

HIDROGENACIÓN DE ACROLEÍNA Y CROTONALDEHÍDO SOBRE CATALIZADORES DE Ir SOPORTADO

ACROLEIN AND CROTONALDEHYDE HYDROGENATION ON Ir-SUPPORTED CATALYSTS

HUGO ROJAS

Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia, hurojas@udec.cl

JULIE MURCIA

Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia, juliejoseane@yahoo.es

GLORIA BORDA

Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia,gborda@hotmail.com

PATRICIO REYES

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, preyes@udec.cl

NESTOR ROJAS

Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, nrrojasr@unalmed.edu.co

Recibido para revisar febrero 10 de 2009, aceptado mayo 20 de 2009, versión final mayo 29 de 2009

RESUMEN: Se evaluó el comportamiento de diferentes catalizadores de Ir, en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, acroleína y crotonaldehído, para la obtención de sus alcoholes insaturados alcohol alílico y crotilico respectivamente, cuya utilidad en la industria de la química fina es de amplio reconocimiento. Los aldehídos objeto de esta investigación representan un alto riesgo ambiental, por lo que la investigación presentada en este trabajo resulta de gran importancia en ese campo.

En general los resultados obtenidos muestran que factores como temperatura de reducción y contenido de TiO_2 en los catalizadores son determinantes en el comportamiento catalítico; análisis de caracterización permitieron establecer que en los catalizadores reducidos a alta temperatura se presenta el efecto de interacción fuerte metal soporte, conocido por su símbolo SMSI, lo que favorece la conversión, actividad inicial y TOF. De igual manera los catalizadores evaluados son altamente selectivos hacia los alcoholes insaturados que representan los productos de interés en este estudio.

PALABRAS CLAVE: Crotonaldehído, acroleína, alcohol insaturado, hidrogenación, catalizadores de Ir soportado, efecto SMSI.

ABSTRACT: The behavior of different Ir catalysts in the hydrogenation of α,β -unsaturated acrolein and crotonaldehyde aldehydes has been evaluated to obtain their allyl and crotyl unsaturated alcohols respectively; their products are used in fine chemicals industry. The present work is of great importance in this field because of the unsaturated aldehydes studied having high environmental risk besides the great academic contribution.

The results show that factors such as reduction temperature and TiO_2 content are critical in the catalytic behavior, through the analysis of characterization was established that the catalysts reduced at high temperature shows the Strong Metal Support Interaction effect (SMSI), which favors conversion percentage, initial activity and TOF. The analyzed catalysts were highly selective towards the unsaturated alcohols.

KEYWORDS: Crotonaldehyde, Acrolein, Unsaturated alcohol, hydrogenation, Ir-supported catalysts, SMSI effect.

1. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados a alcoholes insaturados ha sido objeto de numerosas investigaciones [1-10] debido a que esta es una reacción de gran interés en la preparación de varios compuestos en química fina, los alcoholes insaturados tienen muchas aplicaciones en la producción de intermediarios farmacéuticos [11-12] y un interés científico específico [13], teniendo en cuenta que termodinámicamente se favorece la hidrogenación del enlace C=C sobre el grupo C=O (la entalpía de reacción es fuertemente negativa de $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), y por razones cinéticas el enlace C=C es más reactivo que el grupo C=O.

En presencia de muchos catalizadores monometálicos convencionales usados para hidrogenación y basados en Pt, Rh o Pd con sílica y alúmina como soportes, algunos aldehídos insaturados como acroleína y crotonaldehído son hidrogenados predominantemente a sus aldehídos saturados y solamente en menor proporción a los alcoholes insaturados [14, 15]. Por lo tanto es necesario encontrar catalizadores que sean eficientes para controlar la selectividad intramolecular e hidrogenar preferencialmente el grupo C=O, mientras se mantiene el doble enlace olefínico intacto.

Existen diversos reportes de investigaciones que estudian la hidrogenación de acroleína sobre catalizadores de Au soportados, como una reacción modelo principalmente para el estudio de algunos aspectos relacionados con sensibilidad a la estructura [11], que es una dependencia de la actividad y la selectividad frente al tamaño y la morfología de las partículas del metal [16-21]. Debido a la falta de sustituyentes (ej. metil y fenil) en el grupo C=C, la acroleína es el aldehído α,β -insaturado, más difícil de hidrogenar selectivamente a su alcohol insaturado (alil alcohol) [11].

Desde el punto de vista industrial (por su amplia aplicación y valor agregado) y científico (dada la dificultad en la hidrogenación del enlace C=O), en la hidrogenación de aldehídos insaturados resulta de mayor interés la obtención de los alcoholes insaturados, sobre los demás productos

de reacción (aldehídos saturados, alcoholes saturados, etc.). Así el alil alcohol derivado de la hidrogenación de acroleína se usa en la síntesis de glicerol, alil ésteres y epoxidación [12]; y el crotil alcohol que se obtiene por hidrogenación selectiva de crotonaldehído sobre catalizadores metálicos soportados es de gran interés comercial para la producción farmacéutica y de fragancias [22-25].

No obstante, debe tenerse en cuenta que en el caso del crotonaldehído (u otros aldehídos α,β -insaturados más grandes), un grupo metil (o fenil) como sustituyente en el doble enlace C=C contribuye a aumentar la selectividad por la repulsión estérica del grupo olefínico cambiando así la configuración de la adsorción del aldehído como se muestra en un gran número de datos experimentales y cálculos teóricos [2, 3, 5-10, 13-15].

Algunos estudios demuestran que la selectividad hacia el alcohol insaturado se incrementa con el uso de soportes que posean el efecto SMSI, dentro de estas investigaciones hay valiosos aportes desarrollados por nuestro grupo de trabajo [4-10, 24-27]. El mecanismo más aceptado para explicar el incremento en la selectividad hacia la formación del alcohol insaturado sobre catalizadores que presentan el efecto SMSI, es la activación del enlace C=O sobre sitios activos especiales creados por el soporte parcialmente reducido (TiO_x), cubierto por las partículas del metal activo [28]. La selectividad también puede aumentar por adición de un segundo metal [14, 24].

En esta investigación se estudia el comportamiento de catalizadores de iridio soportados en los óxidos TiO_2 , SiO_2 y en el soporte mixto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, en la hidrogenación de acroleína y crotonaldehído. Este estudio resulta interesante ya que está orientado a ofrecer alternativas de solución frente a los problemas de contaminación en los que se encuentran involucrados estos aldehídos y teniendo en cuenta la importancia industrial de los productos de hidrogenación (alil y crotil alcohol). Lo mismo que el interés científico que tiene buscar catalizadores eficientes, activos y selectivos en la producción de alcoholes insaturados.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los catalizadores

2.1.1 Catalizadores Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂.

Se impregno TiO₂ cristalino (P25-DEGUSSA, S_{BET} = 70 m² g⁻¹) o sílice (Syloid-266 de Grace Davidson, S_{BET}=290 m²/g) a 313 K, con 1% de Ir (H₂IrCl₆ Aldrich >99 %). El material se secó a 373 K por 24 h y se calcinó a 673 K por 4 h, finalmente se redujo en atmósfera de H₂, a 473 K o 773 K, baja (LT) y alta (HT) temperatura respectivamente.

2.1.2 Catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂

Los soportes mixtos TiO₂-SiO₂ (G) se prepararon por impregnación de sílice con solución de isopropóxido de titanio en tolueno, con agitación y reflujo por 16 h, secando en vacío a 423 K (G₁). Una parte de este material se impregnó con 1% de Ir (Ir/G₁) usando H₂IrCl₆ (Aldrich >99 %), como precursor metálico. El óxido mixto restante (G₁) se enriqueció con isopropóxido de titanio, para obtener óxidos mixtos con diferentes contenidos de TiO₂, muestras Ir/G_i (i=1,2,3,4). Se secó el material a 343 K por 6 h y se calcinó a 673 K por 4 h. Los catalizadores soportados Ir/G_i se redujeron en flujo de H₂ a alta y baja temperatura.

2.1.3 Caracterización

Análisis: Adsorción de N₂ a 77 K y Quimisorción de H₂ a 298 K, en un equipo Micromeritics ASAP 2010; Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un microscopio Jeol JEM-1200 EXII. Espectroscopia Foteoelectrónica de Rayos X (XPS), con un espectrómetro VG Escalab 200R con analizador hemisférico y rayos X Mg K α X (h ν = 1253.6 eV); Difracción de Rayos X (XRD), radiación Cu K α , en un equipo X-Pert Pro-Panalytical.

2.1.4 Evaluación Catalítica

En un reactor tipo batch, a 363 K y 6.2 bar de H₂, con 50 mg de catalizador y 25 ml de solución

0.1M de acroleína o crotonaldehído en heptano, durante un tiempo de reacción de 7 h. El seguimiento de la reacción se realizó por Cromatografía de Gases en un Varian 3400, con He como gas de arrastre y columna HP-Wax (30m x 0.53mm x 1.0 μ m). Los Productos de reacción se analizaron por GC/MS (Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas. Varian 3800/Saturn 2000).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

La Tabla 1 resume los resultados de caracterización obtenidos por fisisorción de N₂, quimisorción de H₂ y TEM; se observa que la relación H/Ir, disminuye al aumentar la temperatura de reducción de los catalizadores, lo que evidencia el efecto SMSI. Este efecto se presenta a temperaturas de reducción de alrededor de 773 K (HT); para el caso del catalizador Ir/SiO₂, la relación H/Ir aumenta debido a que a bajas temperaturas pueden presentarse sitios con algún contenido de cloro proveniente del precursor metálico. En los catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂ existe una mejor dispersión del metal activo, lo que favorece la creación de sitios interfaciales Ir-TiO_x.

En la serie LT, se observa que el catalizador Ir/G₁ presenta mayor cantidad de sitios hidrogenantes, en los catalizadores Ir/G₂ e Ir/G₃, no se observan cambios significativos en la relación H/Ir, debido a que en los catalizadores LT no hay especies de TiO₂ parcialmente reducidas.

Para el caso de los catalizadores HT, se esperaría un descenso significativo de la relación H/Ir, respecto de su contraparte LT, debido a la migración de especies parcialmente reducidas (TiO_x), sobre el componente metálico, lo que disminuye la capacidad de quimisorber hidrógeno. Sin embargo en los catalizadores Ir/G₂ e Ir/G₃ la relación H/Ir, no disminuye, lo que puede ser atribuido a que durante la preparación de los catalizadores especies de Ti, provenientes del precursor (isopropóxido de titanio) se intercambian y anclan con especies de Si, que forman parte de la estructura del soporte,

evitando la migración de especies de TiO_x . Al aumentar el contenido de TiO_2 , después de tres enriquecimientos con el isopropóxido de titanio, no se presenta más intercambio y clusters superficiales de TiO_2 quedan libres para migrar sobre los cristales de Ir. Lo anterior se observa con mayor claridad en el catalizador Ir/G₄ HT (con el mayor contenido de TiO_2), donde existe una marcada disminución de la relación H/Ir (0.017), evidencia notable el efecto SMSI. Lo explicado anteriormente se corrobora con los resultados de la superficie específica, que disminuye con el aumento en el contenido de TiO_2 , debido probablemente a la obstrucción de los poros de la SiO_2 por TiO_2 .

Para los catalizadores Ir/ SiO_2 - TiO_2 no se encontró un cambio significativo en los tamaños de partícula metálica determinados por TEM. La distribución del tamaño de las partícula metálicas en los catalizadores Ir/G_i, es muy estrecha y el tamaño promedio de las partículas es 1,3 nm para los catalizadores soportados en TiO_2 y en el soporte mixto, indicando que el metal se encuentra distribuido homogéneamente sobre el soporte en cada uno de los catalizadores preparados.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores de Ir soportado. Porcentaje teórico de TiO_2 , Relación H/Ir, Superficie específica y Tamaño de partícula

Table 1. Ir supported catalysts characterization. TiO_2 teoríc percentage, H/Ir Ratio, Specific Surface and particle size

Catalizador	TiO_2 (%)	H/Ir	S_{BET} , $m^2 g^{-1}$	d_{TEM} (nm)
Ir/ SiO_2 LT	0	0,020	290	3.1
Ir/ SiO_2 HT	0	0,186	290	3.2
Ir/ TiO_2 LT	99	0,090	39	1.2
Ir/ TiO_2 HT	99	0,030	39	1.3
Ir/G ₁ LT	7,3	0,390	283	1,2
Ir/G ₁ HT	7,3	0,026	280	1,3
Ir/G ₂ LT	13,6	0,250	273	1,4
Ir/G ₂ HT	13,6	0,043	273	1,4
Ir/G ₃ LT	19,2	0,260	271	1,3
Ir/G ₃ HT	19,2	0,086	261	1,3
Ir/G ₄ LT	24,0	0,270	254	1,3
Ir/G ₄ HT	24,0	0,017	253	1,3

Por TEM (Figura 1) se encontró que existen cambios morfológicos en los catalizadores por el incremento en el contenido de titanía. Para los

catalizadores de la serie Ir/G_i, donde se usó el soporte mixto, existe una mejor distribución de las partículas metálicas.

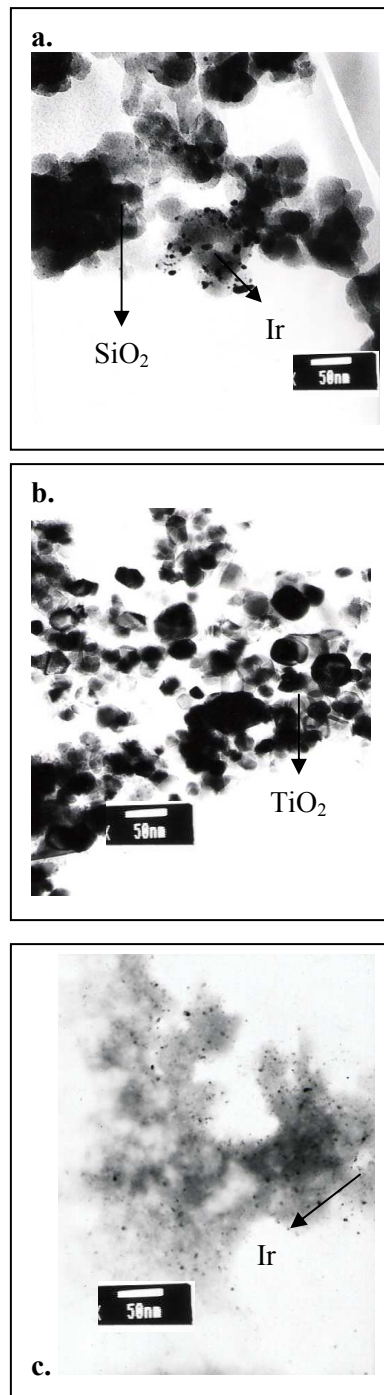


Figura 1. Micrografías de TEM, campo claro para los catalizadores estudiados, reducidos a alta temperatura. a. Ir/ SiO_2 ; b. Ir/ TiO_2 ; c. Ir/G_i

Figure 1. TEM Micrographs, bright field for studied catalysts, reduced at high temperature. Ir/ SiO_2 ; b. Ir/ TiO_2 ; c. Ir/G_i

Los análisis por DRX (Figura 2), muestran una señal en $2\theta \approx 40^\circ$, correspondiente a cristalitas de Ir, para los catalizadores Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂. Para los catalizadores Ir/TiO₂ se observan picos característicos de anatasa y rutilo. Los catalizadores soportados en TiO₂-SiO₂, presentan difractogramas característicos de sólidos amorfos lo que indica que la titania se encuentra altamente distribuida sobre la sílice.

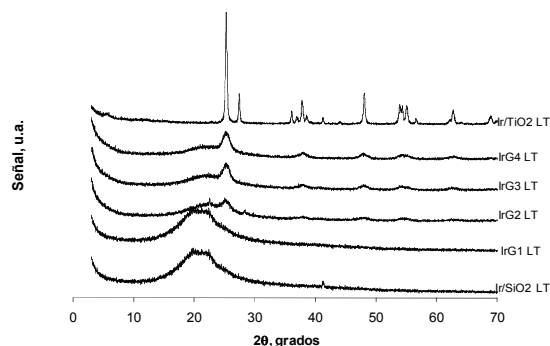


Figura 2. Análisis DRX para catalizadores de Ir soportado reducidos a baja temperatura
Figure 2. DRX Analysis for Ir supported catalyst reduced at low temperature (LT)

Los resultados de XPS (Tabla 2) muestran los valores de Energía de Enlace (EE) de 103,4 y 458,5 eV para Si 2p, Ti 2p_{3/2} respectivamente. En Ir 4f_{7/2} existe un valor de energía de enlace de 60,2 eV, característico de especies Ir⁰, que se observa solo en el catalizador Ir/SiO₂. En el catalizador Ir/TiO₂-SiO₂, el incremento en el contenido de titania aumenta el valor de EE, debido a especies Ir^{δ+} derivadas de la transferencia electrónica entre el titanio parcialmente reducido y las partículas de Ir. El valor 458,5 eV en Ti 2p_{3/2} corresponde a iones Ti⁴⁺. Para Ti 2p_{3/2}, la energía de enlace permanece constante al aumentar la carga de titania, lo que indica que TiO₂ no se deposita como monocapa superficial, sino que forma aglomerados (clusters).

La relación Ti/Si teórica (Ti/Si)_t es mayor que la relación Ti/Si superficial (Ti/Si)_s en los catalizadores Ir/G_i, indicando que aunque el área superficial de estos catalizadores es más alta, puede ocurrir una segregación parcial de cristales de TiO₂, posiblemente en forma de

clusters. No hay ninguna diferencia en la relación Ir/Ti+Si, pues el tamaño de partícula metálica y el área superficial son similares, con una alta disminución en el área a un elevado contenido de Ti. Los aglomerados o clusters de TiO₂ contribuyen a la obstrucción de poros, con la consecuente disminución del área superficial, como se indica en los resultados de S_{BET} (Tabla 1).

Tabla 2. Energías de enlace (±0,1 eV) para catalizadores de Ir soportado (HT)

Table 2. Binding Energy (±0,1 eV) for Ir Supported catalysts (HT)

Catalizador	Si 2p	Ti 2p _{3/2}	Ir 4f _{7/2}
Ir/SiO ₂	103,4	--	60,2
Ir/TiO ₂	--	458,5	60,6
Ir/G ₁	103,4	458,5	60,3
Ir/G ₂	103,4	458,5	60,3
Ir/G ₃	103,4	458,5	60,3
Ir/G ₄	103,4	458,5	60,4

Tabla 3. Razones atómicas Ti/Si e Ir/Ti+Si nominal y superficial de los catalizadores Ir/G HT

Table 3. Atomic ratio Ti/Si and Ir/Ti+Si nominal and surface for Ir/G HT catalysts

Serie	Relación atómica nominal teórica		Relación atómica superficial	
	Ti/Si	Ir/Ti+Si	Ti/Si	Ir/Ti+Si
Ir/G ₁	0,104	0,0054	0,021	0,0026
Ir/G ₂	0,136	0,0042	0,050	0,0023
Ir/G ₃	0,206	0,0043	0,070	0,0028
Ir/G ₄	0,270	0,0043	0,104	0,0045

3.2 Evaluación de la Actividad Catalítica

3.2.1 Hidrogenación de Acroleína

La Tabla 4 muestra los resultados derivados de la evaluación catalítica. Se observó que los catalizadores de Ir soportados en SiO₂ y TiO₂ individualmente, exhiben los mejores resultados en la hidrogenación de acroleína. El catalizador Ir/TiO₂ HT, ofrece el mejor comportamiento catalítico, comportamiento que se atribuye al alto

contenido de titania (99%) y a la alta temperatura de reducción, factores que favorece la generación del efecto SMSI, lo que se traduce en mejores resultados catalíticos. Un comportamiento similar se observó para el catalizador Ir/G₄, donde se observó un incremento significativo en la conversión, actividad inicial y TOF (moléculas transformadas por sitio activo) comparado con los demás catalizadores de la serie Ir/G. Estos resultados no pueden atribuirse necesariamente a un efecto del tamaño de partícula, teniendo en cuenta que los tamaños de partícula de los catalizadores Ir/TiO₂, son muy similares, como se muestra en la Tabla 1.

El comportamiento general de los catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂ (Serie Ir/G_i) evidencia que estos no resultan muy eficientes en la hidrogenación de la acroleína, pues la conversión y actividad inicial y TOF son muy bajos, si se los compara con la eficiencia presentada en la hidrogenación de la molécula de crotonaldehído, que se discute más adelante. Estos resultados sugieren que la molécula de acroleína y/o el producto formado (alcohol alílico) ocasionan una obstrucción de los sitios activos presentes en los catalizadores, disminuyendo así la eficiencia de los mismos en la reacción de hidrogenación. Lo anterior ha sido explicado por diversos autores como una desactivación parcial del catalizador, por una decarbonilación del aldehído insaturado [4, 29]. De igual manera debe tenerse en cuenta que la estructura de la molécula de crotonaldehído favorece de manera importante la hidrogenación hacia el alcohol insaturado gracias al efecto estérico generado por el grupo sustituyente (metilo) presente en el crotonaldehído, a diferencia de la acroleína que no posee tales sustituyentes [11]. Según los resultados del análisis realizado por GC-MS, logró establecerse que el único producto de la hidrogenación de acroleína sobre los catalizadores estudiados es el alcohol alílico (alcohol insaturado). Esto es un resultado interesante dada la alta selectividad de los catalizadores de Ir soportado, lo que sugiere a estos materiales como una atractiva alternativa dada la posibilidad de ser usados a escala industrial.

La temperatura de reducción de los catalizadores tiene un efecto marcado sobre su comportamiento catalítico. Se observó que los catalizadores reducidos a alta temperatura exhiben mejores resultados en parámetros como conversión, actividad inicial y TOF, lo que puede ser explicado por el efecto SMSI, generado al reducir los catalizadores con altos contenidos de TiO₂ a temperaturas por encima de 773 K, favoreciendo de manera importante la hidrogenación de la molécula de aldehído acroleína. La presencia del efecto SMSI en estos catalizadores logró comprobarse a través de los análisis realizados por quimisorción de hidrógeno (relación H/Ir) y XPS, discutidos previamente. Este comportamiento ha sido estudiado y comprobado a fondo en diversas investigaciones relacionadas con la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados [4-10].

Tabla 4. Hidrogenación de acroleína sobre catalizadores de Ir soportado. % de Conversión a 1h de reacción, Actividad Inicial y Turn Over Frequency (TOF)

Table 4. Acrolein hydrogenation over Ir supported catalysts. Conversion % at 1h of reaction, Initial Activity and Turn Over Frequency (TOF)

Catalizador	Conversión (%)	Actividad Inicial ($\mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$)	TOF (s^{-1})
Ir/SiO ₂ LT	4.1	0.2	0.3
Ir/TiO ₂ LT	25.5	5.3	1.2
Ir/G ₁ LT	4.3	0.4	0.02
Ir/G ₂ LT	0.7	0.07	0.01
Ir/G ₃ LT	1.4	0.4	0.1
Ir/G ₄ LT	5.7	0.5	0.55
Ir/SiO ₂ HT	5.2	0.4	0.04
Ir/TiO ₂ HT	37.7	10.1	6.5
Ir/G ₁ HT	3.7	0.17	0.1
Ir/G ₂ HT	1.3	0.2	0.08
Ir/G ₃ HT	2.0	0.08	0.01
Ir/G ₄ HT	9.0	1.2	0.06

Teniendo en cuenta lo anterior se esperaría que el catalizador Ir/G₁ LT, exhibiera valores de conversión más bajos que su contraparte el catalizador Ir/G₁ HT, sin embargo esto no corresponde al comportamiento observado. Esto se puede explicar en función de la gran cantidad de sitios hidrogenantes presentes en este catalizador, como lo demuestra su valor H/Ir (0.390), siendo este un catalizador más eficiente. Al analizar el comportamiento general de los catalizadores estudiados, se puede concluir que para la hidrogenación de acroleína el catalizador Ir/TiO₂ HT, ofrece los mejores resultados, seguido del catalizador Ir/G₄. Ambos catalizadores son favorecidos por el efecto SMSI, y la cantidad de TiO₂ presente en los mismos.

La Figura 3, muestra la evolución de la conversión en la hidrogenación de acroleína a lo largo de 7 horas de reacción, sobre catalizadores de Ir soportado reducidos a alta temperatura, donde se puede observar claramente que los catalizadores Ir/TiO₂ superan de manera importante los porcentajes de conversión de los catalizadores soportados en SiO₂ y en el soporte mixto (Ir/TiO₂ - SiO₂).

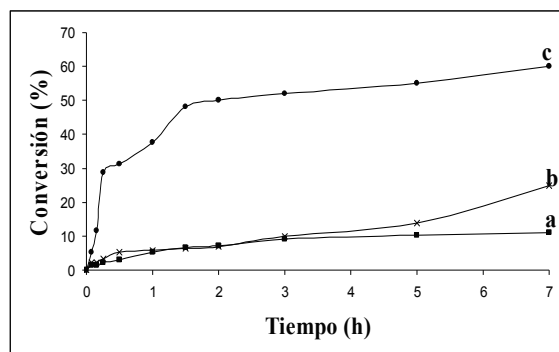


Figura 3. Evolución de la conversión en la hidrogenación de acroleína sobre catalizadores de Ir soportado (HT). **a.** Ir/G₄; **b.** Ir/SiO₂; **c.** Ir/TiO₂

Figure 3. Evolution of conversion in the acrolein hydrogenation on Ir supported catalysts (HT). **a.** Ir/G₄; **b.** Ir/SiO₂; **c.** Ir/TiO₂

3.2.2 Hidrogenación de Crotonaldehído

La evaluación catalítica (Tabla 5) evidenció que los catalizadores soportados en TiO₂ y/o en el óxido mixto, presentan mejor comportamiento

catalítico comparados con los catalizadores Ir/SiO₂. El contenido de TiO₂ tiene un marcado efecto en el comportamiento catalítico. Se observó que la conversión, la actividad inicial y los valores TOF, aumentan en los catalizadores con mayor contenido de TiO₂.

En la serie de catalizadores LT se observa que el catalizador Ir/TiO₂ LT, presenta mejor comportamiento catalítico que los catalizadores de la serie Ir/G_i LT. Un comportamiento similar se observó al comparar el catalizador Ir/TiO₂ HT con los catalizadores Ir/G₁ - Ir/G₂ HT.

Tabla 5. Hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportado. % de Conversión a 1h de reacción, Actividad Inicial y Turn Over Frequency (TOF)

Table 5. Crotonaldehyde hydrogenation over Ir supported catalysts. Conversion % at 1h of reaction, Initial Activity and Turn Over Frequency (TOF)

Catalizador	Conversión (%)	Actividad Inicial (μmols ⁻¹ g ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
Ir/SiO ₂ LT	14.9	11.0	0.3
Ir/TiO ₂ LT	22.3	22.0	1.14
Ir/G ₁ LT	21.7	24.0	1.18
Ir/G ₂ LT	18.0	26.2	2.02
Ir/G ₃ LT	18.2	20.3	1.50
Ir/G ₄ LT	17.6	20.0	1.04
Ir/SiO ₂ HT	18.2	21.8	0.04
Ir/TiO ₂ HT	37.7	23.9	6.5
Ir/G ₁ HT	34.0	27.0	20.0
Ir/G ₂ HT	36.4	37.6	17.0
Ir/G ₃ HT	44.1	45.0	10.01
Ir/G ₄ HT	52.4	58.3	66.0

Los catalizadores HT presentan mayor conversión que su contraparte LT, esto se explica en función del efecto SMSI, que favorece la conversión y la orientación de la molécula de aldehído insaturado para la hidrogenación del enlace C=O, permitiendo alta selectividad hacia el alcohol insaturado [4, 10, 13, 22, 24-26]. Así el catalizador Ir/G₄ HT, exhibe el mejor comportamiento catalítico, pues

tiene el mayor porcentaje de TiO_2 (óxido parcialmente reducible con efecto SMSI).

Todos los catalizadores analizados presentan un 100% de selectividad hacia el alcohol crofílico. Por espectrometría de masas (GC/MS), se determinó que el principal producto de la hidrogenación de crotonaldehído fue el alcohol crofílico.

En la figura 4, se observa la evolución de la conversión a lo largo del tiempo de reacción, donde se evidencia que los catalizadores Ir/Gi, reducidos a alta temperatura presentan los mayores niveles de conversión, lo que se atribuye de igual manera al efecto SMSI explicado anteriormente. Vale la pena mencionar que un comportamiento muy diferente se observó en la hidrogenación de acroleína, donde los mejores resultados se obtuvieron al usar catalizadores Ir/ TiO_2 .

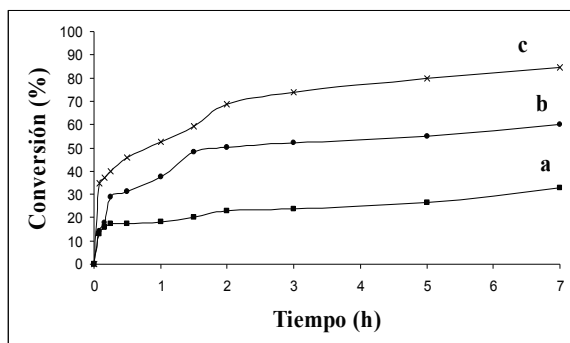


Figura 4. Evolución de la conversión en la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportado. **a.** Ir/SiO₂; **b.** Ir/TiO₂; **c.** Ir/G₄

Figure 4. Evolution of conversion in the crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts. **a.** Ir/SiO₂; **b.** Ir/TiO₂; **c.** Ir/G₄

4. CONCLUSIONES

- Los resultados de caracterización por Quimisorción de H₂ y XPS, permitieron confirmar que los catalizadores soportados en titania y reducidos a alta temperatura (773 K) presentan el efecto SMSI.

- El efecto SMSI generado en los catalizadores Ir/ TiO_2 e Ir/ TiO_2 -SiO₂ (HT), favorece de manera importante el comportamiento catalítico, tanto en

la hidrogenación de acroleína como de crotonaldehído.

- Los resultados de la evaluación catalítica permitieron establecer que los catalizadores analizados presentan mayores niveles de conversión, actividad inicial y TOF en la hidrogenación de crotonaldehído que en la hidrogenación de acroleína.

- Los catalizadores Ir/ TiO_2 -SiO₂ (Serie G) HT y LT, muestran valores de conversión, actividad inicial y TOF muy bajos, en la hidrogenación de acroleína. El catalizador Ir/ TiO_2 HT exhibe los mejores resultados en esta reacción.

- En la hidrogenación del crotonaldehído se observó un comportamiento diferente, donde los catalizadores Ir/ TiO_2 -SiO₂ (Serie G), exhiben el mejor comportamiento catalítico, siendo Ir/G₄ HT, el que ofrece mayores porcentajes de conversión, actividad inicial y TOF.

- La falta de grupos sustituyentes en el enlace C=C, hace de la acroleína una molécula de difícil hidrogenación hacia su alcohol insaturado (alil alcohol); en el crotonaldehído el efecto estérico generado por el grupo sustituyente (metil), favorece la hidrogenación del enlace C=O, y por tanto la obtención del crotil alcohol; lo que explica los resultados observados en la hidrogenación de estos aldehídos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por el soporte financiero aportado para el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

[1] BAILIE, J., ABDULLAH, H., ANDERSON, J., ROCHESTER, C., RICHARDSON, N., HODGE, N., ZHANG, J., BURROWS, A., KIELY, C. and HUTCHINGS, G. Hydrogenation of but-2-enal over supported Au/ZnO catalysts, PCCP 3 (2001) 4113–4121.

- [2] BAILIE, J. and HUTCHINGS, G. Promotion by sulfur of gold catalysts for crotyl alcohol formation from crotonaldehyde hydrogenation, *Chem. Commun.* (1999) 2151–2152.
- [3] DELBECQ, F. and SAUTET, P. Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of α - β -unsaturated aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption, *J. Catal.* 152 (1995) 217–236.
- [4] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G and REYES P. Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂, *Appl. Catal.*, 248, 59-65, 2003.
- [5] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G., GINA PECCHI AND REYES P. Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 179 293-299, 2002.
- [6] ROJAS, H., BORDA, G., MURCIA, J.J., FIERRO, J.L.G., REYES, P. and OPORTUS, M. Hydrogenation of citral on Ir/SiO₂ catalysts. Effect of the addition of Nb₂O₅ on surface and catalytic properties. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 92, 369 – 376, 2007.
- [7] ROJAS, H., BORDA, G., REYES, P., CASTAÑEDA, J. AND FIERRO, J.L.G. Synthesis, characterization and catalytic behavior of the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ system in the citronellal hydrogenation. *J.Chil.Chem.Soc.*, Vol. 53. No.2, 1393 – 1397, 2008.
- [8] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G and REYES P. The solvent effect in the hydrogenation of citral over Ir and Ir-Fe/TiO₂ catalysts. *J.Chil Chem. Soc.*, Vol.52, No.2, 1155-1159, 2007.
- [9] REYES, P., AGUIRRE, M.C., PECCHI, G. AND FIERRO, J.L.G. Crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 164, 245–251, 2000.
- [10] ROJAS, H., BORDA, G., MURCIA, J., REYES, P. and ROJAS, R. Hidrogenación de Crotonaldehído Sobre Catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂. *Dyna.*, 157, Año 76, 173 – 180, 2009.
- [11] CLAUS, P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts, *Appl. Catal.*, 291, 222-229, 2005.
- [12] GROLING, J., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, seventh ed, Wiley-VCH, Weinheim. Available: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic>. Electronic Release 2003.
- [13] CLAUS, P. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds, *Topics Catal.*, 5, 51-62, 1998.
- [14] GALLEZOT, P., RICHARD, D. Characterization and selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation of graphite-supported platinum catalysts prepared from a zero-valent platinum complex, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40, 81-126, 1998.
- [15] CLAUS, P. Catalysis of Organic Reactions, En: *Chemical Industries Series*, (Ed. R.E. Malz, Jr.), Vol. 68, Marcel-Dekker, New York, 419–422, 1996.
- [16] MOHR, C., HOFMEISTER, H., LUCAS, M. and CLAUS, P. Gold-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acrolein, *Chem. Ing. Tech.* 71 (1999) 869–873.
- [17] MOHR, C., HOFMEISTER, H., LUCAS, M. and CLAUS, P. Gold Catalysts for the Partial Hydrogenation of Acrolein, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 324–328.
- [18] CLAUS, P., BRÜCKNER, A., MOHR, C. and HOFMEISTER, H. Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11430–11439.
- [19] SCHIMPF, S., LUCAS, M., MOHR, C., RODEMERCK, U., BRÜCKNER, A., RADNIK, J., HOFMEISTER, H. and CLAUS, P. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in

hydrogenation and oxidation reactions, *Catal. Today* 72 (2002) 63–68.

[20] MOHR, C., HOFMEISTER, H. and CLAUS, P. The influence of real structure of gold catalysts in the partial hydrogenation of acrolein, *J. Catal.* 213 (2003) 86–94.

[21] MOHR, C., HOFMEISTER, H., RADNIK, J. and CLAUS, P. Identification of Active Sites in Gold-Catalyzed Hydrogenation of Acrolein, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1905–1911.

[22] ZANELLA, R., LOUIS, C., GIORGIO, S. and TOUROUDE, R.. Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism, *J. Catal.* 223 (2004) 328–339.

[23] BAILIE, J. and HUTCHINGS, G. Promotion by sulfur of Ag/ZnO catalysts for the hydrogenation of but-2-enal, *Catal. Commun.* 2 (2001) 291–294.

[24] PONEC, V. On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones, *Appl. Catal. A*, 149, 27–48, 1997.

[25] ARAI, M., OBATA, A., USUI, K., SHIRAI, M. AND NISHIYAMA, Y. Activity for liquid-phase hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes of supported platinum catalysts prepared through low-temperature reduction. *Appl. Catal. A: Gen.*, 146, 381 – 389, 1996.

[26] MARINELLI, T. B. L., NABUURS, S. and PONEC, V. Activity and Selectivity in the Reactions of Substituted α,β -Unsaturated Aldehydes. *J. Catal.* 151, 431 – 438, 1995.

[27] DANDEKAR, A. and VANNICE, M.A. Carbon-Supported Copper Catalysts: I. Characterization., *J. Catal.* 183, 131 – 154, 1999.

[28] VANNICE, M.A. and SEN, B. Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum., *J. Catal.* 115, 65 – 78, 1989.

[29] SINGH, K., SYSAK, N., and VANNICE, M. Liquid-phase hydrogenation of citral over pt/sio₂ catalysts: II. hydrogenation of reaction intermediate compounds, *J. Catal.* 191, 181–19, 2000.