

#### **4,6 DESORCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP).**

La desorción a temperatura programada (DTP) consiste en la adsorción inicial de un gas, NH<sub>3</sub> (base de Lewis) en condiciones normales para luego desorberlo a medida que aumenta la temperatura definiendo de esta forma los sitios ácidos superficiales. El rango de temperaturas empleado en el DTP fue el mismo que para el RTP, de 30 a 600 °C. El equipo experimental del DTP corresponde también a la fig. 15.

La técnica de desorción a temperatura programada permite determinar el número, tipo y fuerza de los sitios activos sobre la superficie del catalizador a partir de la medición de la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido a medida que aumenta la temperatura.

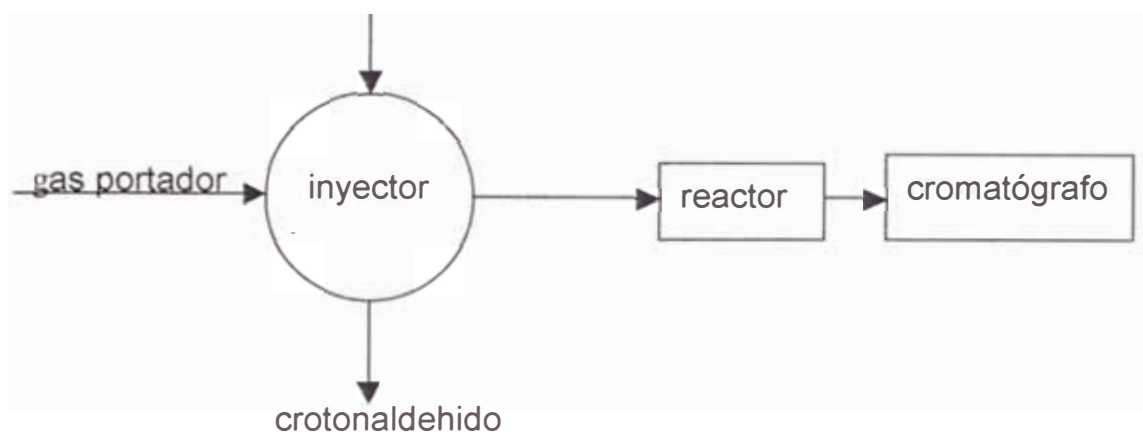
El método específico del DTP aplicado en este trabajo fue el siguiente. Luego de haber realizado la quimisorción del H<sub>2</sub> en condiciones LTR y HTR, se procedió a desgasificar en atmósfera de Ar a la temperatura del reactor de 100 °C por el lapso de 1 hora para purificar la superficie del catalizador. Luego, se bajó la temperatura del reactor hasta 30 °C y se introdujo pulsos de NH<sub>3</sub> hasta obtener picos iguales en el cromatograma, indicando la total adsorción de NH<sub>3</sub>. Después, se aumentó linealmente la

temperatura de 30 hasta 600 °C a 10 °C por minuto y se calculó el área total de desorción de NH<sub>3</sub>.

## CAPITULO 5. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO.

### 5.1 EL REACTOR A PULSO.

El análisis de la actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación del crotonaldehido se realizó en un microrreactor de pulso conectado en línea al cromatógrafo de gases. El diagrama de flujo del equipo experimental se muestra en la fig. 26 [20].



**FIG. 26. Diagrama de flujo del microrreactor a pulso conectado en línea al cromatógrafo de gases**

El mecanismo de trabajo del microrreactor es el siguiente. Una cantidad pequeña del crotonaldehido (1 microlitro) se inyecta en forma de pulso en el cromatógrafo de gases. El gas portador arrastra el pulso continuamente hacia el microrreactor donde se ha depositado el catalizador heterogéneo pulverizado previamente reducido y sostenido en algodón de cuarzo. A la salida del reactor, la mezcla es analizada en la columna cromatográfica para luego pasar por el detector FID (detector de ionización por flama). En este trabajo, el gas portador fue el hidrógeno, usado también como fuente de hidrogenación de la reacción catalítica y como combustible para el detector FID del cromatógrafo.

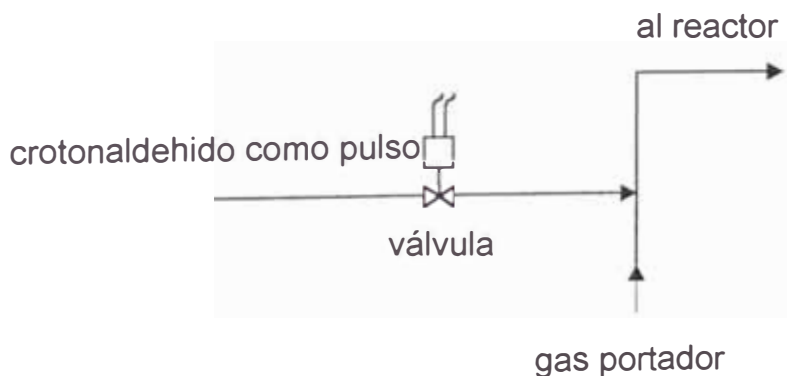
Las aplicaciones de los reactores a pulso no son simplemente de carácter cualitativo. Tal como se demuestra en la presente tesis, se pueden realizar algunas pruebas cuantitativas en el reactor para evaluar la capacidad selectiva de los catalizadores en las etapas iniciales de la

reacción catalítica. En la literatura, se pueden encontrar algunos trabajos concernientes al tema [53].

El esquema del reactor a pulso, considerando los componentes del sistema, es en principio semejante a la forma estándar de los demás reactores de laboratorio. La diferencia sustancial radica en el montaje de un equipo generador de pulsos. La forma más simple de generación de pulsos es la jeringa hipodérmica. Los pulsos de crotonaldehido son inyectados a través de un aditamento, que sirve como inyector conectado a la columna del cromatógrafo de gases. En este caso, es posible introducir pequeñas cantidades de aire que podría interferir con la separación cromatográfica o podría cambiar la superficie del catalizador. Un problema usual que se presenta es la reproducibilidad del volumen del pulso con una jeringa hipodérmica. Un sistema más reproducible incluye la introducción de un bucle con volumen calibrado, del cual el pulso puede ser barrido por el gas portador. En el mercado existen varios modelos con volúmenes estándar que oscilan entre 1 a 10 cm<sup>3</sup>. En la actualidad existen inyectores automáticos que minimizan las posibles desviaciones de volumen en las inyecciones del pulso.

Con la ayuda de una interfase para computadoras y programas especiales para cromatógrafos se puede medir con precisión el volumen del pulso inyectado. Esto es especialmente importante para cálculos semicuantitativos.

Un esquema del flujo del sistema de inyección, usado en esta tesis, es mostrado en la fig. 27.



**FIG. 27. Esquema del sistema de inyección de los pulsos del crotonaldehido al microrreactor**

La principal ventaja del microrreactor a pulso es la simplicidad del sistema. Se emplean pequeñas cantidades de catalizador y de sustrato, así como los experimentos rutinarios son rápidos. La isothermicidad del proceso se asegura por el modo particular de operación del reactor.

La principal desventaja del microrreactor a pulso consiste en que el sistema trabaja en condiciones no estacionarias sobre la superficie del catalizador. Si la reacción produce contaminantes o inhibidores, el efecto no es posible apreciarlo. En muchos casos, la naturaleza y composición de la superficie del catalizador bajo condiciones de flujo estable es determinado por el equilibrio con el flujo de sustancias en el interior del reactor. Los procesos transitorios que ocurren en el reactor a pulso hacen imposible seguir estos efectos superficiales.

## **5.2 TRATAMIENTO DE RESULTADOS.**

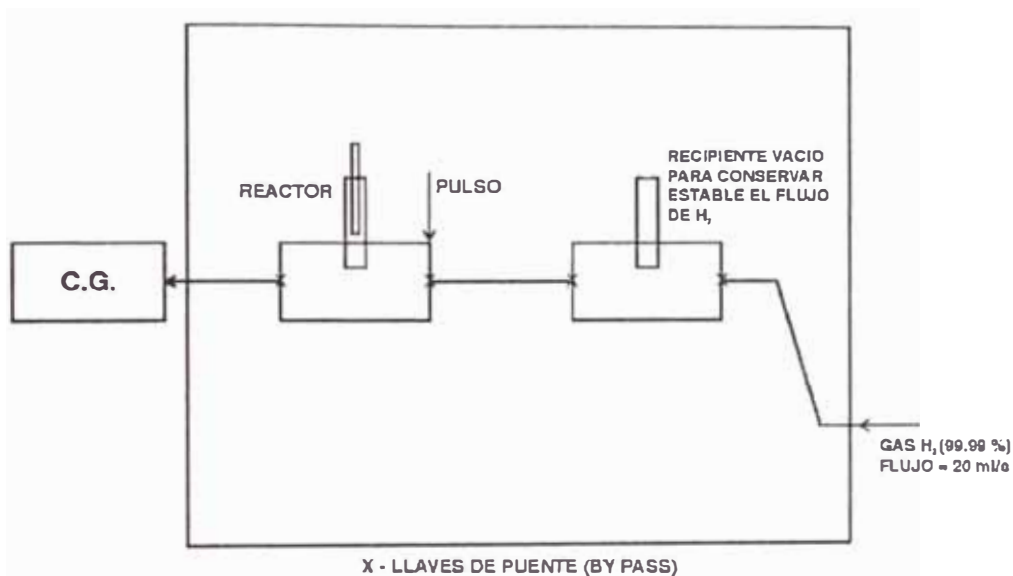
Las condiciones específicas del reactor a pulso deben tener un tratamiento especial en las mediciones. Los parámetros medidos no corresponden a sistemas termodinámicos en equilibrio, por lo tanto los datos tal como se dijo anteriormente, deben ser tratados con cautela. En este trabajo se realizaron series de inyecciones consecutivas que persiguieron el objetivo de seguir la actividad y selectividad de diferentes catalizadores de Ir y Ru. A pesar de que es difícil especificar los efectos en la segunda inyección de cada serie, debido a que el catalizador está contaminado por los productos del primer pulso, el hecho es que todos los catalizadores analizados mostraron una tendencia marcada a la desactivación. En la discusión sobre los efectos metal-soporte, siempre se consideró la condición de tener un catalizador fresco (no usado), por lo que fue posible realizar algunas conclusiones cinéticas del proceso catalítico. En los siguientes acápite, se mostrará en detalle el seguimiento de la actividad y selectividad de los catalizadores de Ir y Ru en la hidrogenación del crotonaldehído.

## **5.3 EQUIPO.**

El cromatógrafo de gases está instalado en conexión con el reactor catalítico a pulso. En la trayectoria del flujo del gas hidrógeno se ha colocado un inyector para la introducción de los pulsos del crotonaldehído. Además en el diseño se ha considerado un recipiente de vidrio vacío para la

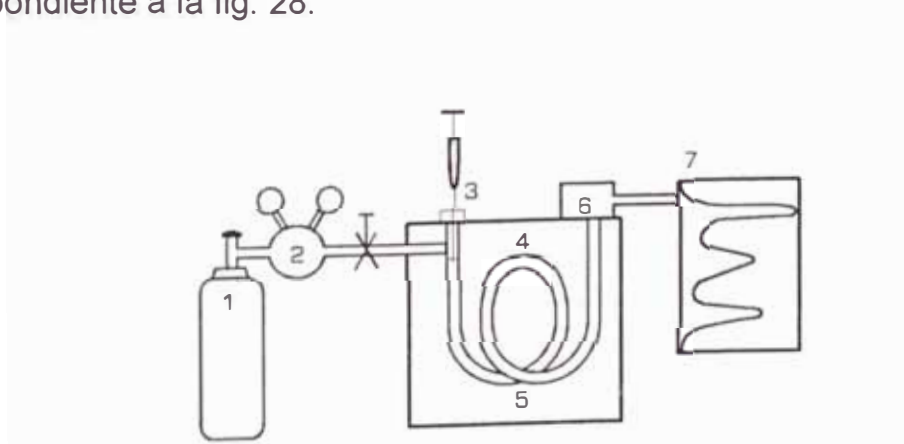
conservación de un flujo constante de gas  $H_2$  y evitar gradientes de concentración en los tubos metálicos conectores con el reactor.

El esquema del microrreactor a pulso conectado al cromatógrafo de gases usado en el seguimiento de las actividades y selectividades de los catalizadores se muestra en la fig. 28.



**FIG. 28.** Esquema del microrreactor a pulso conectado en línea con el cromatógrafo de gases

La fig. 29 muestra el esquema del cromatógrafo de gases correspondiente a la fig. 28.



**FIG. 29.** Esquema del cromatógrafo de gases

Las partes fundamentales son:

- 1.- Cilindro de gas portador H<sub>2</sub>.
- 2.- Control del caudal del gas.
- 3.- Entrada de la muestra.
- 4.- Termostato de la columna.
- 5.- Columna cromatográfica.
- 6.- Detector FID.
- 7.- Registro gráfico del integrador.

El cromatógrafo de gases utilizado en el presente trabajo fue VARIAN CHROMATOGRAPH SYSTEMS MODEL 3400 CX cuyos parámetros experimentales han sido expuestos en el capítulo 3.

En las experiencias de seguimiento de actividad y selectividad de los catalizadores, el número de pulso indicó el momento en el cual se realizó la inyección de 1 µl de crotonaldehído a través del inyector de la fig. 28. Los pulsos se realizaron consecutivamente en el tiempo cada 15 minutos. Es por eso que, los gráficos de los porcentajes de conversión (%C), de selectividad (%S), de aldehído butírico (%AL), de 1-butanol (%OL) y de alcohol crotilico (%enol) en función del número de pulso reflejan las variaciones de las magnitudes a medida que el catalizador se desactiva.



## CAPITULO 6. DISCUSION Y RESULTADOS DE LA TESIS

### 6.1.- ANALISIS DE LOS SEGUIMIENTOS DE %C Y %S DE LOS CATALIZADORES DE Ir Y Ru EN LA HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO.

#### 6.1.1 En los catalizadores de Ir no calcinados.

El precursor de los catalizadores de Ir fue  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ . Por lo tanto, es interesante observar la influencia del ligando cloro del complejo irídico en la actividad (%C) y selectividad (%S) de los catalizadores no calcinados de Ir en la hidrogenación del crotonaldehído a la temperatura de 100 °C. Los resultados de los catalizadores no calcinados 0,5 %; 1,0 % y 1,5 % Ir soportados en  $\text{TiO}_2$  se resumen en las tablas 23, 28 y 30 de la tesis que se presentan a continuación.

**TABLA 23**

HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (50 mg, no calcinado)

LTR :Tred = 200 °C por 14 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	93,476	34,936	0,778	18,925	38,837	37,374
2	94,373	28,13	0,771	48,443	17,029	29,807
3	92,39	26,843	1,071	51,575	12,901	29,054
4	89,572	26,605	1,45	51,589	9,928	29,702
5	86,533	26,562	1,762	50,26	7,949	30,696
6	85,91	26,026	1,838	49,683	8,363	30,294
7	80,267	24,323	2,425	47,377	6,142	30,303
8	65,94	20,891	3,206	37,559	4,284	31,682

HTR :Tred = 450 °C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	95,251	37,498	1,054	27,34	29,359	39,367
2	90,669	26,411	1,354	51,26	11,644	29,129
3	89,404	22,164	1,341	60,858	5,041	24,791
4	81,88	17,371	1,925	59,506	3,078	21,215
5	72,982	18,843	2,916	48,363	2,86	25,819

**TABLA 28**

HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (20 mg, no calcinado)

LTR :Tred = 200 °C por 14 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	98,81	24,457	0,317	66,032	8,004	24,751
2	95,904	37,616	0,977	46,046	11,265	39,222
3	92,252	38,733	1,246	41,729	10,544	41,986
4	87,735	38,344	1,492	37,765	10,134	43,704
5	82,596	34,003	1,861	37,738	8,994	41,168
6	75,257	31,087	2,356	34,445	7,369	41,308
7	70,3	30,505	2,52	30,323	6,952	43,393
8						

HTR :Tred = 450 °C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	97,853	46,341	0,586	41,933	8,993	47,358
2	85,751	30,278	1,462	50,338	3,673	35,309
3	78,839	26,546	1,825	45,142	5,326	33,671
4	38,651	11,392	3,311	21,023	2,925	29,474
5	48,863	20,668	3,59	20,663	3,942	42,298

**TABLA 30**

HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 1,0% Ir/TiO<sub>2</sub> (20 mg, no calcinado)

LTR :Tred = 200 °C por 14 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	95,328	0,094	3,124	0,023	92,087	0,099
2	58,013	0,813	20,322	9,277	27,601	1,401
3	52,985	5,742	23,669	13,573	10,001	10,837
4	41,197	6,083	19,41	10,172	5,532	14,766
5	31,738	5,15	14,934	7,355	4,299	16,227
6	25,926	4,644	12,581	5,616	3,085	17,912
7	24,88	5,289	11,266	5,285	3,04	21,258
8						

HTR :Tred = 450 °C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	95,538	0,658	0,841	1,289	92,75	0,689
2	37,886	0,298	24,273	5,58	7,735	0,786
3	52,258	5,759	29,716	11,04	5,743	11,02
4	41,14	6,694	21,296	9,268	3,882	16,271
5	26,159	6,925	8,381	7,789	3,064	26,473

Los gráficos correspondientes se resumen en las siguientes figuras:

**FIG. 30. DEPENDENCIA DEL %C Y %S DEL NUMERO DE PULSO (TABLA 23)**

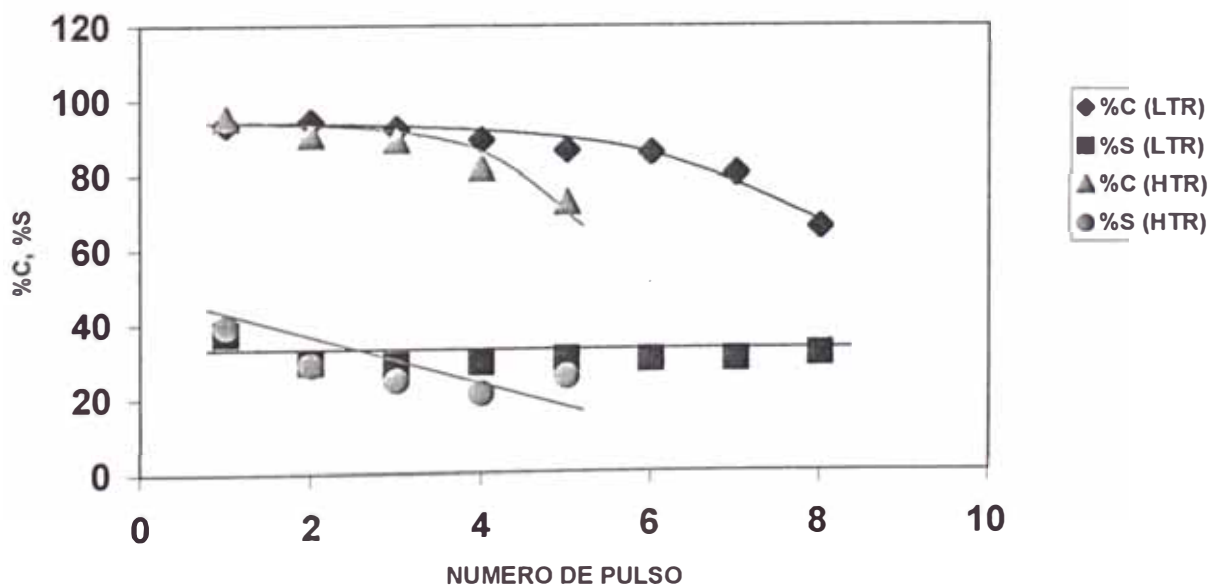


FIG. 31. DEPENDENCIA DEL %ENOL, %AL, %OL DEL NUMERO DE PULSO EN LTR (TABLA 23)

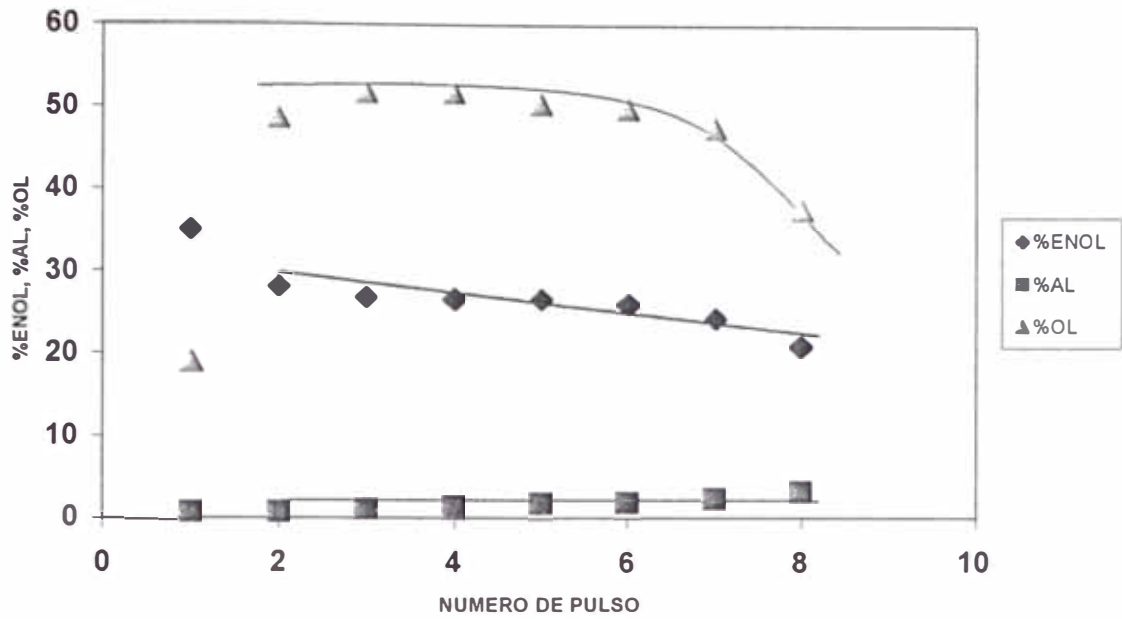


FIG. 32. DEPENDENCIA DEL %ENOL, %AL, %OL DEL NUMERO DE PULSO EN HTR (TABLA 23)

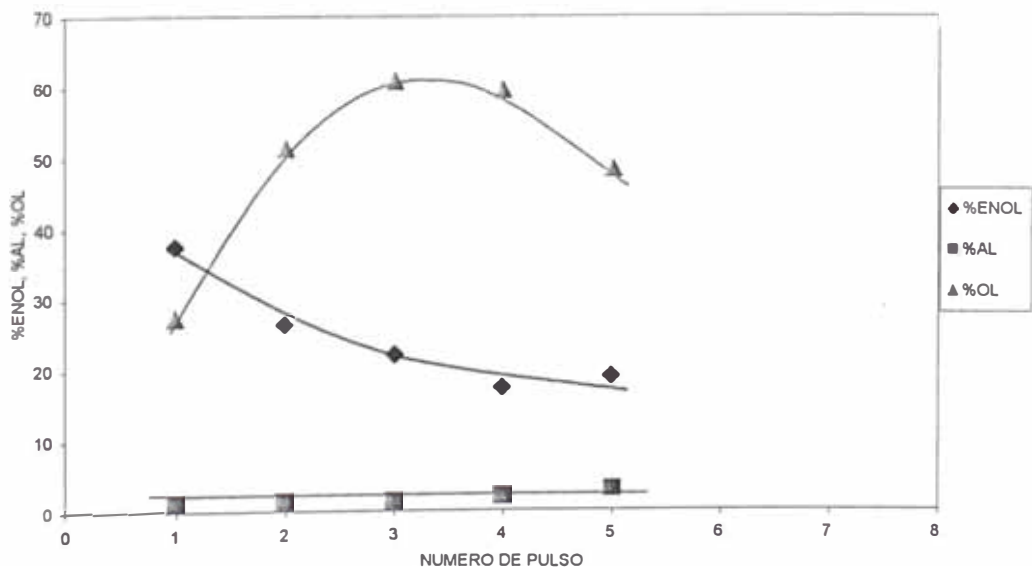


FIG. 39. DEPENDENCIA DEL %C Y %S DEL NUMERO DE PULSO EN LTR Y HTR (TABLA 28)

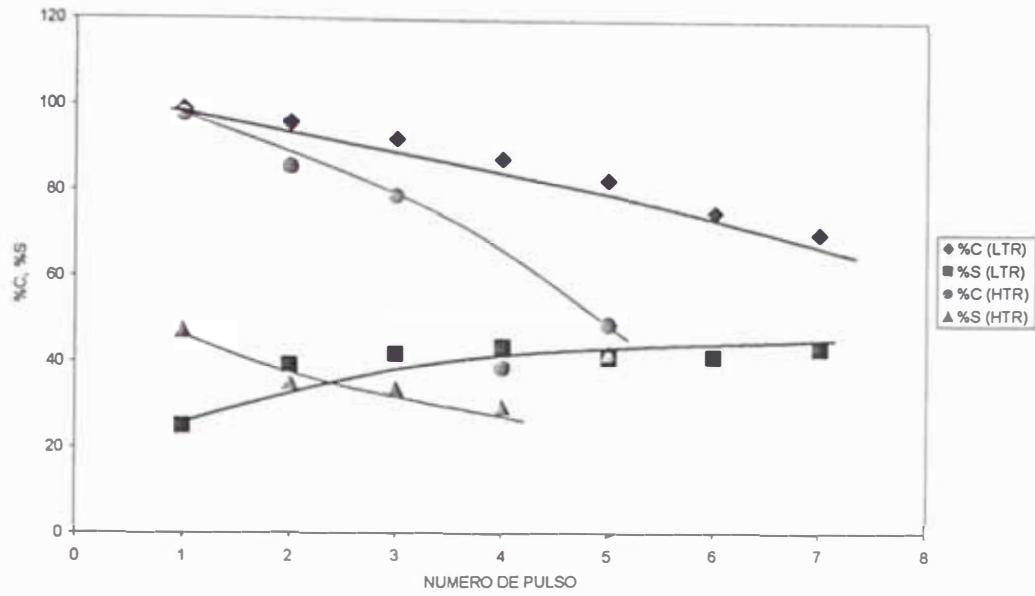


FIG. 40. DEPENDENCIA DEL %ENOL, %AL, %OL DEL NUMERO DE PULSO EN LTR (TABLA 28)

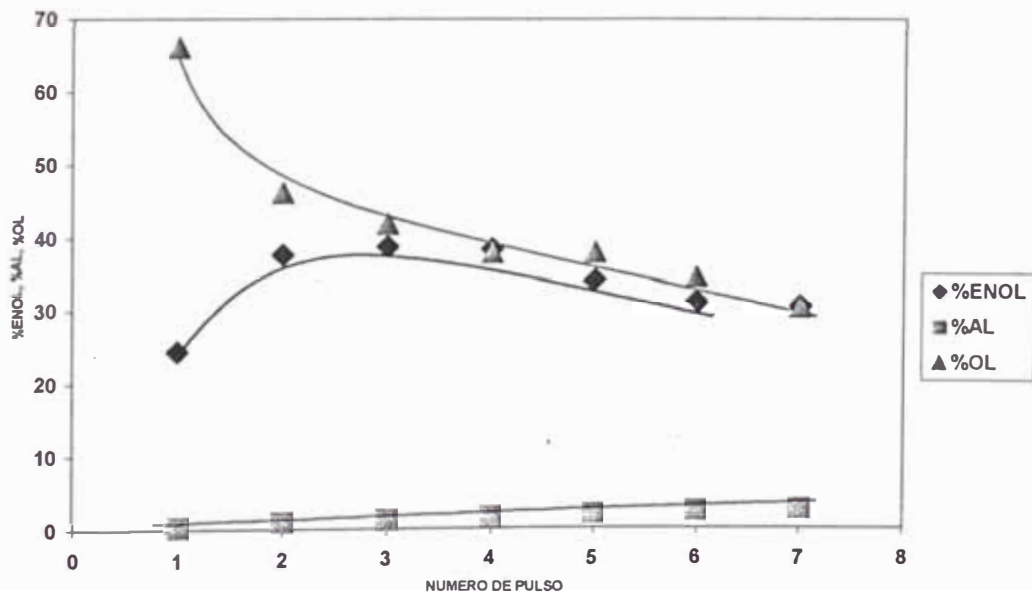


FIG. 41. DEPENDENCIA DEL %ENOL, %AL, %OL DEL NUMERO DE PULSO EN HTR (TABLA 28)

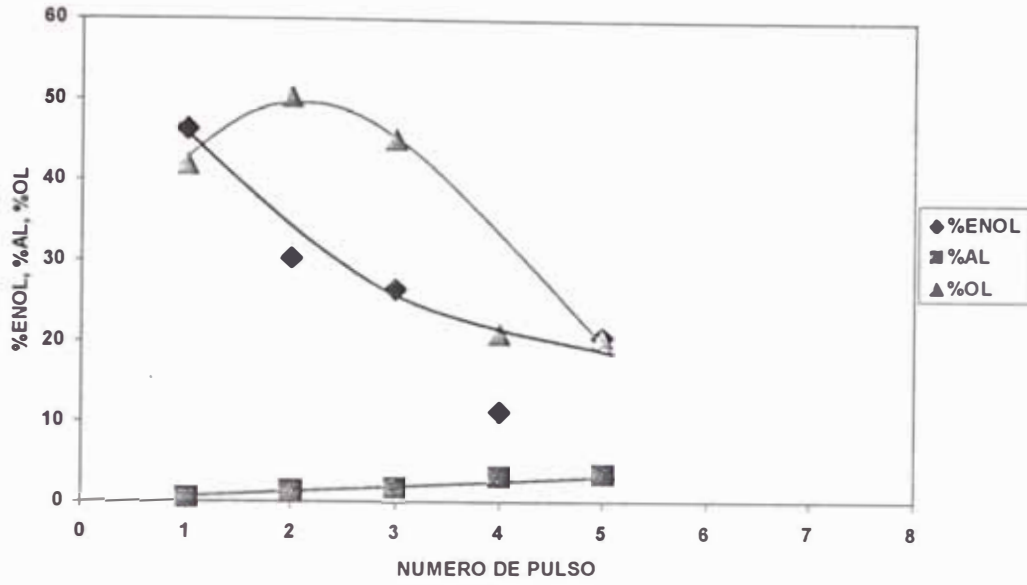


FIG. 42. DEPENDENCIA DEL %C Y %S DEL NUMERO DE PULSO EN LTR Y HTR (TABLA 30)

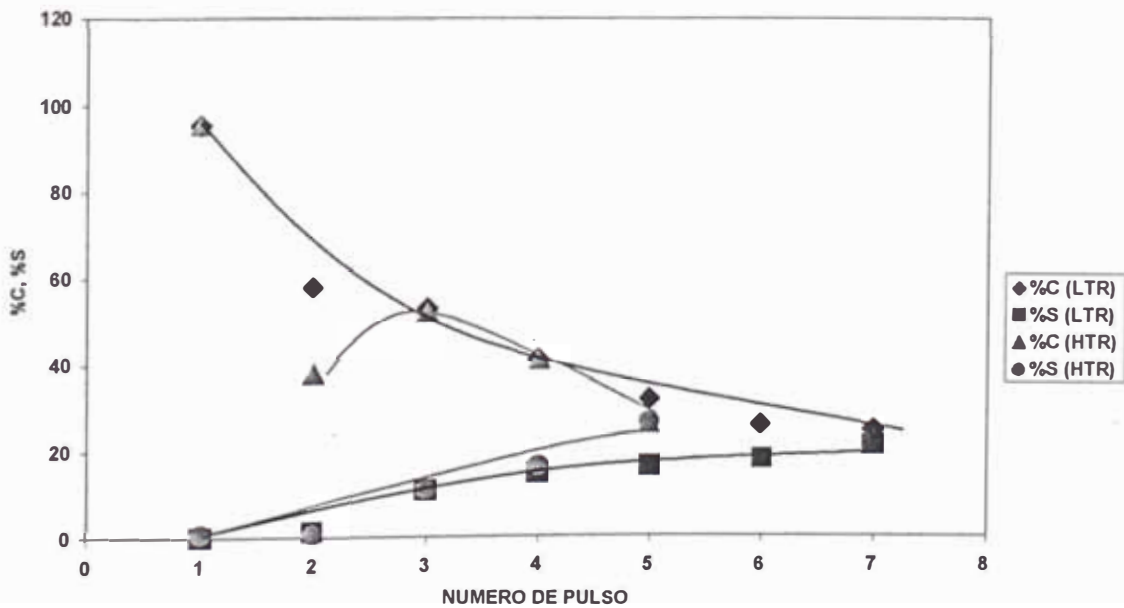


FIG. 110. Dependencia del %enol, %al y %ol en 0,5%, 1,0% y 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (no calcinado) de las condiciones LTR y HTR en el primer pulso

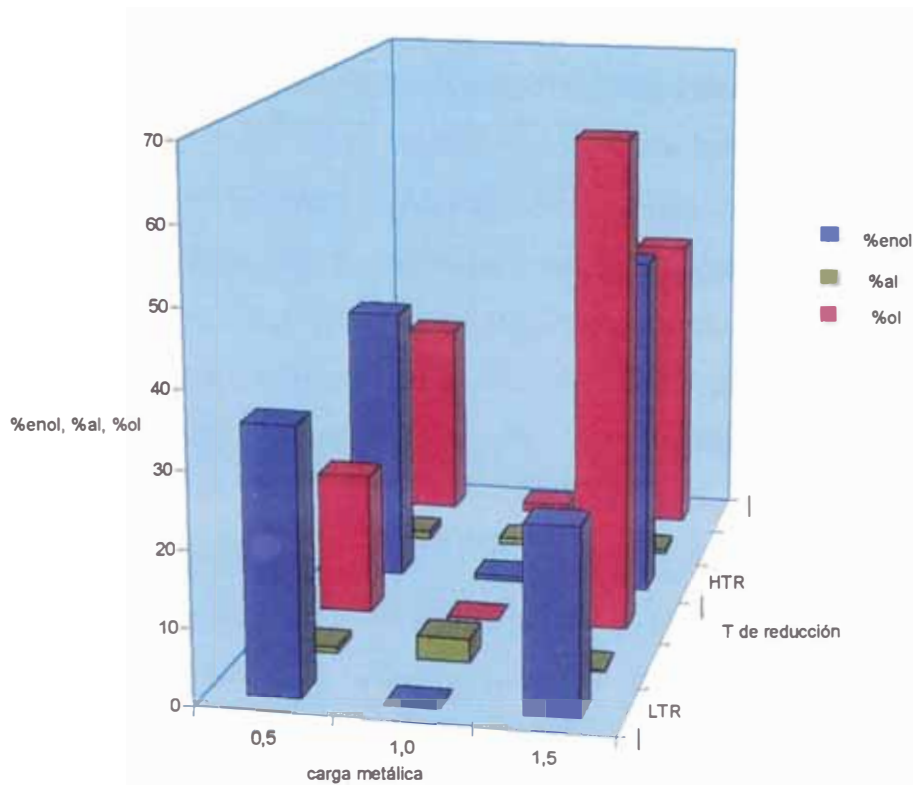
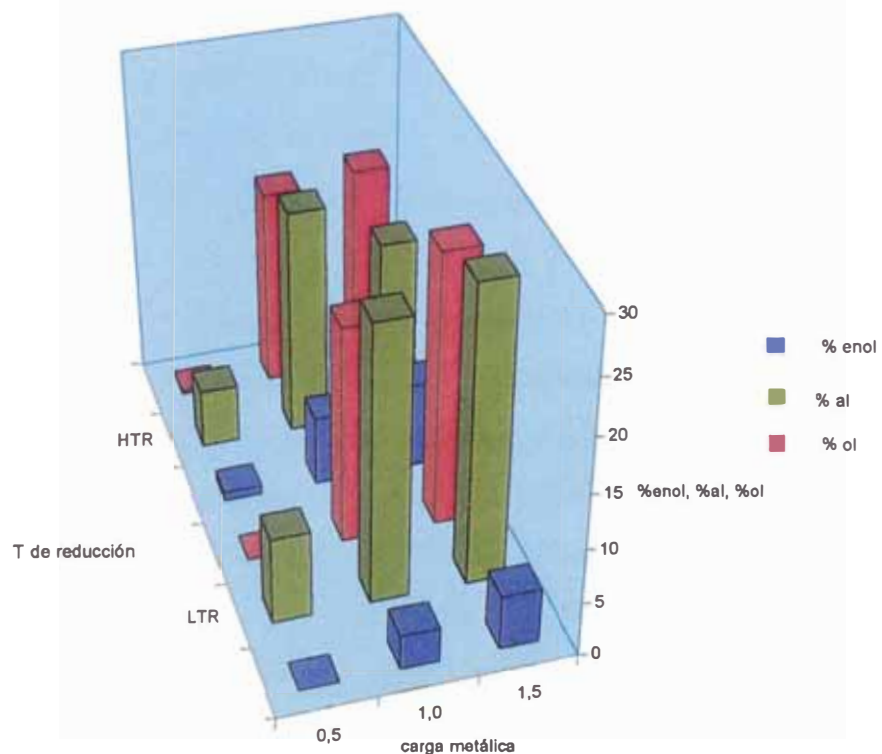


FIG. 111. Dependencia del %enol, %al y %ol en 0,5%, 1,0% y 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (calcinado) de las condiciones LTR y HTR en el primer pulso



Las tablas 24, 25, 26, 31 (ver anexos, pag. 99) muestran también la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir no calcinado aunque los porcentajes de conversión (%C) iniciales son demasiados altos para estudiar los cambios de porcentajes de selectividad (%S) en condiciones de reducción HTR en comparación con los valores en LTR. Las fig. 33 y 45 (ver anexos, pag. 128) correspondientes a las tablas 24 y 31 respectivamente describen un solo comportamiento de los catalizadores con el cambio de la temperatura de su reducción debido a que las curvas del %C y %S en condiciones LTR y HTR prácticamente coinciden.

Las dependencias del %enol, %al y %ol en función de la temperatura de reducción para los catalizadores calcinados y no calcinados de Ir se muestran en las figuras 110 y 111. Comparando las figuras 110 y 111, el %enol en el caso de los catalizadores de Ir no calcinado es mayor que en el calcinado. La hidrogenación del cinamaldehído en posición C=O se incrementa usando Co/SiO<sub>2</sub> bajo la influencia del Cl<sup>-</sup> y se sugiere que efectos electrónicos pueden cambiar la naturaleza de los sitios activos superficiales [58]. Sin embargo, en esta tesis no se observan cambios regulares del %S por influencia del Cl<sup>-</sup> en condiciones HTR en comparación con el tratamiento LTR. Por ejemplo de la tabla 23, comparando HTR con LTR en el primer pulso, el %S aumenta mientras que el %C aumenta y de la tabla 28, el %S aumenta cuando el %C disminuye. De la tabla 30, el %S en LTR y HTR es menor de 1% cuando en el caso del 0,5% y 1,5% Ir no calcinados (tablas 23 y 28) es mayor de 24%. A pesar de los cambios de masa de catalizador en el lecho del reactor (de 50 a 20 mg, tablas 23 y 28) el %C resulta demasiado alto para observar cambios en la selectividad.

Los valores altos de %S en el 0,5 % y 1,5 % Ir no calcinados en condiciones HTR se puede explicar por diversos factores relacionados con la estructura y composición del catalizador cuyo comportamiento es invariable con los cambios de temperatura de su reducción. La reacción de formación del alcohol crotilico es intermediaria en la reducción total del crotonaldehído por lo que es probable una dependencia definida y regular del %S con el %C. Sin embargo, por las fig. 30, 39 y 42 la desactivación de los catalizadores en LTR y HTR no va acompañada de una tendencia determinada con las variaciones del %S tal como es reportada en la



literatura [36] y que se observa en los catalizadores calcinados de Ir. En este último caso la influencia de la temperatura de reducción HTR en la hidrogenación selectiva es notoria aunque los valores de %S son de menor magnitud que los correspondientes a los Ir no calcinados. El aporte de esta tesis se concentra en relacionar los cambios de %S con el aumento de la temperatura de reducción de los catalizadores (en régimen LTR y HTR) y explicar las razones por el cual la reducción HTR conlleva a un aumento de la hidrogenación C=O del crotonaldehido.

### 6.1.2 En los catalizadores de Ir calcinados.

La calcinación de los catalizadores permite la volatilización del cloro del precursor catalítico [36]. La ausencia del Cl<sup>-</sup> en los calcinados puede contribuir a un rearrreglo de los clusters metálicos [35]. Por lo tanto, en este trabajo, el aumento del %S que se observa en los catalizadores calcinados de Ir en régimen HTR (ver tablas 32, 33, 34) no se puede atribuir a la presencia del cloro ligando en los precursores catalíticos.

Las figuras 112 y 113 representan las variaciones tridimensionales del %enol, %al y %ol para los catalizadores 1,0 % y 1,5 % Ir calcinados respectivamente en función del número de pulso y de la temperatura de reducción en condiciones LTR y HTR.

**TABLA 32**

**HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 0,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (20 mg, calcinado)**

LTR :Tred = 200 C por 14 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	84.29	0	7.946	0	76.344	0
2	39.626	5.021	18.671	7.917	8.017	12.671
3	28.226	7.279	8.541	9.029	3.377	25.788
4	19.781	5.314	5.871	5.425	3.171	26.864
5	15.898	5.188	4.027	3.71	2.973	32.633
6	13.084	4.686	3.158	2.263	2.977	35.815
7	12.432	5.642	3.073	2.729	0.988	45.383
8	7.453	3.398	1.614	1.636	0.805	45.592

HTR :Tred = 450 C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1	96.646	0.8	5.371	0.279	90.196	0.828
2	60.864	8.885	18.465	25.874	7.64	14.598
3	46.518	10.936	13.011	18.585	3.986	23.509
4	34.668	7.321	12.119	12.12	3.108	21.117
5	20.477	5.139	5.316	7.274	2.748	25.096
6	16.657	2.49	7.497	0.061	6.609	14.949

**TABLA 33**HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 1,0% Ir/TiO<sub>2</sub> (15 mg, calcinado)

LTR :Tred = 200 C por 14 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1*	99.651	0.081	1.39	0.026	98.154	0.081
2	63.32	3.161	25.459	20.098	14.602	4.992
3	32.954	6.635	13.583	9.265	3.471	20.134
4	33.239	5.595	16.243	7.378	4.023	16.833
5	21.066	5.337	8.775	3.882	3.072	25.335
6	20.16	6.688	6.437	2.952	4.083	33.175
7	17.028	5.758	5.385	1.785	4.1	33.815
8	13.095	4.206	4.082	0.982	3.825	32.119

HTR :Tred = 450 C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1*	99.445	0.435	1.751	0.204	97.055	0.437
2	56.153	6.375	20.872	18.181	10.725	11.353
3	33.719	8.155	10.781	10.738	4.045	24.185
4	20.647	5.358	6.255	5.762	3.272	25.95
5	16.168	4.309	4.748	2.684	4.427	26.651
6	14.035	4.572	4.283	2.215	2.965	32.576
7	16.953	1.24	7.933	1.992	5.788	7.314

\* En el pulso 1 hay adsorción, por eso el alto %C.

**TABLA 34**HIDROGENACION DEL CROTONALDEHIDO SOBRE 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub> (10 mg, calcinado)

LTR :Tred = 200 C por 14 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1*	98.78	0	3.593	0	95.187	0
2	72.063	4.968	27.296	25.197	14.602	6.894
3	48.719	11.128	17.98	14.672	4.939	22.841
4	30.54	9.314	11.469	6.107	3.65	30.498
5	24.532	5.926	11.819	2.957	3.83	24.156
6	20.304	6.254	7.567	1.911	4.572	30.802
7	16.304	4.32	6.417	1.091	4.476	26.496
8	13.599	3.358	5.175	0.704	4.362	24.693

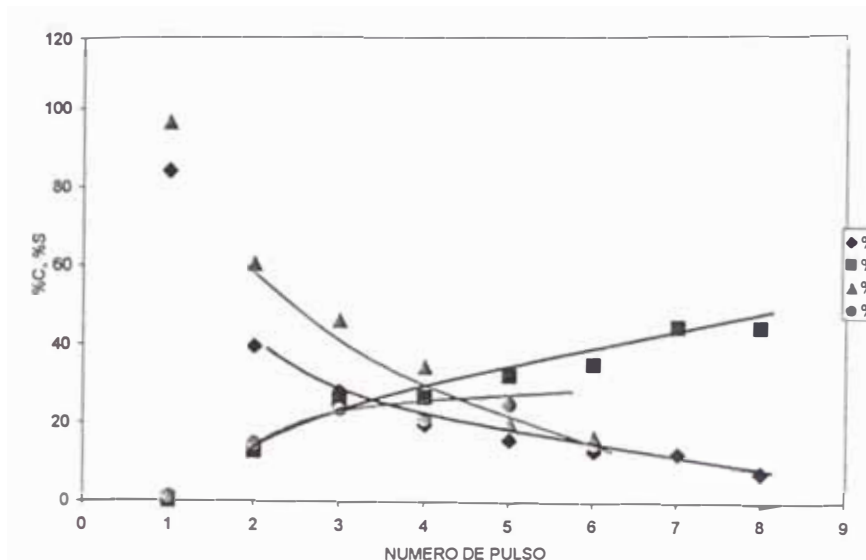
HTR :Tred = 450 C por 1 h

NUMERO DE PULSO	%C	%ENOL	%AL	%OL	%OTROS	%S
1*	98.307	0.402	8.587	0.145	89.173	0.409
2	51.003	7.915	16.545	19.061	7.482	15.519
3	20.468	5.807	5.772	5.516	3.373	28.371
4	13.906	3.68	3.595	2.088	4.543	26.463
5	15.612	4.277	4.433	1.558	5.344	27.395
6	15.608	3.871	4.552	1.321	5.864	24.801

\* En el pulso 1 hay adsorción, por eso el alto %C.

En las figuras 51 y 54 se muestran las dependencias del %C y %S del número de pulso para el 1,0 % y 1,5 % Ir calcinados soportados en TiO<sub>2</sub> correspondientes a las tablas 33 y 34.

FIG. 48. Dependencia del %C y %S del número de pulso del 0,5 % Ir/TiO<sub>2</sub> (calcinado) en condiciones LTR y HTR (Tabla 32)



Como se observa de la fig. 48 correspondiente al 0,5 % Ir/TiO<sub>2</sub> (calcinado, tabla 32) el aumento de la temperatura de reducción HTR no produce cambios del %S en los primeros pulsos y las dependencias del %S en función del número de pulso en régimen LTR y HTR prácticamente coinciden. Entonces la influencia de la temperatura de reducción HTR de este catalizador en la hidrogenación C=O del crotonaldehído no es apreciable. La cantidad de metal superficial es insuficiente para crear sitios activos preferentes para la adsorción  $\sigma_{CO}$  y la temperatura de reducción a 450 °C no crea nuevos centros selectivos.

Los catalizadores 1,0 % y 1,5 % Ir según las fig. 51 y 54 manifiestan un comportamiento completamente diferente. En ambos casos, la reducción HTR ocasiona la duplicación del %S en comparación con LTR. En 1,0 % Ir el aumento es de 4,992 % a 11,353 % y en 1,5 % Ir, de 6,894 % a 15,519 %. En 1,5 % Ir, los valores del %S obtenidos son superiores por el mayor contenido metálico de Ir superficial. Los datos experimentales de esta tesis indican la correlación de la carga metálica con los valores experimentales del %S obtenidos para la hidrogenación del crotonaldehído,

es decir, a una mayor carga metálica mayor selectividad. El crecimiento de los %S en HTR en comparación con LTR aumenta en magnitud en la serie 0,5 % Ir, 1,0 % y 1,5% como se observa en la fig. 111. En contraste, la correlación de la selectividad con la carga metálica no se observa en los catalizadores no calcinados de Ir como se muestra en la fig. 110 a diferencia de la fig. 111.

En resumen, la temperatura de reducción HTR de los catalizadores calcinados 1,0 % y 1,5 % Ir soportados en  $\text{TiO}_2$  influye en la promoción de la selectividad C=O durante la hidrogenación del crotonaldehído, en cambio en el 0,5 % Ir calcinado no se observaron cambios del %S debido al tratamiento HTR (ver tabla 32 y fig. 48).

El óxido de titanio es un óxido reducible y como se indicó en el capítulo 2 del fundamento teórico es susceptible a cambios energéticos con la fase metálica mediante interacciones metal-soporte [6]. Los efectos metal-soporte pueden jugar un rol importante en el comportamiento selectivo de muchos catalizadores [24]. En el caso particular del Ir soportado en  $\text{TiO}_2$  y reducido a 450 °C in situ en flujo de  $\text{H}_2$ , se ha atribuido al efecto SMSI el aumento inusual de la selectividad en la hidrogenación C=O del crotonaldehído [36] usando como precursor catalítico el  $\text{IrCl}_6$ . Por lo tanto, es probable que en nuestro estudio la influencia de los efectos metal-soporte luego de la reducción HTR ocupe un lugar importante en la explicación teórica del incremento de la selectividad C=O. Sin embargo, otras posibles razones del aumento del comportamiento selectivo deben ser eliminadas por ejemplo la influencia del tamaño de partícula, dispersión metálica, efectos estéricos del sustrato [35]. La explicación de la promoción de la selectividad carbonílica en los catalizadores calcinados 1,0 % y 1,5 % Ir reducidos en HTR es uno de los objetivos centrales de esta tesis y se analizará en la sección correspondiente a la caracterización de los catalizadores.

### **6.1.3 En los catalizadores de Ru calcinados y no calcinados.**

Los catalizadores de Ru soportados en  $\text{TiO}_2$  cuyo precursor fue  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , luego del tratamiento HTR, presentaron poca selectividad en la hidrogenación del crotonaldehído (menor de 5%). En las tablas 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 44 y 46 se muestran los datos de las dependencias del %C, %S, %Al, %OL y %ENOL del número de pulso, luego de la reducción



LTR y HTR (ver anexos, pag. 104). Los catalizadores de Ru presentan también una alta actividad catalítica (mayor de 95%), por ejemplo durante la hidrogenación sobre 0,5 % Ru/TiO<sub>2</sub> (tabla 40); 1,0 % Ru/TiO<sub>2</sub> (tablas 37, 39, 44); 1,5 % Ru/TiO<sub>2</sub> (tablas 35, 36, 42). Se han confirmado los datos de actividad obtenidos por el Ru en algunos trabajos [55, 56]. En las figuras 57, 60, 63, 66, 69, 72, 75, 78, 84 y 90 (ver anexos, pag. 140) se han planteado las dependencias del %C y %S en función del número de pulso y se puede inferir que la actividad de los catalizadores de Ru decae lentamente tanto en condiciones LTR y HTR.

El Ru se considera un metal moderadamente selectivo en la hidrogenación del crotonaldehído en posición carbonílica [57] y la selectividad en posición C=O del Ru soportado en TiO<sub>2</sub> se puede aumentar por efecto de interacciones metal-soporte [36]. En este trabajo, la hidrogenación carbonílica del crotonaldehído sobre los catalizadores de Ru reducidos en condiciones HTR fue muy pequeña (< 1 %). Las figuras 58, 59, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 71, 73, 74, 76, 77, 79 y 80 muestran las dependencias del %AL, %OL y %ENOL del número de pulso en la hidrogenación del crotonaldehído sobre 0,5 %; 1,0 % y 1,5 % Ru reducidos en LTR y HTR, y donde se puede comprobar el comportamiento de los catalizadores de Ru durante la desactivación (ver anexos, pag. 141). Otros factores inherentes al sistema catalítico como el tamaño de partícula, modo de preparación, tratamiento térmico del precursor soportado, etc., pueden haber afectado la ausencia de hidrogenación preferente en posición C=O del crotonaldehído en los catalizadores calcinados de Ru soportados en TiO<sub>2</sub> y merita una investigación más acuciosa en trabajos futuros. Por las experiencias realizadas con el Ru en esta tesis, se puede afirmar que la temperatura de reducción HTR no influencia el incremento de la selectividad carbonílica del crotonaldehído.

Las figuras 114 y 115 representan la característica catalítica del Ru no calcinado y calcinado. Como se observa, la hidrogenación del crotonaldehído sobre ambos catalizadores de Ru ocurre preferentemente en posición alílica.

En la fig. 116 se compara la distribución de los productos de la reacción de hidrogenación del crotonaldehído sobre Ru con la del Ir, ambos calcinados. Como se observa, la diferencia en el comportamiento catalítico

de los catalizadores de Ir y Ru calcinados es notoria. El mayor %al se produce en el 1,0 % Ru y de %enol en el 1,5 % Ir.

FIG. 114. Dependencia del %enol, %al y %ol en los catalizadores 0,5 %, 1,0 % y 1,5 % Ru (no calcinado) de la temperatura de reducción LTR y HTR en el primer pulso

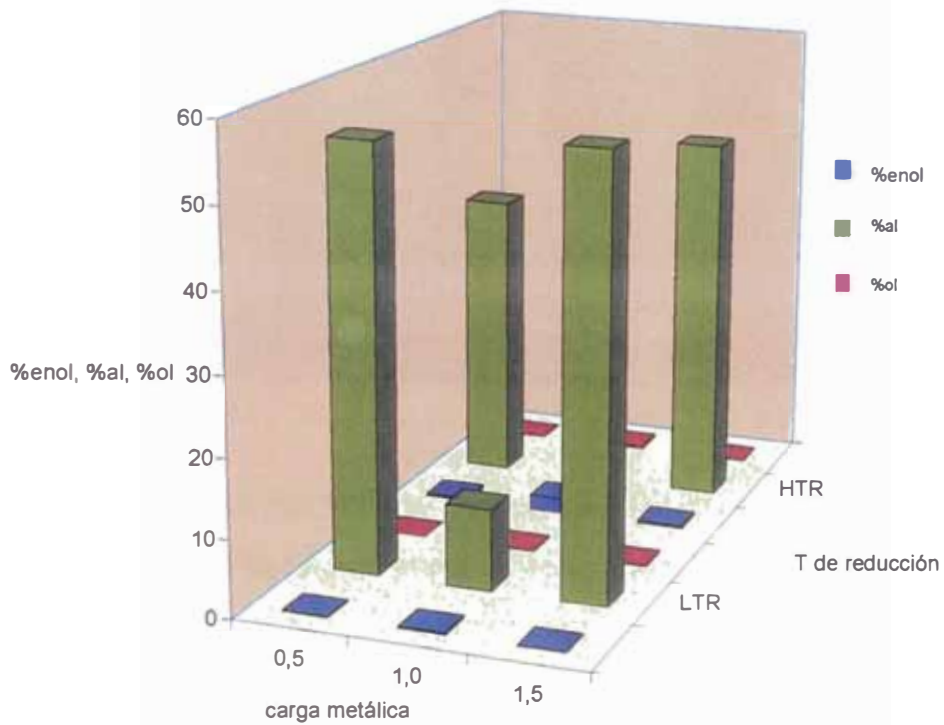


FIG. 115. Dependencia del %enol, %al y %ol en los catalizadores 0,5 %, 1,0 % y 1,5 % Ru (calcinado) de la temperatura de reducción LTR y HTR en el primer pulso

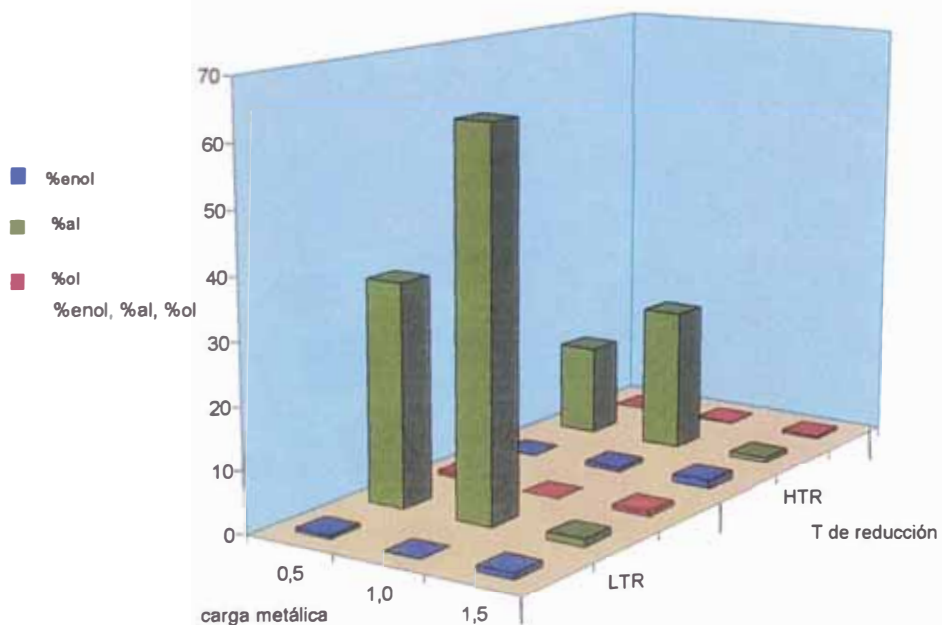


FIG. 116. Gráfico comparativo del %enol, %al y %ol obtenidos en los catalizadores 0,5 %; 1,0 %; 1,5 % Ir y 0,5 %; 1,0 %; 1,5 % Ru (todos calcinados) reducidos en condiciones HTR en el primer pulso

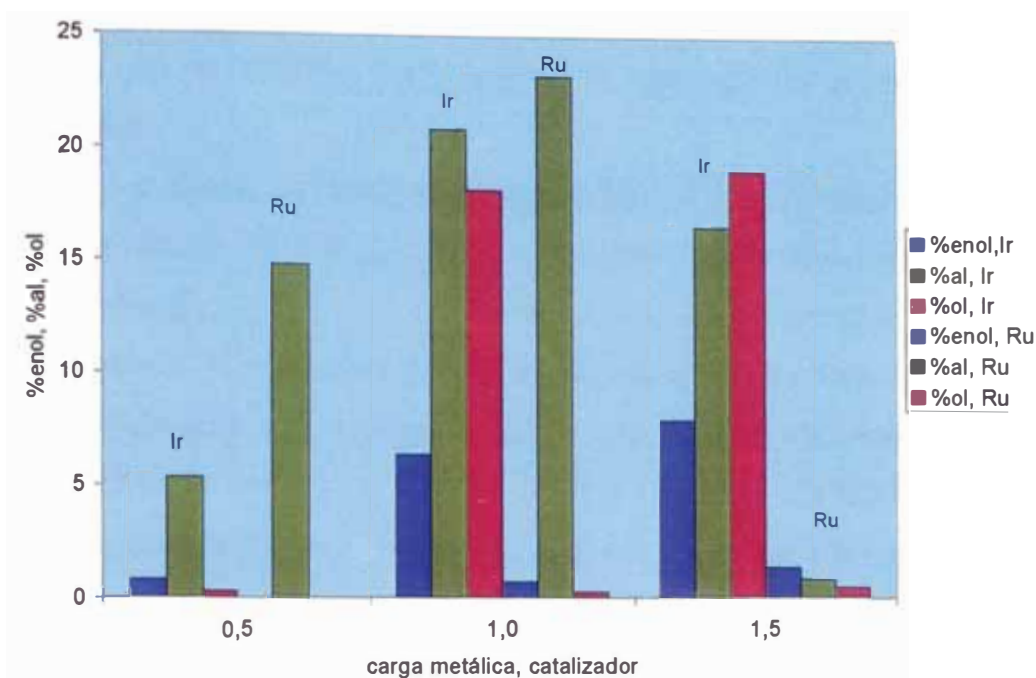
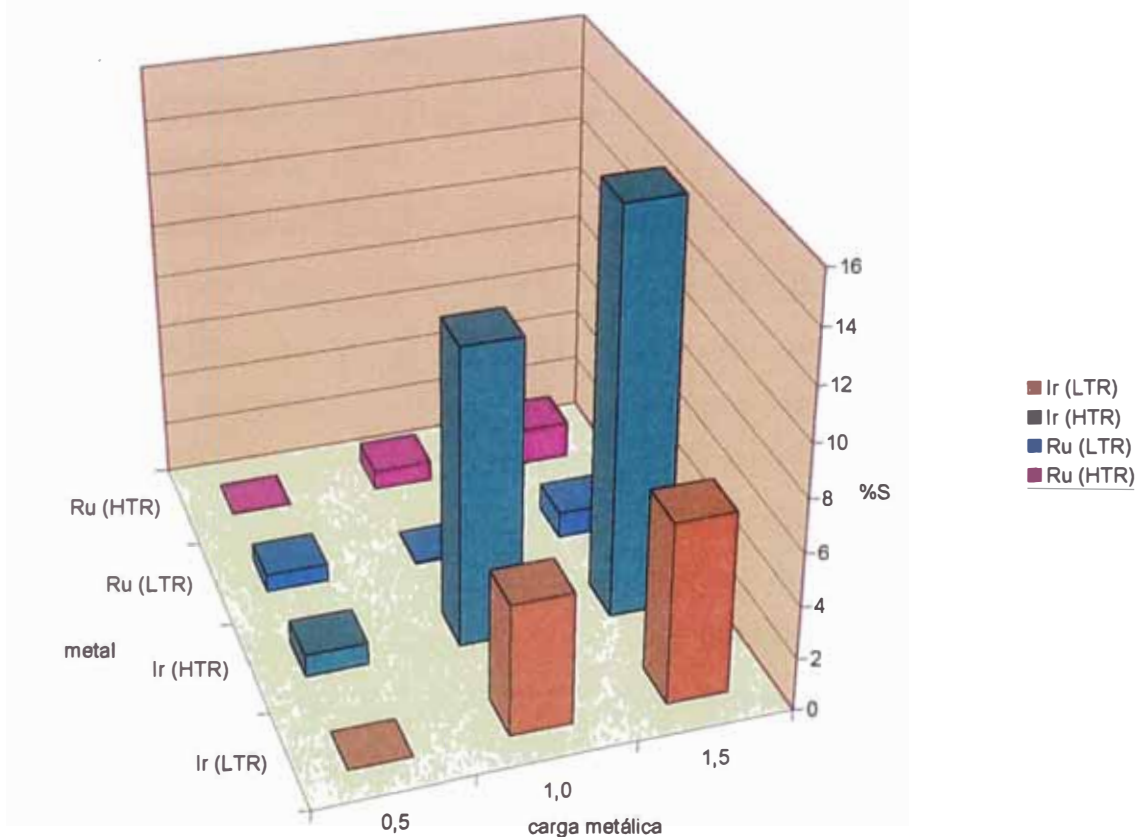


FIG. 117. Dependencia del %S de los catalizadores calcinados de Ir y Ru soportados en TiO<sub>2</sub> de la temperatura de reducción LTR y HTR en el primer pulso





En la fig. 117 se presenta un cuadro comparativo de los %S en los catalizadores de Ir y Ru calcinados luego de la reducción LTR y HTR, donde se resaltan las diferencias del comportamiento selectivo de los metales soportados en TiO<sub>2</sub> en la hidrogenación del crotonaldehído. Los catalizadores de Ir son los más selectivos aumentando en magnitud del 0,5 % al 1,5 % Ir.

Según los datos de tesis los catalizadores de Ru hidrogenan poco en posición C=O. Según la bibliografía es moderadamente selectivo [38] y se sugiere que efectos electrónicos sobre la superficie de los catalizadores de Ru soportados en TiO<sub>2</sub> pueden modificar la naturaleza de los sitios activos superficiales y de este modo incrementar la selectividad carbonílica, que se observó por ejemplo introduciendo iones alcalinos a los catalizadores de Ru en la fase preparativa [59]. Los resultados obtenidos en esta tesis, tanto para los catalizadores de Ir y Ru soportados en TiO<sub>2</sub> están en concordancia con los datos de la literatura.

Resumiendo las secciones 6.1.1, 6.1.2 y 6.1.3, la reducción HTR influencia a los catalizadores 1,0 % y 1,5 % Ir en la hidrogenación preferente del enlace C=O del crotonaldehído y esta dependencia está en concordancia con los datos de literatura [36]. La investigación de las razones por el cual se incrementan las selectividades de los catalizadores 1,0 % y 1,5 % Ir en condiciones HTR en comparación con LTR se estudia en la sección 6,2,1 correspondiente al acápite de la caracterización de los catalizadores.

#### **6.1.4 Discusión de la tabla 47.**

La hidrogenación del crotonaldehído en el primer pulso refleja el proceso limpio sin interferencias de terceras sustancias ajenas al proceso catalítico que se pueden formar por reacciones paralelas a la hidrogenación. Por esta razón, las características selectivas de los metales Ir y Ru se han estudiado con relación al proceso catalítico en el primer pulso.

Los resultados en el primer pulso de la hidrogenación del crotonaldehído a 100 °C sobre catalizadores frescos de Ir y Ru soportados en TiO<sub>2</sub> correspondientes a las secciones anteriores se muestran en la tabla 47. Se desprende claramente que tanto la actividad (%C) como la selectividad (%S) dependen de la naturaleza metálica y del tratamiento de reducción LTR o HTR del catalizador.

Un extracto de la tabla 47 es la tabla 55 que presenta los resultados de mayor relevancia desde el punto de vista de catálisis.

TABLA 55. Extracto de la tabla 47 donde se presentan los resultados de mayor significado desde el punto de vista de catálisis

Exp	% Cat., m en g	Reg. de red.	%C	%Enol	%Al	%Ol	%Otros	%S
1	1,5 Ir,6,5 (no calc.)	LTR*	77,352	16,243	19,342	30,164	11,603	20,999
		HTR*	38,578	8,665	15,334	8,331	6,248	22,46
2	1,0 Ir,20 (no calc.)	LTR*	58,013	0,813	0,02	9,277	47,903	1,4
		HTR*	37,886	0,298	0,011	5,58	31,997	0,786
3	1,0 Ir,15 (calc.)	LTR*	63,32	3,161	25,459	20,098	14,602	4,99
		HTR*	56,153	6,375	20,872	18,181	10,725	11,35
4	1,5 Ir,10 (calc.)	LTR*	72,063	4,968	27,296	25,197	14,602	6,89
		HTR*	51,003	7,915	16,545	19,061	7,482	15,519
5	1,5 Ru,20 (calc.)	LTR	98,608	0,962	1,201	0,807	95,638	0,976
		HTR	95,297	1,341	0,816	0,452	92,688	1,41
6	1,5 Ru,10 (calc.)	LTR	97,655	0,612	26,158	3,056	67,829	0,627
		HTR	93,514	0,891	10,923	0,413	81,287	0,953
7	1,0 Ru,15 (calc.)	LTR	99,618	0	28,998	43,236	27,384	0
		HTR	95,365	0,581	0,731	0,958	93,095	0
8	0,5 Ru,8 (no calc.)	LTR	86,854	0,094	54,736	0	32,024	0,108
		HTR	83,741	0,316	37,7	0,076	45,649	0,377
9	1,5 Ru,5 (no calc.)	LTR	97,988	0,046	56,326	0,07	41,546	0,047
		HTR	93,138	0,272	48,138	0,114	44,614	0,292
10	0,5 Ru,8 (calc.)	LTR	89,274	0,575	36,316	0,739	51,644	0,644
		HTR	73,181	0	14,789	0	58,392	0

\* %C = porcentaje de conversión; %S = porcentaje de selectividad; %Al = porcentaje de butiraldehído; %Ol = porcentaje de alcohol butílico; %Enol = 2 - butenol; % Otros = (%C - %Al - %Ol - %Enol)

## 6.2 ANALISIS DE LA CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas:

1. Determinación de la superficie por adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (BET): Se realizó con el aparato Micromeritics Gemini 2370. Una mezcla de nitrógeno - argón se pasa a través de la muestra y la composición del efluente es monitoreado por un detector de termoconductividad.
2. Determinación de la superficie metálica mediante la quimisorción por pulsos de 5 % H<sub>2</sub>/Ar: Se aplicó con ayuda del aparato TPD/TPR 2900 Micromeritics. Se hizo pasar 0,05 ml de H<sub>2</sub> en flujo de Ar a través del reactor con 50 mg de catalizador a 25 °C. La cantidad total de H<sub>2</sub> adsorbida es calculada por la suma de las diferencias de área de los picos con el del primero.

3. Análisis termogravimétrico (ATG): Se realizó en el aparato TGA/DSC STA 625 Polymer Laboratories para un aumento lineal de temperaturas de 30 °C a 600 °C a 10 °C/min en atmósfera de aire.
4. Reducción a Temperatura Programada (RTP): Se introdujo 50 mg de catalizador en el reactor del mismo instrumento del análisis 2. Se hizo pasar a través del reactor H<sub>2</sub> puro con un flujo de 50 ml/min para un aumento lineal de temperaturas de 30 °C a 600 °C a 10 °C/min.
5. Oxidación a temperatura programada (OTP): Se introdujo O<sub>2</sub> a 50 ml/min a 50 mg de catalizador del reactor del análisis 2, para un aumento lineal de 30 °C a 600 °C a 10 °C/min.
6. Desorción a Temperatura Programada (DTP): Se inyectaron pulsos sucesivos de NH<sub>3</sub> puro a través del reactor con 50 mg de catalizador del análisis 2 hasta obtener áreas iguales de los picos. Después se aumentó la temperatura de 30 °C hasta 600 °C a 10 °C/min y se calculó el área total de desorción de NH<sub>3</sub>.

Los termogramas ATG correspondientes a los catalizadores 0,5 % Ir, 1,0 % Ir, 1,5 % Ir, 0,5 % Ru, 1,0 % Ru y 1,5 % Ru se muestran en las figuras 9, 10, 11, 12, 13 y 14 respectivamente (ver anexos, pag. 119) donde se observa con claridad que los catalizadores son totalmente estables en peso para un aumento lineal de temperaturas de 50 a 550 °C a 10 °C por minuto en aire. Los perfiles ATG de las figuras 10 y 13 correspondientes a 1,0 % Ir y 1,0 % Ru son típicos para las muestras analizadas. En todas las experiencias se conserva la mayor parte de la masa de los catalizadores luego de la calcinación a 350 °C.

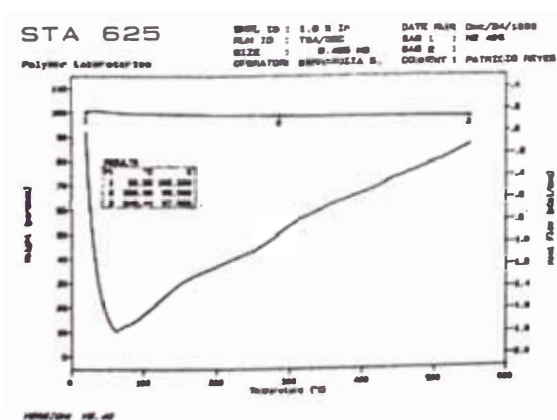


Fig. 10. Termograma ATG del 1,0 % Ir

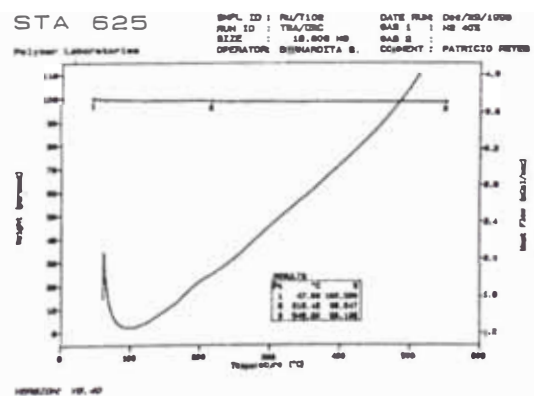


Fig. 13. Termograma ATG del 1,0 % Ru

Una masa definida en el transcurso de los procesos térmicos y catalíticos permite la reproducibilidad de los resultados experimentales.

### 6.2.1 EXPLICACION DE LA PROMOCION DE LA SELECTIVIDAD C=O EN HTR

La quimisorción por pulsos de H<sub>2</sub> (5 %) /Ar, expresada por el número de átomos de hidrógeno por gramo de catalizador correspondiente al número de átomos de metal por gramo de catalizador (representados por H/Ir, H/Ru y referidos al Ir y Ru respectivamente), en condiciones LTR y HTR se ha evaluado para todos los catalizadores. Los resultados se muestran en las tablas 10, 11, 12, 13, 14 y 15 correspondientes a 0,5 % Ir; 1,0% Ir; 1,5% Ir, 0,5% Ru; 1,0% Ru y 1,5% Ru (ver anexos, pag. 90). En estas tablas se muestran con detalle los valores del tamaño de las partículas metálicas, superficie metálica, dispersión, H/Ir y H/Ru además del área de los picos de los pulsos de H<sub>2</sub> introducidos al reactor para cada experimento de quimisorción para la comprobación de los cálculos.

Los valores de H/Ir y H/Ru de los catalizadores se presentan en la tabla 56 (pag. 72). Tal como se observa en la tabla 56, los valores de H/Ir en condiciones HTR son menores en comparación con LTR. Para 0,5 % Ir y 1,5 % Ir, la quimisorción disminuye en un orden de magnitud y tiene relación con la existencia de un tipo de bloqueo superficial de las partículas metálicas por los óxidos TiO<sub>x</sub> (x < 2) inducida por HTR y que produce nuevos sitios selectivos en la interfase metal-soporte [24]. Las interacciones de enlace por retrodonación de los átomos metálicos (ubicados en la interfase) con  $\pi^*_{CO}$  en lugar de  $\pi^*_{CC}$  favorecen la adsorción superficial del crotonaldehído a través de la coordinación C=O [39] (ver fig. 118).

Para el 1,0 % Ir, la mitigación de H/Ir en HTR es brusca, de 4 órdenes de magnitud. Entonces, el aumento brusco en la selectividad del catalizador 1,0 % Ir/TiO<sub>2</sub> reducido en HTR, en la hidrogenación del crotonaldehído se puede explicar por la influencia del efecto SMSI [6].

En el caso de los catalizadores de Ru no se observan cambios significativos de H/Ru en régimen HTR comparado con su valor en LTR. Se puede inferir que, en este trabajo, la influencia de la temperatura de reducción es prácticamente insignificante en la formación de sitios selectivos en la superficie de los catalizadores de Ru. Como se mencionó, el Ru no es

muy selectivo en la hidrogenación C=O de aldehidos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados y se puede incrementar por adición de agentes electrofílicos [39].

TABLA 56. Quimisorción por pulsos de H<sub>2</sub> (5 %) /Ar a 25 °C en LTR y HTR, área de los picos de desorción de NH<sub>3</sub> (DTP) y superficie BET de los catalizadores

Catalizador	LTR	HTR (H/M)	Área DTP*	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
0,5 % Ir/TiO <sub>2</sub>	0,004	0,0009	2710000	50,3780
1,0 % Ir/TiO <sub>2</sub>	0,1308	0,000074	4327000	59,8357
1,5 % Ir/TiO <sub>2</sub>	0,0237	0,00157	3186000	48,5712
0,5 % Ru/TiO <sub>2</sub>	0,0022	0,0028	1675000	45,3588
1,0 % Ru/TiO <sub>2</sub>	0,0032	0,0023	2261500	46,8560
1,5 % Ru/TiO <sub>2</sub>	0,0016	0,0033	2163000	46,1053

\* área de barrido del DTP medida como número de puntos

La reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> realizado en el rango de temperaturas de 30 a 600 °C a 10 °C por minuto, permitió evaluar las condiciones térmicas de reducción de cada catalizador. En las figuras 18 y 19 se presentan los termogramas RTP de los catalizadores de Ir y Ru solapados con el RTP del TiO<sub>2</sub> puro. En la fig. 18, la coincidencia de los picos, en número y forma con el del TiO<sub>2</sub> es prácticamente total en el intervalo alto de temperaturas, de 350 a 450 °C. La réplica del RTP del TiO<sub>2</sub> en el perfil de reducción de los catalizadores de Ir a elevadas temperaturas es una prueba de la migración de las mismas especies reducidas de tipo TiO<sub>x</sub> (x < 2) sobre los clusters metálicos. A bajas temperaturas no se aprecia semejanza de los picos de Ir y del TiO<sub>2</sub> puro.

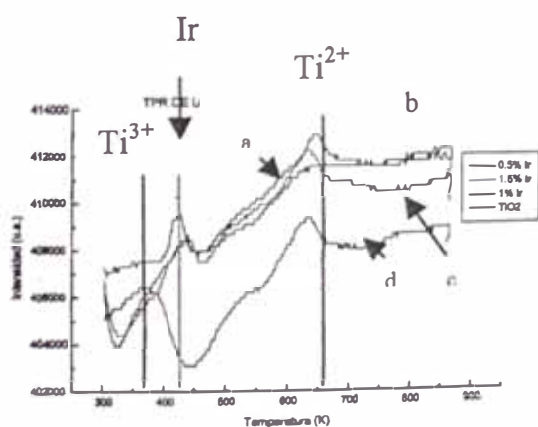


Fig. 18

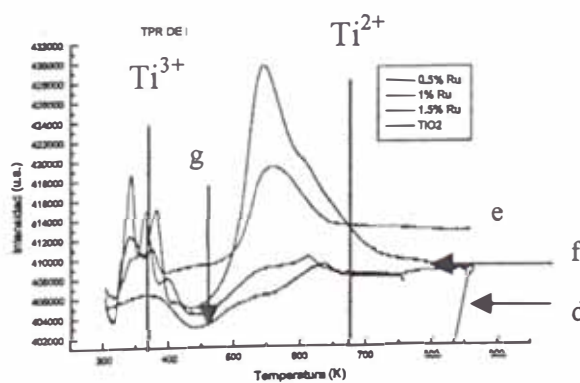
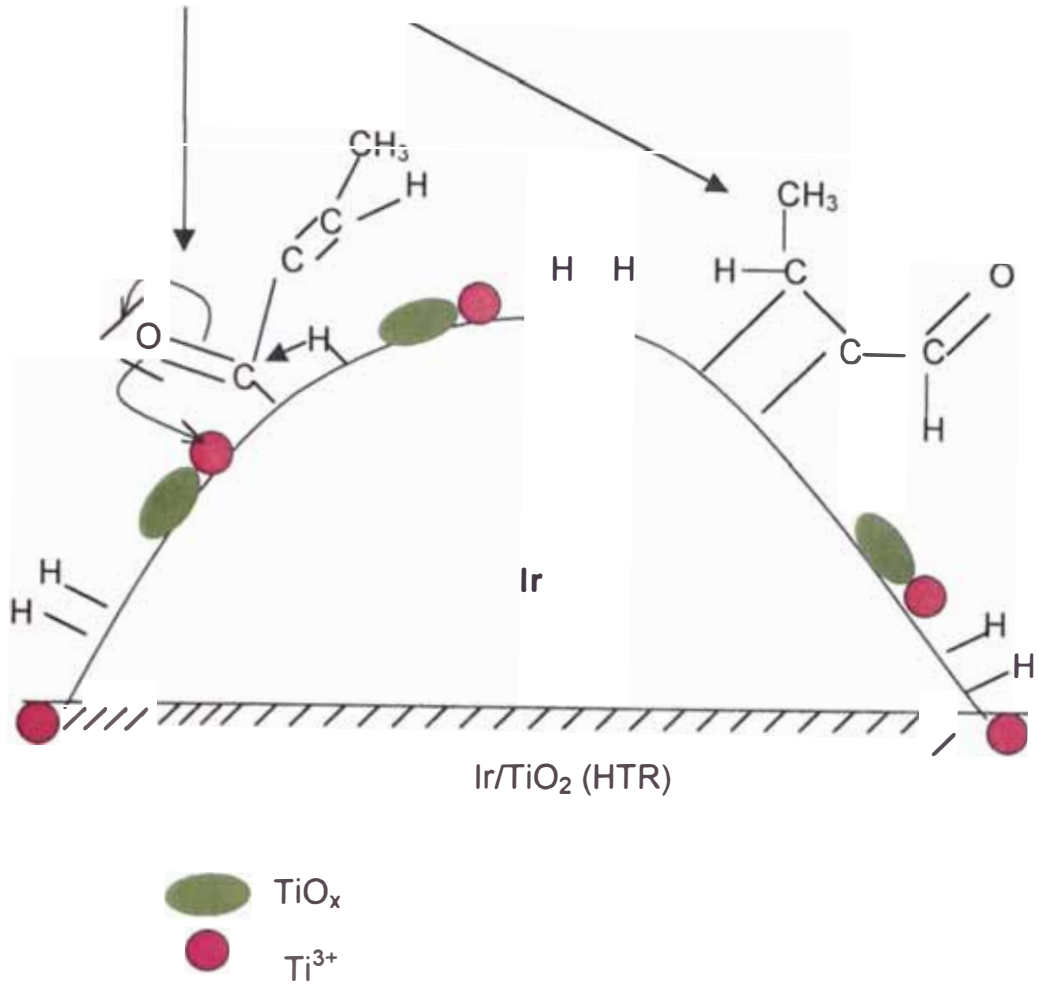


Fig. 19

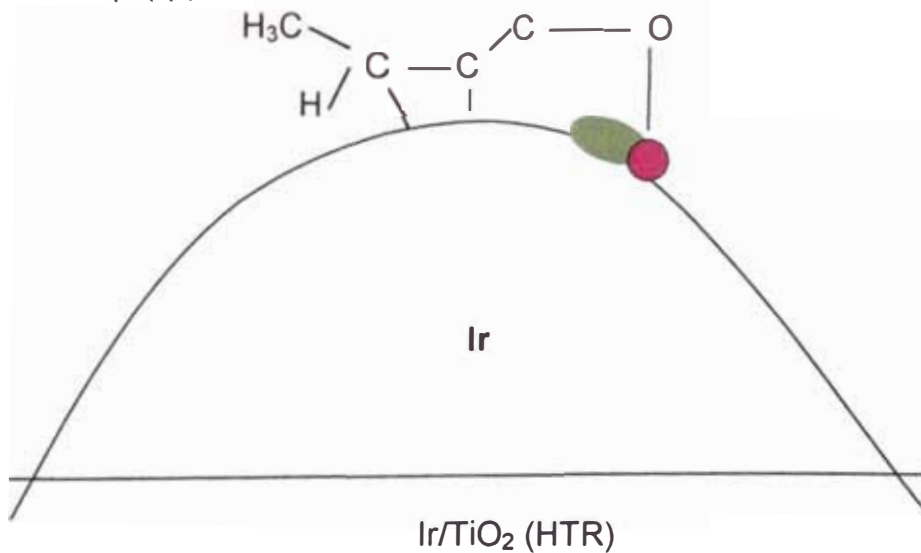
Fig. 18, 19. Termogramas RTP de los catalizadores de Ir y Ru superpuestos con el TiO<sub>2</sub> puro, donde "a" es el correspondiente a 1,0 % Ir, "b" a 0,5 % Ir, "c" a 1,5 % Ir, "d" a TiO<sub>2</sub> puro, "e" a 0,5% Ru, "f" a 1,5 % Ru y "g" a 1,0% Ru



1.- Adsorción  $\text{di-}\sigma_{\text{C}=\text{O}} \eta^2$  y  $\text{di-}\sigma_{\text{C}=\text{C}} \eta^2$ :



2.- Adsorción  $\text{di-}\pi \eta^2 (\eta^4)$ :



**FIG. 118. Mecanismo sugerido de la adsorción del crotonaldehido [24]**

De la fig. 18, en los catalizadores de Ir se tienen 2 picos que pueden corresponder al Ir metálico y luego al  $\text{Ti}^{2+}$  (a baja y alta temperatura). La

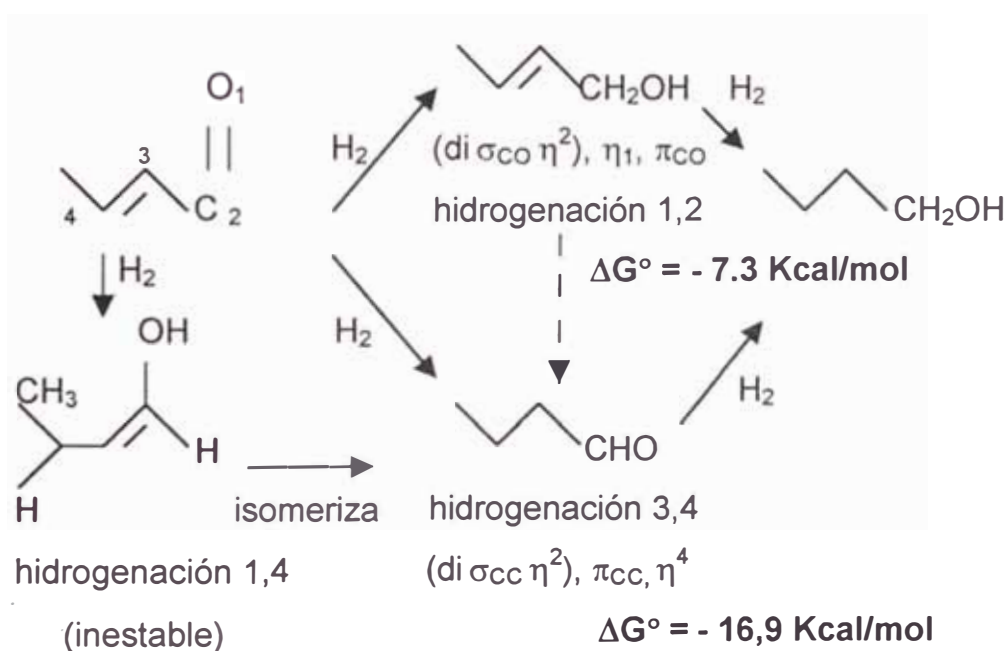
especie  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ) reducida que migra desde el soporte a la interfase metal-soporte es responsable según Tauster [6] del bloqueo superficial en regiones de la superficie metálica y que reprime las propiedades de quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . Si el bloqueo es total entonces se puede atribuir al efecto SMSI el aumento en la selectividad  $\text{C}=\text{O}$  [6] tal como ocurre con el 1,0 % Ir pero si es parcial (como en el 1,5 % Ir) entonces el aumento en la formación de alcohol alílico se debe al efecto MSI (interacción metal soporte) tal como lo ha sugerido Vannice [24].

El bloqueo superficial no es una especificidad del  $\text{TiO}_2$  y puede presentarse en otros catalizadores reducibles como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aunque el mecanismo de migración es diferente. Tauster et al. [6] plantea que la interacción electrónica Ir -  $\text{TiO}_x$  debe ocurrir en la interfase debido a que los átomos metálicos y los cationes  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  (formas reducidas del Ti) son mutuamente incompatibles en una estructura de celda cristalina tridimensional sólida. La interacción  $\text{Me} - \text{Ti}^{n+}$  ( $n = 2,3$ ) es específica para cada metal tal como se ha demostrado por la atenuación de una capa de sustrato  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\text{TiO}_2$  reducido en  $\text{H}_2$ ) sobre el cual se ha depositado vapor metálico Ni [58], Pt [59]. Estudios de TEM han demostrado que la depresión de la quimisorción de  $\text{H}_2$  del Pt/ $\text{TiO}_2$  en estado SMSI no se debe a la sinterización de partículas como se podría interpretar la disminución de  $\text{H}/\text{Me}$ , sino a la presencia de partículas metálicas delgadas en contraste con catalizadores tipo Pt/ $\text{SiO}_2$  que en las mismas condiciones de reducción producen partículas metálicas globulares y grandes [60].

Vannice atribuyó la selectividad  $\text{C}=\text{O}$  en reacciones de hidrogenación del crotonaldehído sobre Pt/ $\text{TiO}_2$  a interacciones metal soporte por la creación de nuevos sitios activos por la interacción del oxígeno del grupo  $\text{C}=\text{O}$  con vacancias de oxígeno ó cationes  $\text{Ti}^{3+}$  sobre la superficie no estequiométrica del  $\text{TiO}_2$ . Vannice sustenta sus datos partiendo del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood asumiendo que la especie adsorbida cetónica es la más abundante. Además sugiere que a pesar que termodinámicamente la hidrogenación  $\text{C}=\text{C}$  es favorecida en comparación con  $\text{C}=\text{O}$  (620 vs 745 kJ/mol, ver fig. 119) se puede controlar cinéticamente la reacción asegurando la adsorción por la ruta  $\pi^*_{\text{CO}}$  antes que  $\pi^*_{\text{CC}}$  [24] (ver fig. 120). Según Delbecq y Sautet [39] la hidrogenación preferente  $\text{C}=\text{O}$  en



presencia simultánea de C=C depende de la adsorción competitiva de los enlaces C=C y C=O sobre la superficie metálica (ver fig. 118). La selectividad carbonílica puede aumentar por la disminución de la energía de ligadura del enlace C=C como resultado de un aumento de las interacciones repulsivas tetraelectrónicas con el metal y esto puede acontecer por la presencia de sustituyentes voluminosos en el enlace C=C (en la tesis la adsorción  $\sigma_{C=C}$  se impide por el grupo  $CH_3$  unido al enlace C=C) ó con metales como Os o Ir que presentan los orbitales d más extendidos. En este trabajo, se obtiene una mayor capacidad del Ir de facilitar la hidrogenación del enlace C=O en comparación con el Ru cuya banda d es más estrecha. En esta tesis, se ha comprobado que los catalizadores de Ir soportados en  $TiO_2$  en condiciones HTR crean mejores condiciones de hidrogenación selectiva C=O que los de Ru.



**FIG. 119. Hidrogenación del crotonaldehído desde el punto de vista termodinámico**

La hidrogenación de los enlaces C=C y C=O del crotonaldehído ocurre a través de formas diferentes de adsorción de acuerdo a los siguientes mecanismos:

- Adsorción C=O:  $di\sigma_{CO}\eta^2; \eta_1; \pi_{CO}$ .
- Adsorción C=C:  $di\sigma_{CC}\eta^2; \pi_{CC}; \eta^4$ .

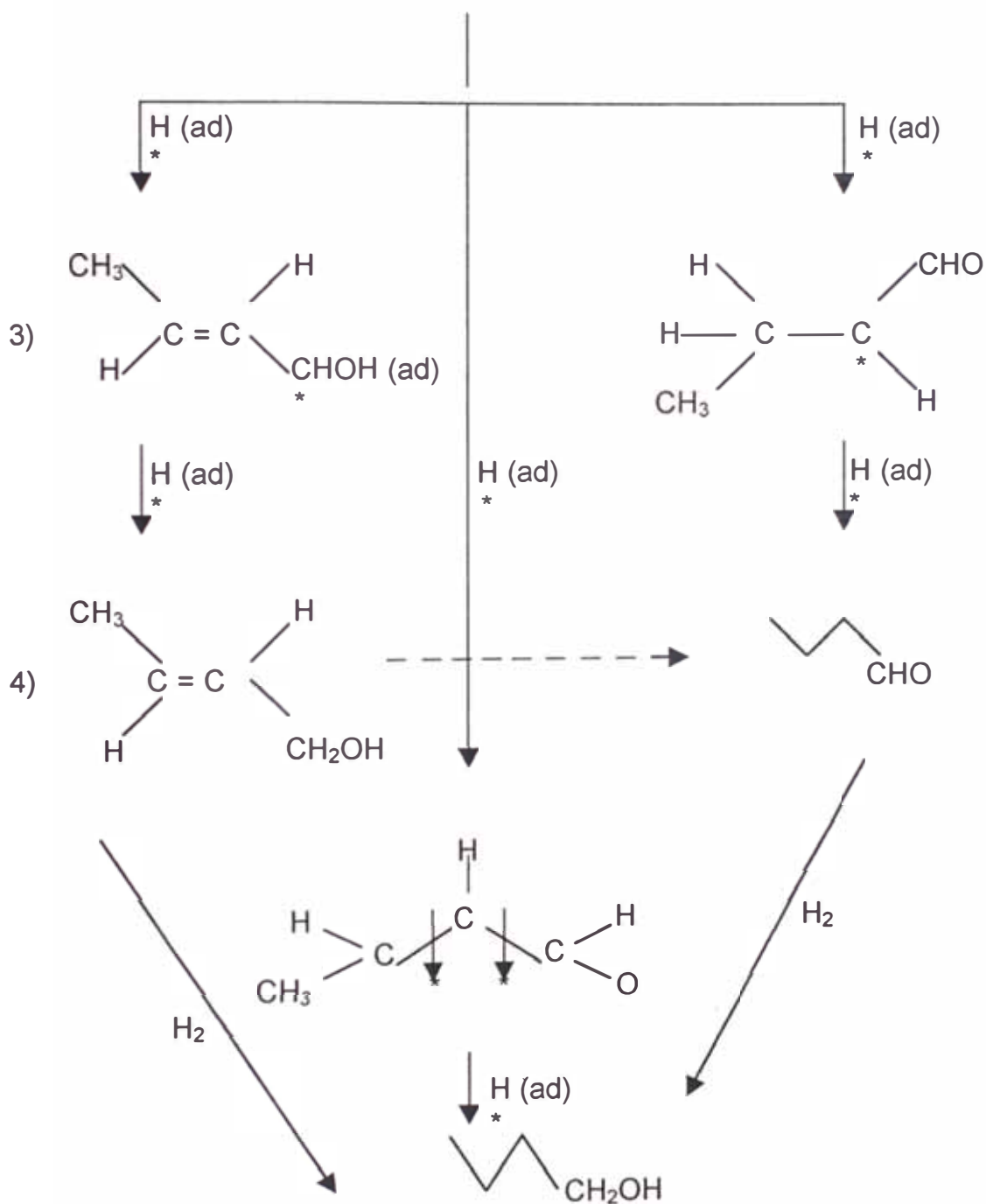
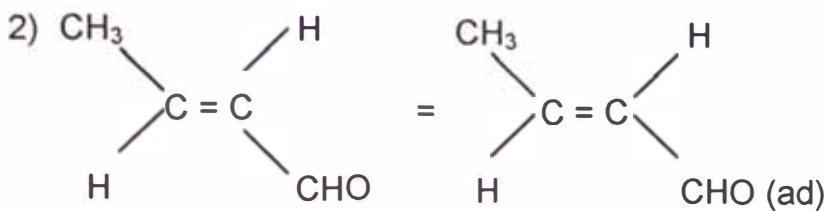


FIG. 120. La hidrogenación del crotonaldehído desde el punto de vista cinético

Los termogramas OTP (oxidación temperatura programada) de los catalizadores de Ir y Ru soportados en TiO<sub>2</sub> solapados con el del TiO<sub>2</sub> puro en el rango de temperaturas de 30 a 600 °C se muestran en las fig. 23 y 24 respectivamente. La semejanza de los picos OTP correspondientes a cada metal permite deducir la formación de especies oxidadas definidas sobre

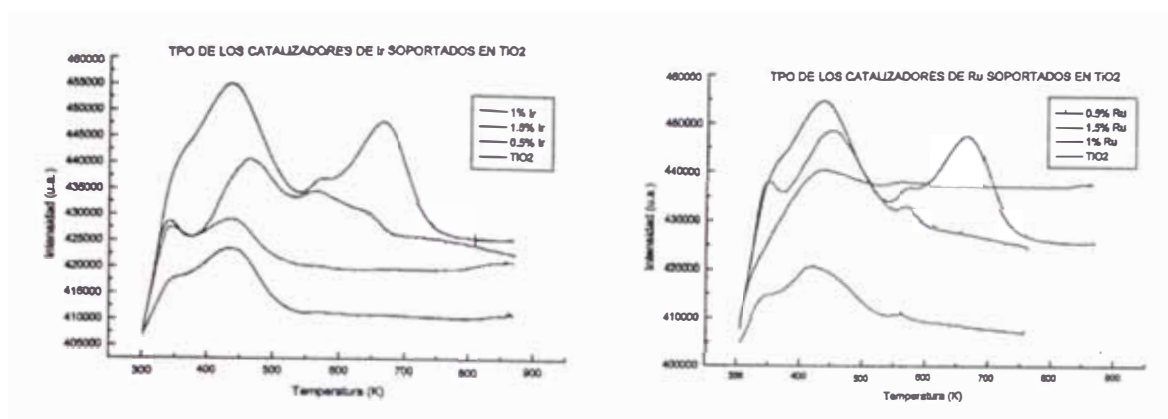


Fig. 23

Fig. 24

Fig. 23, 24. Perfil de los OTP de los catalizadores de Ir y Ru superpuestos con el TiO<sub>2</sub> puro

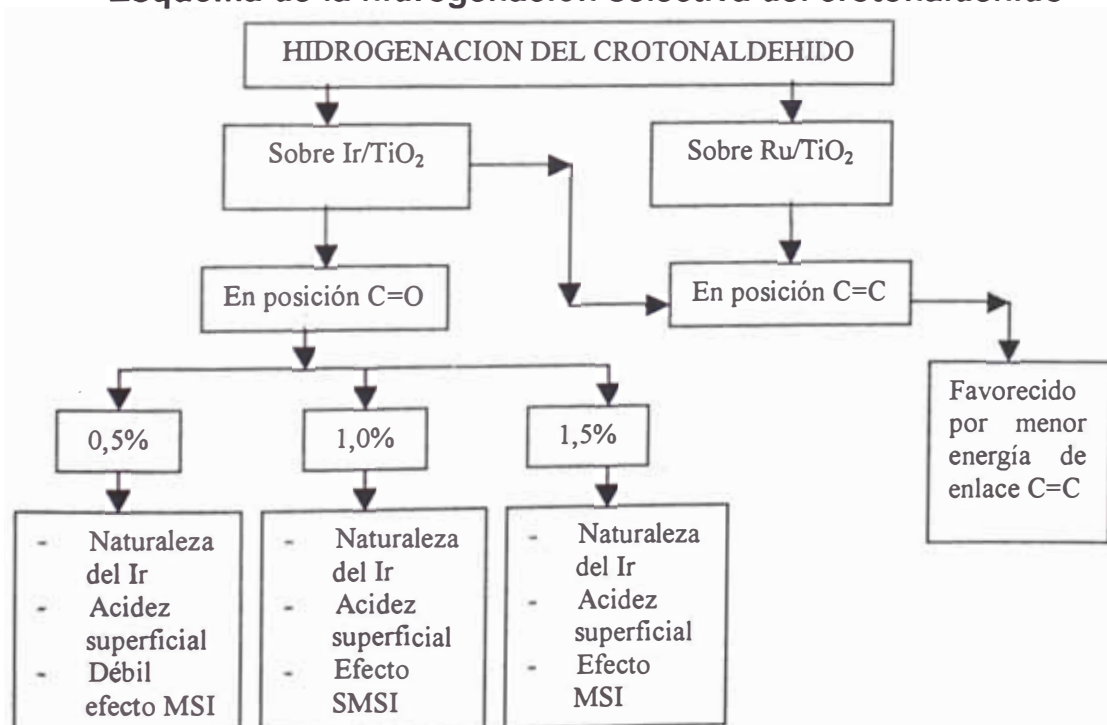
los catalizadores de Ir y Ru. No se observan coincidencias en los picos de las muestras metálicas con los del soporte pues las formas oxidadas de cada catalizador metálico difiere de su análogo de óxido de titanio. El análisis OTP se realizó como etapa intermediaria para la determinación de los termogramas RTP de los catalizadores.

La selectividad puede mejorar por la interacción del sistema  $\pi$  del C=O con la superficie, entonces la presencia de sitios ácidos de Lewis puede activar el grupo carbonílico (ver fig. 118). También, el enriquecimiento de la superficie metálica con electrones por la interacción con un soporte (por ejemplo TiO<sub>2</sub>, como en esta tesis) tenderá a favorecer la interacción de enlace por retrodonación con  $\pi^*_{CO}$  en mayor extensión que  $\pi^*_{CC}$  promoviendo la adsorción C=O [14]. Una adsorción tipo  $\eta^4$  produce poca selectividad CO (por ejemplo en la hidrogenación de la acroleína [35]) debido a que la hidrogenación alílica se fomenta por razones cinéticas. También una débil repulsión tetraelectrónica entre la superficie y un metal (como Pd) desfavorece la selectividad. Entonces, la presencia de acidez superficial representa un factor contribuyente para la hidrogenación C=O.

La cuantificación de los sitios ácidos superficiales se puede hacer con ayuda de la adsorción y posterior desorción de  $\text{NH}_3$ . Los picos y áreas de desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada (DTP) de los catalizadores 0,5% Ir; 1,0% Ir; 1,5% Ir; 0,5% Ru; 1,0% Ru y 1,5% Ru en el rango de temperaturas de 30 a 600 °C se exponen con detalle en las tablas 16, 17, 18, 19, 20 y 21 respectivamente (ver anexos, pag. 96). Las áreas de desorción (en número de puntos) de los catalizadores se presentan en la tabla 56. Como se observa, las áreas de los picos de desorción son en promedio mayores para los catalizadores de Ir que para los de Ru. El 1.0 % Ir posee el valor máximo de área de desorción de  $\text{NH}_3$ . Para el Ru, el valor más alto corresponde también al 1.0 %. Entonces, la cantidad de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores de Ir es mayor que en los de Ru. La mayor cantidad de acidez superficial se encuentra en el 1,0% Ir y 1,5% Ir. Estos resultados explican la elevada actividad de los catalizadores 1,0 % y 1,5 % Ir soportados en  $\text{TiO}_2$  en la hidrogenación del crotonaldehído. La acidez superficial, las interacciones fuertes metal-soporte (SMSI) y la naturaleza selectiva del Ir fundamentan teóricamente el cambio acentuado de la selectividad C=O del 1,0 % Ir en condiciones HTR comparado con LTR.

Los factores que explican la selectividad C=O y C=C en los catalizadores de Ir y Ru se resume en el esquema siguiente:

#### Esquema de la hidrogenación selectiva del crotonaldehído



En la tabla 56 (pag. 72) se expone el valor de las superficies BET de los catalizadores. La superficie BET del TiO<sub>2</sub> puro (DEGUSSA) es de 50 m<sup>2</sup>/g que corresponde a lo especificado por el fabricante. Los valores de las superficies BET, en m<sup>2</sup> por gramo del catalizador calcinado, son del mismo rango que la del soporte. Se confirma la presencia de mesoporosidad en los catalizadores con un pequeño porcentaje de microporosidad. Este factor refleja la característica física del catalizador. De acuerdo a [14] la magnitud superficial BET de los catalizadores de Ir y Ru hallada en este trabajo constituye un área superficial moderada.

Finalmente, en la fig. 121 se muestra un gráfico comparativo de los resultados de %S obtenidos en esta tesis con los reportados en la bibliografía y que se presentan en la tabla 57. Es interesante notar que en

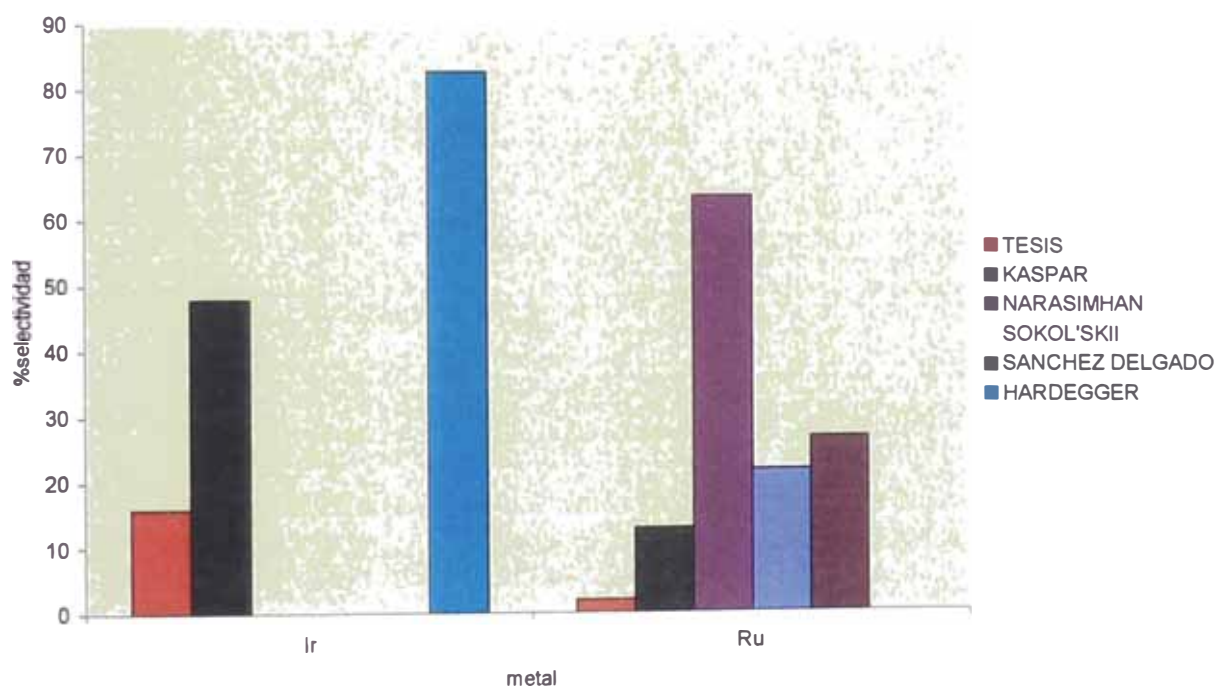


Fig. 121 Gráfico comparativo de los %S en los catalizadores de Ir y Ru soportados en TiO<sub>2</sub> obtenidos en la tesis con los datos de literatura

**TABLA 57.** Cuadro comparativo de los % S obtenidos en la tesis y literatura para el Ir y Ru

METAL	TESIS	KASPAR***	**	SOKOL'****	SANCHEZ DELGADO*	HARDEGER
Ir	16	48				83
Ru	2	13	64	22	27	

\* via homogénea, RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [63]

\*\*Via Ru-Sn-B, Narasimhan et al. [64]

\*\*\*usando IrCl<sub>3</sub> y RuCl<sub>3</sub>, Kaspar et al. [36]

\*\*\*\*[65]

condiciones homogéneas el Ir presenta una selectividad del orden del 90 % y el %S obtenido en condiciones semejantes a este trabajo por Kaspar et al. [36] fue 48 %, de mayor magnitud que el alcanzado en la tesis. Sin embargo, hay que señalar que el precursor usado por Kaspar fue  $\text{IrCl}_3$  (precursor ácido) y en este estudio fue  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  (acidez pequeña), por lo que los resultados se justifican.



# CAPITULO 7. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

## 7.1 Conclusiones

1.- En general, los catalizadores de Ir y Ru soportados en  $\text{TiO}_2$  son muy activos en la hidrogenación catalítica del crotonaldehído, llegando a valores cercanos al 100 % de conversión. En condiciones de reducción HTR (hidrogenación in situ a 450 °C por 1 hora), la actividad de los catalizadores calcinados 0,5 % Ir; 1,0 % Ir y 1,5 % Ir disminuye con respecto a las condiciones LTR (hidrogenación a 200 °C por 14 horas), y a medida que el porcentaje de conversión del crotonaldehído disminuye el porcentaje de selectividad en posición C=O aumenta, tal como se observó en los gráficos de las dependencias de los porcentajes de conversión y selectividad en función del número de pulso. Esta tendencia general coincide plenamente con los datos bibliográficos [5, 6].

2.- Los catalizadores de Ru presentaron poca selectividad de obtención del alcohol crotilico alcanzando un valor máximo de 2 % en el caso del 1,0 % Ru/ $\text{TiO}_2$ .

3.- Los catalizadores de Ir mostraron un buen comportamiento selectivo para la hidrogenación del enlace carbonílico del crotonaldehído. Los valores máximos del porcentaje de selectividad, en el primer pulso de crotonaldehído, se obtuvieron con los catalizadores 1,0 % Ir y 1,5 % Ir, reducidos en condiciones HTR. En el primer caso constituye 11,3 % y en el segundo, 15,5 %.

4.- Se han confrontado los termogramas RTP y OTP del  $\text{TiO}_2$  puro con los del 1,0 % Ir y 1,5 % Ir determinándose las especies reducidas en el intervalo de 30 °C a 600 °C.

5.- La disminución de la quimisorción por pulsos de  $\text{H}_2$  (5 %)/Ar, a 25 °C, en condiciones HTR comparado con su valor en LTR puede explicar el aumento del porcentaje de selectividad en 1,5 % Ir (de la tabla 56, para el 1,5 % Ir el H/Ir disminuye de 0,02 a 0,001) provocado por interacciones metal-soporte [24] (efecto MSI) y en el caso del 1,0 % Ir, esta caída de quimisorción fue bastante drástica (de la tabla 56, para el 1,0 % Ir el H/Ir disminuye de 0,13 a  $7,4 \times 10^{-5}$ ) por lo que se atribuye al efecto SMSI (caída



acentuada de la quimisorción de H<sub>2</sub>) la promoción de la selectividad del 1,0 % Ir hacia la formación del alcohol crotilico [6, 24].

6.- La desorción a temperatura programada del NH<sub>3</sub> en el intervalo de 30 °C a 600 °C, confirmó la presencia de mayor cantidad de sitios ácidos superficiales de Lewis en 1,0 % Ir en comparación con el 1,5 % Ir. La acidez superficial del 1,0 % Ir proporciona un factor contribuyente para la hidrogenación preferente en posición C=O.

## **7.2 Sugerencias para trabajos futuros**

1.- La selectividad en la hidrogenación de aldehidos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados es influenciado por la presencia de sitios especiales en los catalizadores capaces de activar el oxígeno de grupo carbonílico y permitir la adición de átomos de hidrógeno. Los resultados de este trabajo demuestran el efecto del tratamiento HTR en los catalizadores de Ir sobre el aumento de la selectividad que favorece la hidrogenación en posición carbonílica del crotonaldehido,. Sin embargo, la naturaleza selectiva de las superficies de los catalizadores soportados no ha sido determinada y requiere la aplicación de técnicas superficiales. La microscopía electrónica de transmisión permitiría una estadística del tamaño de partículas en condiciones de reducción LTR y HTR y su influencia sobre la actividad y selectividad de los catalizadores.

2.- Los catalizadores soportados de Ru mostraron una selectividad pequeña en la hidrogenación C=O del crotonaldehido y los factores que podrían gobernar su eficiencia pueden tener relación con la distribución del tamaño de partículas, el efecto del área superficial, efectos de transferencia de hidrógeno del soporte al metal, método de preparación. Este último factor puede haber determinado el comportamiento poco selectivo del Ru. Un estudio ulterior al respecto contribuiría al esclarecimiento de la naturaleza selectiva de estos catalizadores.

3.- El estudio de la cinética de la reacción de hidrogenación del crotonaldehido en un reactor continuo sería interesante para conocer el comportamiento de los catalizadores en condiciones estacionarias.

4.- Para trabajos futuros en Química Fina, se propone considerar sistemas catalíticos bimetálicos combinando metales Ru, Co con Cu y Ni,

estos últimos de abundancia en nuestro país, para abaratar los costos de las experiencias en microrreactores continuos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Hattori, T. and Murakami, Y, *J. Catal.* 10, 114 (1968).
- [2] Marques da Cruz, G.; Djega - Mariadassou, G.; and Bugli, G., *Appl. Catal.* 17, 205 (1985).
- [3] Briggs D.; Dewing J.; Burden A.G.; Moyes R. B. and Wells P.B., *J.Catal.*, 65, 31 (1980).
- [4] Shibata M.; Kawata N.; Masumoto T. and Kimura H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 154 -156.
- [5] Bartholomew C.H.; Pannell R.B. and Butler J.L. *J. Catal.* 65, 335 (1980).
- [6] Tauster S. J.; Fung S. C.; Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* , 100, 170 (1978).
- [7] Foger K., *J. Catal.* 78, 406 (1982).
- [8] Taniguchi S.; Mori T.; Mori Y.; Hattori T. and Murakami Y., *J. Catal.* 119, 108 (1989).
- [9] Sadeghi H.R. and Henrich V.E., *J. Catal.* 81, 279 (1984).
- [10] Burch R. and Flambard A. R., *J. Catal.* 78, 389 (1982).
- [11] Fouilloux P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41, 123 (1988).
- [12] Weissermel K., and Arpe H.J., *Industrial Organic Chemistry, Verlag Chemie*, Weinheim, 1978.
- [13] Lamber R.; Jaeger N.; Schulz-Erloff G., *J. Catal.* 123, 285 (1990).
- [14] Meriaudeau; Ellestad O.H.; Dufaux M. and Naccache C., *J. Catal.* 75, 243-250 (1982).
- [15] Schwab G.M., *Advan.Catal.* 27, 1 (1978).
- [16] Solymosi F., *Catal. Rev.* 1, 233 (1967).
- [17] Bell A.T. **"CATALYST DESIGN. PROGRESS AND PERSPECTIVES"**, 103-139. John Wiley and sons. USA - 1989.
- [18] Boudart M. and Classou D. **"KINETICS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS"**, 155- 157, Princeton University Press – 1984.
- [19] Krylov O. V. **"CATALYSIS BY NONMETALS. RULES FOR CATALYST SELECTION"**. 202-205. Academic Press. New York – 1970.

- [20] Anderson J. R. and Pratt K. C. **"INTRODUCTION TO CHARACTERIZATION AND TESTING OF CATALYSTS"**. 150 – 159. Academic Press. London – 1985.
- [21] Peri J. B. , **J. Phys. Chem.**, 69, 220 (1965).
- [22] Schwab G.M., Block J., Muller W. and Schultze D., **NATURWISSENSCHAFTEN** 44, 582 (1967).
- [23] Schwab G.M., Block J. and Schultze D., **ANGEW. CHEMIE** 71, 101 (1968).
- [24] Vannice M. A. **J. Mol. Catal.**, 59, 165 (1990).
- [25] Kaspar J., Leitenburg C. de, Fornasiero P., Trovarelli A. and Graziani M. **J. Catal.** 146, 136-143 (1994).
- [26] Bond G.C. **Stud. Surf. Sci. Catal.** 11, 1 (1982).
- [27] Ko E.I. and Garten R.L. **J. Catal.**, 68, 223 (1981).
- [28] Resasco D. E. and Haller G. L. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 11, 105 (1982).
- [29] Wang S. Y., Moon S.H. and Vannice M.A., **J. Catal.** 71, 167 (1981).
- [30] Taniguchi S., Mori T., Mori Y., Hattori T. and Murakami Y., **J. Catal.** 119, 108 (1989).
- [31] Sadeghi H.R. and Henrich V.E. **J. Catal.** 81, 279 (1984).
- [32] Burch R. and Flambard A. R., **J. Catal.** , 78, 389 (1982).
- [33] Cordier G. , Colleuille Y. And Fouilloux P. **"CATALYSE PAR LES METAUX"**. Editions du CNRS, Paris, p. 349, (1984).
- [34] Kluson P. and Cervený L., **Appl. Catal. A**, 128, 13 (1995).
- [35] Gallezot P. and Richard D. **CATAL. REV.-SCI. ENG.**, 40 (1&2), 81-126 (1998).
- [36] Kaspar J., Graziani M., Picasso G. and Trovarelli A., **J. Mol. Catal.**, 72, 243 (1992).
- [37] Ballivet-Tkatchenko D. and Tkatchenko I., **J. Mol. Catal.**, 13, 1 (1981).
- [38] Sokol'skii, D. V., Anisimova N. V., Zharmagambetova A., K., Mukhamedzhanova S. G. and Edygenova L. N., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 33, 399 (1987).
- [39] Delbecq F. and Sautet P. , **J. Catal.**, 152, 217 (1995).
- [40] Sokol'skii, D. V., Pak A.M., Ginzburg M.A. and Zavorin V.A., **Kinet. Catal.** 20, 531 (1979).

- [41] Pak A.M., Konuspaev S.R., Zakumbaeva G.D. and Sokol'skii, D. V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16, 339 (1981).
- [42] Ravasio N. and Rossi M., *J. Org. Chem.*, 56, 4329 (1991).
- [43] Coq B., Figueras F., Geneste P., Moreau C., Moreau P. and Warawdekar, *J. Molec. Catal.*, 78, 211 (1993).
- [44] Augustine R. L. "**HETEROGENEOUS CATALYSIS FOR THE SYNTHETIC CHEMIST**", p. 9-25, Marcel Dekker, Inc., U.S.A. – 1996.
- [45] Horiuti I. and Polanyi M., *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1164 (1934).
- [46] Chatt J. and Duncanson L. A. *J. Chem. Soc.*, 2939 (1953).
- [47] Touroude R. , *J. Catal.*, 65, 110 (1980).
- [48] Anderson J. R. and Michel Boudart, "**CATALYSIS. SCIENCE AND TECHNOLOGY**", v. 6, p. 238 – 253, U.S.A. – 1984.
- [49] Thomas J. M. and Thomas W. J., "**INTRODUCTION TO THE PRINCIPLES OF HETEROGENEOUS CATALYSIS**", Academic Press Inc. (London), 85 (1981).
- [50] White T. E., *Catal. Rev.*, 8, 117 (1973).
- [51] Freel J., *J. Catal.*, 25, 139 (1972).
- [52] Wendlandt W. "**THERMAL METHODS OF ANALYSIS**", p. 232, Wiley & sons. New York (1974).
- [53] Galeski J. B. and Hightower J. W. Can. *J. CHEM. ENG.* 48, 151 (1970).
- [54] Vantiep L., Bureau-Tardy M., Bugli G., Djega-Mariadassou G., Che M. and Bond G., *J. Catal.*, 99, 449-460 (1986).
- [55] Richard D., Ockelford J., Giroir-Fendler A., and Gallezot P. *Catal. Lett.*, 3 (1) 53 (1989).
- [56] Waghray A., Oukaci R. and Blackmond D.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, 2480 (1993).
- [57] Rylander P. N. "**CATALYTIC HYDROGENATION IN ORGANIC SYNTHESIS**". Academic Press, New York, p. 72 (1979).
- [58] Nitta Y., Hiramatsu Y. and Imanaka T., *J. Catal.* 126, 235 (1990).
- [59] Blackmond D. G., Oukaci R., Blanc B. and Gallezot P., *J. Catal.* 131, 401 (1991).
- [60] Chung Y. W., Xiong G., Kao C. C. *J. Catal.*, 85, 237, (1984).

- [61] Chung Y W.; Weissbard W. B. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, (1979), 20, 3456.
- [62] Baker R. T. K., Prestridge E. B., Garten R. L. *J. Catal.*, 56, 390 (1979).
- [63] Sanchez Dejgado et al. *J. Mol. Catal.*, 24 (1984) 217 – 220.
- [64] Narasimhan et al. *J. Chem. Sos., Chem. Commun*, 1988, 99- 100.
- [65] Sokol'skii et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 17, 419 (1981)