



Síntesis de catalizadores coloidales de Ir, Au soportados para la hidrogenación de citral

**Synthesis of colloidal catalysts Ir, Au supported for the hydrogenation of citral**

Hugo Alfonso Rojas Sarmiento<sup>1</sup>, Sonia Mancipe Estevez<sup>1</sup>, José Jobanny Martínez Zambrano<sup>1</sup>

*1: Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.*

## RESUMEN

En este trabajo se estudiaron coloides soportados de Ir y Au soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparados por un método de reducción con  $\text{H}_2$  a alta presión en medio básico. Los resultados indican que es necesario una posterior reducción con hidrogeno para incrementar las propiedades de quimiadsorción y promover la actividad catalítica, lo cual es dependiente del soporte empleado.

Palabras daves: coloide, citral, hidrogenación,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

## ABSTRACT

In this work were studied colloids of Ir and Au supported on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  prepared by method of reduction with  $\text{H}_2$  at high pressure in basic medium. The results indicate that it is necessary a subsequent reduction with  $\text{H}_2$  to increase the chemisorptions properties and promote the catalytic activity, which is dependent on the support used.

**Keywords:** Colloids, citral, hydrogenation,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Para citar este artículo: Rojas Sarmiento HA, Mancipe Estevez S, Martínez Zambrano JJ. Síntesis de catalizadores coloidales de Ir, Au soportados para la hidrogenación de citral. Bistua .2011;9(2):78-82

+Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de separatas: Hugo Alfonso Rojas Sarmiento. *Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia*; [hurojas@udec.cl](mailto:hurojas@udec.cl)

Recibido: Noviembre 30 de 2010

Aceptado: Agosto 20 de 2011

## Introducción

En catálisis heterogénea, el control de las características de partículas soportadas es uno de los principales objetivos para establecer la relación entre la estructura y la reactividad. El uso adecuado de métodos de preparación de catalizadores es necesario para el control del tamaño, la estructura y la localización de las partículas. La actividad y selectividad depende en muchos casos de la dispersión obtenida y del tamaño de partícula obtenido, así por ejemplo en la preparación de catalizadores de Au soportado este aspecto no es trivial, esto debido al complicado procedimiento experimental y a la sinterización de las partículas de Au que las hace inactivas al incrementar el tamaño a más de 5 nm (Haruta 2001).

Uno de los métodos más utilizados en la síntesis de catalizadores de Au, es el método de depósito precipitación (DP), limitando su aplicación solo a soportes anfóteros (Haruta 2002). Otro de los métodos es la impregnación de coloides, obtenidos por la reducción química de precursor metálico mediante un reductor químico (Mertens 2007). Para evitar la oxidación de las nanopartículas metálicas estas pueden ser impregnadas sobre óxidos, manteniendo el tamaño de partícula generado durante el proceso coloidal que generalmente es independiente del soporte utilizado (Bonneman 1996). Por el método tradicional de impregnación de la partícula metálica sobre el soporte la distribución del tamaño de partícula es más difícil de controlar ya que el proceso de reducción ocurre después de la deposición del precursor en el catalizador.

La naturaleza del reductor determina en gran medida la forma, el tamaño y las propiedades catalíticas de las partículas resultantes (Sau 2010). Hay que tener en cuenta los criterios de estabilidad de la especie coloidal por lo que es necesaria la presencia de agentes estabilizantes (Campelo 2009), sin embargo el estabilizante puede afectar la selectividad catalítica del metal. Turkevich et al, (Turkevich 1951) propusieron el primer protocolo estándar reproducible para la preparación de coloides de oro (la reducción de  $[\text{AuCl}_4]$  con citrato de sodio), sin embargo el tamaño obtenido siempre resulta mayor de 5 nm.

En este sentido, resultan promisorias metodologías en las que el soporte sirve de estabilizante de partículas coloidales menores a 5 nm (Campos 2010) usando hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) como agente reductor. Las condiciones de alta presión (4,13 MPa) y medio básico, favorecen la solubilidad del metal en la solución y a su vez desplaza el equilibrio de óxido-reducción a la formación del metal reducido. Este método ha sido empleado con éxito en la hidrogenación enantioselectiva de 1 fenil 1,2-propanodiona.

En el presente trabajo, se estudia la formación de coloides a alta presión de hidrogeno con dos metales catalíticamente distintos, oro e iridio y la posibilidad que puedan ser activos en la hidrogenación selectiva de citral para la obtención de sus alcoholes insaturados nerol y geraniol. Esta reacción ha sido ampliamente debido a que sus productos son útiles en la industria de la química fina (Claus, 2005, Gallezot 1998) y representa un reto desde el punto de vista termodinámico debido a que es más fácil hidrogenar el doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  que el grupo  $\text{C}=\text{O}$  (Claus, 2005, Gallezot 1998, Milone 2007).

## METODOLOGÍA

### Síntesis de los catalizadores

Las muestras coloidales de Au (1%) e Ir (1%) se prepararon en suspensión del soporte ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) por el método de  $\text{H}_2$  a alta presión en un medio básico reportado por Reyes et al (2011) para lo cual 3 g de soporte ( $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Merck), el precursor de Ir ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , Aldrich) y de Au ( $\text{HAuCl}_4$ , Aldrich) al 1% de la carga metálica nominal y una solución estequiométrica de NaOH, se sometieron a una presión de  $\text{H}_2$  de 4,13 MPa en un autoclave recubierto de teflón durante 24 horas con agitación a 1000 rpm, posterior filtración y secado bajo vacío a temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos fueron reducidos a 773 K.

### Caracterización

El área superficial de los sólidos fue evaluada por el método del punto B para lo cual se efectuó fisiorción de nitrógeno a 77K en modalidad dinámica usando un equipo Micromeritics Autochem 2920. Análisis de difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas del soporte y catalizadores se realizaron en un equipo X'Pert + PRO system PANalytical (configuración: Bragg-Brentano). Se utilizó la técnica de temperatura programada de reducción (TPR) para comprobar la reducibilidad del metal y posibles interacciones metal-soporte, su utilizo un equipo Autochem 2920 asistido por espectrometría de masas, utilizando una mezcla de 10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (30  $\text{mL min}^{-1}$ ). Para determinar la dispersión metálica, se realizaron estudios de quimisorción de  $\text{H}_2$  bajo la metodología de titulación oxígeno-hidrógeno a 308 K en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

### Actividad catalítica

La reacción de hidrogenación de citral fue realizada en un reactor tipo Parr a 363 K a una presión de  $\text{H}_2$  de 0.62 MPa utilizando 0.2 g de catalizador y 50 mL de una solución 0.05 M de citral (Merck) en n-heptano (ROJAS 2008). El tiempo de reacción fue de 7 h. Previo a la reacción, los catalizadores fueron activados in-situ a 363 K a presión atmosférica. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases utilizando una columna

80

capilar HP Wax. Se verificó la ausencia de actividad catalítica del soporte en las condiciones establecidas.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra los datos de superficie específica obtenida de los soportes y los catalizadores. Con respecto a los sólidos soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se observa que los valores de área superficial no son afectados por la incorporación del metal. La dispersión metálica de los catalizadores coloidales se realizó por titulación  $\text{O}_2\text{-H}_2$  a 308 K. Los sólidos secos no mostraron propiedades de quimiadsorción por lo que se redujeron en atmósfera de hidrógeno a 773 K. A partir del volumen de monocapa adsorbida de las isotermas de quimiadsorción se calculó la dispersión metálica (tabla 1). Los resultados muestran que los valores son dependientes del soporte empleado. Es claro que hay una mayor dispersión del metal cuando es soportado en  $\text{TiO}_2$  y se reduce cuando es depositado sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estos resultados son explicados en relación al área superficial del soporte y a un posible tamaño de cristal metálico. Los resultados de quimiadsorción para los catalizadores de Au no se muestran debido a que el oro disocia el hidrógeno molecular.

Los perfiles de difracción de rayos X se muestran en la figura 1. Puede observarse que las señales típicas de reflexión de Au en  $38.2^\circ$  (111) y de Ir en  $41.1$  (111) en los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  se traslapan con las señales de rutilo, lo que no permite determinar el tamaño de partícula por este método. Para los sólidos soportados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no se observaron señales de los metales. Esto indica que los tamaños de partícula son menores a 5 nm.

Los perfiles de temperatura programada de reducción (TPR) de los catalizadores sintetizados en presencia de hidrógeno como agente reductor a altas presiones en medio básico se muestran en la figura 2. Es evidente que el metal en el proceso de síntesis se reduce y por tanto no hay una señal característica en el análisis de TPR, así el iridio y oro incorporado en el soporte se encuentra como  $\text{Ir}^0$  y  $\text{Au}^0$ .

La actividad catalítica expresada en conversión vs tiempo de reacción para la hidrogenación selectiva de citral de los sólidos estudiados se presenta en la figura 3, en la tabla 1, se reporta la conversión ( $\alpha$ ) y selectividad a 2 h de reacción y actividad inicial al 5 % de conversión. Aunque los ensayos catalíticos se realizaron con los coloides obtenidos después de la impregnación en el reactor ( $\text{Ir/TiO}_2$  coloidal) se observó una muy baja conversión (1 %) y actividad inicial (0,01). Se compararon los resultados con catalizadores reducidos 773 K. La conversión de citral para el catalizador  $\text{Ir/TiO}_2$  fue del 5 %, y para  $\text{Ir/Nb}_2\text{O}_5$  fue de 4 %, y las actividades iniciales fueron respectivamente de  $0.09$  and  $0.05 \mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ .

Esto indica un aumento de la actividad cuando el coloide es reducido en flujo de hidrógeno, lo que se puede explicar debido a una redistribución de las partículas que permite una mejor dispersión del metal, de acuerdo a los resultados de quimiadsorción.

Los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ , se utilizaron únicamente reducidos. Los valores de conversión y actividad iniciales fueron bajos. Se explica este resultado teniendo en cuenta que el Au tiene una baja capacidad de disociación de hidrógeno y que la etapa limitante de la reacción en este tipo de reacciones de hidrogenación es la disociación de hidrógeno (Zanella 2004), lo cual ocasiona que el metal no aporte sitios de reducción para llevar a cabo la reacción.

Los resultados de selectividad muestran fundamentalmente alcoholes insaturados (geraniol y nerol) producto de la hidrogenación del grupo carbonilo y el aldehído insaturado (citronelal) de la hidrogenación del enlace olefínico conjugado del citral. Otros productos fueron observados principalmente sobre los catalizadores soportados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultado de otras reacciones paralelas. De la tabla 2 resulta importante mostrar que la selectividad es dependiente del soporte empleado, pero no puede establecerse una relación con el metal, dado que si bien el sólido  $\text{Au/TiO}_2$  presenta una selectividad del 100 % al alcohol, cuando es soportado en niobia la selectividad disminuye comparado con el catalizador de Ir.

Para explicar las diferencias obtenidas en este trabajo, debe ser considerada la dispersión obtenida y la necesidad de redistribución de las partículas metálicas cuando están son reducidas a 773 K. Las propiedades de quimiadsorción y actividad catalítica aumentan en los sólidos obtenidos a alta presión de  $\text{H}_2$  cuando se someten a este tratamiento, caso contrario sobre catalizadores convencionales de iridio donde la reducción a 773 K disminuye las propiedades de quimiadsorción, pero crea nuevos sitios activos que favorecen la hidrogenación selectiva del citral (Rojas 2003). Si bien el método de preparación con alta presión con  $\text{H}_2$  molecular permite obtener el metal reducido es posible que no se logre una adecuada dispersión que solo se logra si el metal es nuevamente reducido, sin embargo no es posible mejorar la actividad catalítica con respecto a otros métodos convencionales.

### CONCLUSIONES

Los resultados de caracterización de los coloides muestran que la actividad catalítica de los mismos van a depender del soporte empleado en este caso de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Se determinó que para incrementar las propiedades de quimiadsorción y modular la actividad catalítica en la hidrogenación de citral, los coloides obtenidos deben ser activados en un flujo de hidrógeno a 773 K.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece el soporte financiero COLCIENCIAS – UPTC - SENA bajo el proyecto N° 110948925094

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Bonneman H, Gerhard A. (1996). Enantioselective hydrogenation on platinum colloid. *Angew. Chem. Int. Engl.* **Vol 35**: 1992-1995.

Claus, P. (2005). Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. *Appl. Catal. A* **Vol 291**: 222-229.

Campelo J. M, Luna D. (2009). Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem.* **Vol 2**: 18-45.

Campos C, Oportus M. (2010). Modificación superficial de SiO<sub>2</sub> con cinconidina en la preparación de catalizadores de Pt usados en la reacción de hidrogenación enantioselectiva de 1 fenil 1,2-propanodiona. *Simposio Iberoamericano de Catálisis.* p. 99.

Gallezot, P. and D. Richard (1998). Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **Vol 40**: 81-126.

Haruta M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH.* **Vol 6**: 102-115.

Haruta M, Daté M. (2001). Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A.* **vol 222**: 427-437.

Mertens P, Poelman G. N. (2007). Au<sup>0</sup> nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts in the chemoselective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones to allylic alcohols. *Catal. Today.* **Vol 122**: 352-360.

Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, Schipilliti L, Galvagno S. (2007). A comparative study on the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today.* **Vol 122**: 341-351.

Reyes P, Rojas H. (2003). Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A.* **Vol 203**: 203-211.

Rojas H, Borda G. (2008). Liquid phase hydrogenation of citral and intermediaries over

Ir/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts: Kinetic study. *J. Mol. Catal. A.* **Vol 286**: 70-78.

Rojas H., Martinez J. (2008). Citral hydrogenation over Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Catal. Today.* **Vol 133**: 699-705.

Sau T. K, Rogach A. L. (2010). Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. *Adv. Mater.* **Vol 22**: 1781-1804.

Turkevich, J., Stevenson P. C. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Disc. Far. Soc.* **Vol 11**: 55-75.

Zanella R, Louis C, Giorgio S, Touroude R. (2004). Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO<sub>2</sub>: Structure sensitivity and mechanism. *J. Catal.* **Vol 223**: 328-339.

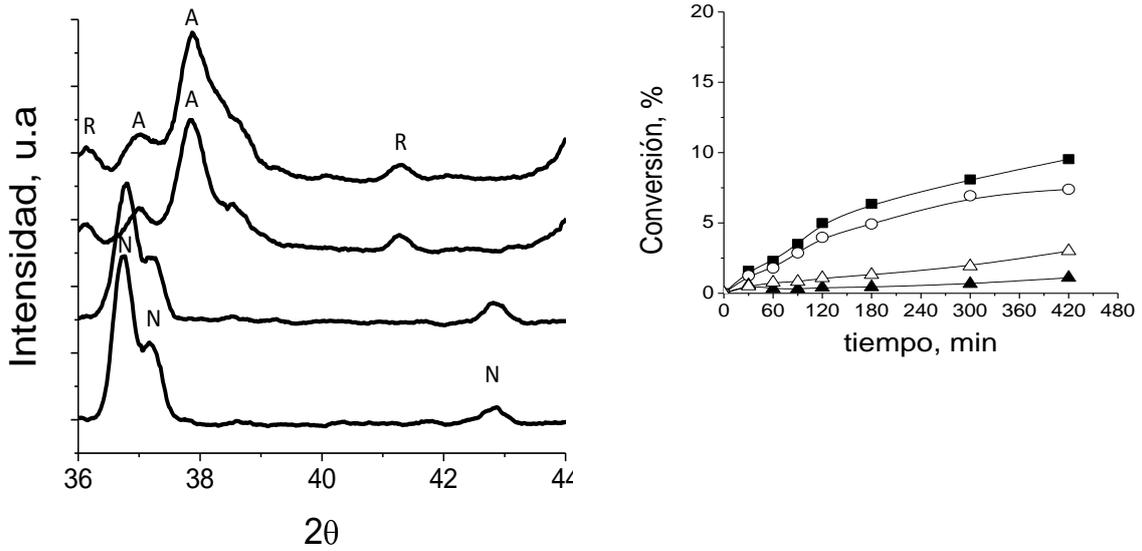
**Tabla 1.** Resultados de caracterización de Fisisorción de N<sub>2</sub>, resultados de dispersión expresada como H/M donde M es el metal empleado.

Catalizador	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	D
TiO <sub>2</sub>	60	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	-
Ir/TiO <sub>2</sub>	57	0.5
Au/TiO <sub>2</sub>	60	-
Ir/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0.3
Au/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	-

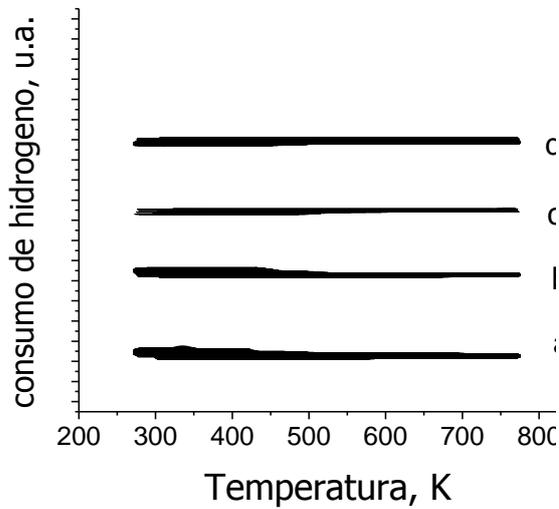
**Tabla 2.** Actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores estudiados

Catalizador	Actividad			
	$\alpha$ , %	inicial, $\mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$	S <sub>C=O</sub> , %	S <sub>otros</sub> , %
Ir/TiO <sub>2</sub> imp	1	0.01	23	87
Ir/TiO <sub>2</sub>	5	0.09	83	17
Au/TiO <sub>2</sub>	0.5	0.02	100	-
Ir/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	0.05	60	40
Au/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0.02	42	58

**Figura 1.** Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores estudiados. a: Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, b: Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, c. Ir/TiO<sub>2</sub>, d. Au/TiO<sub>2</sub>. Donde R es rutilo, A es anatasa y N es Niobia.



**Figura 2.** Perfiles de temperatura programada de reducción de los catalizadores estudiados. a: Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, b: Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, c: Ir/TiO<sub>2</sub>, d: Au/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.** Evolución de la conversión de citral en función del tiempo de reacción. ■ Ir/TiO<sub>2</sub>, ○ Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ▲ Au/TiO<sub>2</sub>, Δ Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.