



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Orgánica

Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación
y fotooxidación selectivas

TESIS DOCTORAL

JESÚS HIDALGO CARRILLO

CORDOBA 2011

TITULO: *Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación y fotooxidación selectivas*

AUTOR: *Jesús Hidalgo Carrillo*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2012
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-695-1272-2

Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación y fotooxidación selectivas.

Los Directores

D. Francisco José Urbano Navarro
Profesor Titular del Dpto. de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

D. Alberto Marinas Aramendía
Profesor Titular del Dpto. de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Córdoba.

Fdo: Jesús Hidalgo Carrillo
Córdoba a 27 de Julio de 2011

D. Francisco José Urbano Navarro, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICO:

Que el presente Trabajo de Investigación. Titulado “Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación y fotooxidación selectivas” que constituye la Memoria presentada por D. Jesús Hidalgo Carrillo para optar al Grado de Doctor en Ciencias, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica, bajo la dirección de los profesores D. Francisco José Urbano Navarro y D. Alberto Marinas Aramendía.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba a 27 de Julio de 2011

Fdo: Francisco José Urbano Navarro

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria forman parte de un Plan de Investigación subvencionado, con cargo a los Proyectos CTQ2008-01330 y CTQ2010-18126 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y acción complementaria PCI2006-A7-0658 cofinanciados con fondos FEDER. Asimismo, estas investigaciones han recibido la subvención de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, Proyectos de Excelencia P07-FQM-2695 y P08-FQM-3931 y P09-FQM-4781.

Dijo Séneca que para obrar, el que da debe olvidar pronto, y el que recibe, nunca, y siendo la memoria tan engañosa, intentaré plasmar el agradecimiento a todas las personas que han aportado algo, ya sea en lo profesional o en lo personal, para siempre recordarlas, gracias a todos.

De forma especial, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores, los profesores Dr. D. Francisco J. Urbano Navarro y Dr. D. Alberto Marinas Aramendía. Quiero agradecerles de sobremanera todo cuanto me han enseñado en ésta y en otras muchas materias, pues han sido unos verdaderos maestros, transmitiéndome saberes que no se aprenden en los libros y que sólo hombres conocedores como ellos, pueden llegar a hacerlo con tanta elegancia y tal facilidad.

A mi pareja por su apoyo, su comprensión y ayuda en la realización de esta memoria. Por su infinita paciencia conmigo en los momentos que la hacía objeto directo de todos mis nervios, tensiones y otras tantas cosas que nunca se mereció pero sin embargo aguantó, en fin, gracias María Teresa por tu amor.

A D. José María Marinas Rubio, agradecerle como responsable del grupo de investigación, que me haya permitido formar parte él. A los profesores D. Antonio Ángel Romero y Dña. María Ángeles Aramendía, por su apoyo y entrega de conocimientos dentro del laboratorio, al igual que los profesores D. Víctor Borau, D. Ángel García y Dña. Felipa M^a Bautista.

Al demás personal del departamento, ya sea docente (Cesar, Rafael Arrebola, Paco Romero, Marilud, Rafa Luque y Diego Luna), técnico (Pablo, Mercedes y Mariano, que desafortunadamente se fue al poco de yo entrar) o administrativo (Rafael Barbudo).

Al Profesor Vidal Barrón de la Unidad de Edafología del Dpto. de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales de la UCO, no solo por su asistencia en la realización de los difractogramas de rayos-X de los catalizadores, sino también, por su total disponibilidad en cualquier tipo de asunto, entregándome todo su conocimiento y trabajo de manera totalmente desinteresada.

A la Dra. Isabel M^a García, de la Unidad de Análisis (Espectrometría de Masas y Cromatografía) de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la UCO, por la realización de los análisis de ICP-MS de los catalizadores.

A D. Francisco Gracia, de la Unidad de Microscopia de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la UCO, por la ayuda en la realización de los análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM-EDX) de los catalizadores.

A D. Juan Isidro Corredor Coca, de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de los Servicios Centrales de Apoyo a la investigación (SCAI) de la UCO, por la ayuda en la realización de los análisis realizados a los catalizadores por XPS.

A la profesora D^a Rocío Raya del Departamento de Estadística e Investigación Operativa de la Universidad de Granada, por su inestimable ayuda en el desarrollo del análisis multivariable.

A D. Juan José Delgado, del Departamento de Estructura y Química de Nanomateriales de la Universidad de Cádiz, por la realización de los análisis de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y de técnicas que al principio fueron grandes desconocidas por nosotros como HAADF.

A los becarios, estos grandes desconocidos y siempre en la sombra, se merecen algo más que unas líneas en los agradecimientos. Muchos de ellos grandes amigos, que por suerte los conocí antes de esta andadura, y otros que con los que tuve el placer de trabajar y traspasaron la barrera del trabajo.

Comenzaré con mis amigos que conocí en la carrera (hace 10 años, parece mentira), y que el destino se negó a dividirnos y nos envió a cada uno a un departamento de química. A pesar de que por ellos viviré menos años, les tengo mucho cariño. Todos son los primeros, por ello, deben ir juntos:

Carlos, Carlitos
Godoy, el gordo
Puri, la regalito
Kaquisco, Mrs. Criterio
Trocoli, el trocoli

Muchos son los becarios (-amigos) con los que he compartido, y espero seguir compartiendo conocimientos en el laboratorio, cervezas en los bares, penas y comidas en el zulo y tabaco en ambas salidas del departamento, espero no olvidarme de ninguno: Elena (una gran persona, he tenido suerte en poder conocerla), Silvia (gracias por enseñarme, aunque fue poco porque pronto se marchó; fue un buen comienzo), Fran y Checa (¿un futuro matrimonio?), Lucrecia, Vicente, M^a Carmen, Fátima, Susana, Cristóbal, Rafa, Selvin, Marisa, Pineda, Alina, M^a José y otros tantos de los demás departamentos que si los nombrara llenaría otra tesis.

Y como no, a mis compañeras de sala estos últimos 6 meses de escritura, ¿Que hubiera sido sin ellas?, que buenos ratos hemos pasado en la cueva, incluso me volvieron a bautizar (Chusa), me aceptaron como una más. ¿Qué hacer?; si no puedes con ellas, únete. Gracias Eli, Dolo y Dolo (Lola).

Y al Dr. Mora; Manolo un párrafo para ti solo; no sabía donde incluirte, como éstas en tierra de nadie es difícil catalogarte, pero bueno. Espero poder realizar contigo esa colaboración para el HOLA (la revista con mayor índice de impacto en España) y poder seguir simulando esos gritos de animales en los congresos (el venado en época de berrea y el gato en celo).

A Dña. Paloma Jiménez, una magnífica diseñadora gráfica que confeccionó la portada de la memoria desinteresadamente. Que menos que intentar ayudarla, y por ello dejo el correo, por si algún día alguien que lea la tesis necesita una diseñadora gráfica: info@palomacreativa.com.

Y a todos mis amigos, ellos han sido también partícipes de esta tesis, creo que todos han escuchado alguna parte de esta memoria en las elegantes reuniones (peroles) en las casas de campo (chalets). Alguno incluso ha conseguido inspirarme en algún paso, y eso sin tener ningún tipo de título académico en propiedad (algo que me replantea bastante cosas), como Luichi. También a Crespo, Ángel, Fernan, Juanma, Diego, Luis, José, Juanjo, Miguel, Uceda, Marco y David.

Y otros con los que conviví, y a los que todavía les echo de menos como a rubito (el legendario Rabo), Alejandro (La Yenni!!!), José (el pollito), Christelle (la octava

pasajera), Chelo (mi vecina y madre de Córdoba) y su familia, Mahmoud (¿se escribirá así?), Lorena (¿tomamos la última en el Underground?), Lora y esos magníficos veterinarios, y muchos más, que espero que me perdonen, pero de la misma manera se lo agradezco.

Por último, mi más profundo agradecimiento a toda mi familia, mi padre, mi madre, mi hermana, mis abuelas y mis primos. Sin su gran ayuda y colaboración en todo cuanto emprendo, por la preocupación que siempre ha manifestado con mis proyectos y por su entrega desinteresada, creo y estoy seguro, de que hubiera sido imposible llegar hasta aquí. En especial a mis abuelos Antonio y Domingo, los cuales espero que estén disfrutando de lo que un día empezaron conmigo. También a otros, que aún no lo saben y llegan nuevos a la familia, pero seguro que tendré que agradecerles muchas cosas en el futuro; Mario, Rafael y María para cuando sepáis leer.

A mi familia

En memoria de Antonio y Domingo

Índice

I. Objetivos.	23
II.- Introducción.	29
II.1.- Hidrogenación Heterogénea.	31
II.1.1. Influencia de la estructura del sustrato.....	32
II.1.2. Influencia del metal.	35
II.1.2.a- Metales del grupo 8 (Ru y Os).	37
II.1.2.b.- Metales del grupo 9 (Co, Rh e Ir).....	38
II.1.2.c.- Metales del grupo 10 (Ni, Pd y Pt).	39
II.1.2.d.- Metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au).	40
II.1.3.- Forma y tamaño de la partícula metálica.....	42
II.1.4.- Influencia del soporte.	44
II.1.4.a.- Soportes parcialmente reducibles e interacción fuerte metal-soporte.	44
II.1.4.b. Soportes reducibles y formación de aleaciones.	45
II.1.5.- Pretratamiento del catalizador.	46
II.1.5.a.- Temperatura de reducción del catalizador.....	46
II.1.6.- Efectos de las variables de reacción.....	47
II.1.6.a.- Temperatura.	47
II.1.6.b.- Presión de hidrógeno.	48
II.1.6.c.- Disolvente.	49
II.2.- Fotocatálisis.	50
II.2.1.- Introducción.	50
II.2.2. Efectos de las variables experimentales.	52
II.2.2.a.- Masa del catalizador.	52
II.2.2.c.- Rendimiento cuántico.....	53
II.2.2.d.- Naturaleza y concentración inicial del sustrato.....	53
II.2.2.e.- pH.	54
II.2.2.f.- Temperatura de reacción.	54
II.2.3.- Procesos de oxidación en fotocatalisis.	55
III. Síntesis de catalizadores	61
III.1. Introducción.....	61
III.2.- Deposición-precipitación.....	64
III.3.- Deposición-precipitación modificado.....	65
III.4.- Impregnación.....	66
III.5.- Sol-gel.	67
IV.- Caracterización de catalizadores.	71
IV.1- Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.	71
IV.1.a.- Introducción.....	71
IV.1.b.- Resultados.....	73
IV.2.- Análisis químico elemental: ICP-MS.....	74
IV.2.a.- Introducción.....	74

IV.2.b.- Resultados.....	75
IV.3.- Análisis químico elemental: SEM-EDX.....	78
IV.3.a.- Introducción.....	78
IV.3.b.- Resultados.....	79
IV.4.- Reducción a temperatura programada (TPR).....	80
IV.4.a.- Introducción.....	80
IV.4.b.- Resultados.....	82
IV.5.- Difracción de rayos-X (DRX).....	89
IV.5.a.- Introducción.....	89
IV.5.b.- Resultados.....	91
Platino soportado sobre óxidos metálicos.....	91
Platino soportado sobre fosfatos naturales.....	97
Óxido de titanio soportado sobre fosfatos naturales.....	98
IV.6.- Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	101
IV.6.a.- Introducción.....	101
IV.6.b.- Resultados.....	101
IV.7.- Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA).....	105
IV.7.a.- Introducción.....	105
IV.7.b.- Resultados.....	106
IV.8.- Microscopía electrónica de transmisión.....	108
IV.8.a.- Introducción.....	108
IV.8.b.- Resultados.....	110
IV.9.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	117
IV.9.a.- Introducción.....	117
IV.9.b.- Resultados.....	118
Platino soportado sobre óxido de cinc (Pt _m /ZnO).....	119
Platino soportado sobre fosfatos naturales.....	123
Óxido de titanio soportado sobre fosfatos naturales.....	132
IV.10.- Quimisorción de Hidrógeno.....	135
IV.10.a.- Introducción.....	135
IV.10.b.- Resultados.....	138
IV.11.- Espectroscopia infrarroja.....	139
IV.11.a.- Introducción.....	139
IV.11.b.- Resultados.....	140
V.- Reducción de compuestos carbonílicos α,β- insaturados.....	145
V.1.- Platino soportado sobre óxidos metálicos.....	145
V.1.a.- Procedimiento experimental y ensayos preliminares.....	146
V.1.b.- Influencia de la temperatura de reducción del catalizador.....	148
Catalizador Pt _m /ZrO ₂	150
Catalizador Pt/ZnO.....	150

Catalizador Pt/SnO ₂	151
Catalizador Pt/Fe ₂ O ₃	152
Catalizador Pt _m / Fe ₃ O ₄	153
Catalizador Pt _m /TiO ₂	154
V.1.c.- Influencia del disolvente.	155
Pt _m /ZrO ₂ -180.....	157
Pt _m /ZnO-175	157
Pt _m /SnO ₂ -270	159
Pt _m /Fe ₂ O ₃ -130.....	159
Pt _m /Fe ₃ O ₄ -250.....	160
Pt _m /TiO ₂ -400	160
V.1.d.- Estudio previo de reducción del Pt _m /ZnO.....	162
V.1.e.- Análisis multivariable de las condiciones de reacción.	167
V.1.f.- Reutilización del Pt _m /ZnO en condiciones óptimas de reacción.....	178
V.2.- Platino soportado sobre fosfatos naturales.....	187
V.2.a.- Ensayos preliminares.	188
V.2.b.- Influencia de la temperatura de reducción del catalizador.....	189
V.2.c.- Influencia de la adición de distintos cloruros metálicos al medio de reacción... ..	192
V.2.d.- Reutilización.....	194
VI.- Fotocatálisis.....	199
VI.a. Dispositivo Experimental.	203
VI.b. Ensayos preliminares.....	205
VI.1.- Fotooxidaciones selectivas de TiO ₂ soportado sobre fosfatos naturales.	206
VI.1.a.- Resultados fotocatalíticos.....	207
VI.2.- Fotooxidaciones utilizando platino soportado sobre óxidos metálicos.....	209
VII. Conclusiones.....	215
VIII. Bibliografía	221

I. Objetivos

I. Objetivos.

Se establecen dos objetivos genéricos en este proyecto de Tesis Doctoral que se describen seguidamente:

1.- Estudiar el proceso de reducción quimioselectiva de compuestos carbonílicos α,β -insaturados, desde el punto de vista de la selectividad hacia el alcohol insaturado, como producto de la reducción selectiva del grupo carbonilo. Para conseguir este objetivo global, establecemos dos objetivos parciales:

1.A.- Optimización de la selectividad del proceso mediante el análisis de la influencia de parámetros relacionados con el catalizador metálico soportado: tipo de metal e influencia del soporte y del proceso de activación del catalizador.

1.B.- Una vez optimizadas las variables relativas al catalizador, se abordará el estudio de la influencia de las condiciones de reacción (temperatura, presión inicial de hidrógeno, aditivos y disolvente) sobre el rendimiento a alcohol insaturado.

2.- Estudiar el proceso de fotooxidación selectiva de 2-propanol en fase gaseosa como reacción modelo que permita evaluar la actividad fotocatalítica de diversos catalizadores heterogéneos. De nuevo, este objetivo general se estructura en dos más concretos:

2.A Estudio del efecto de la incorporación de Pt a un TiO_2 comercial (P25, Degussa) utilizado habitualmente como fotocatalizador de referencia, en la fotooxidación selectiva de 2-propanol.

2.B.- Como consecuencia de la Acción Complementaria Internacional firmada entre nuestro Grupo de Investigación y el Grupo del Prof. Sebti de la *Universidad Hassan II - Mohammedia* de Casablanca (Marruecos) sobre valorización de fosfatos naturales marroquíes, se abordó el estudio de la utilización de dichos fosfatos naturales como soportes de TiO_2 y su evaluación como fotocatalizadores en la fotooxidación selectiva de 2-propanol, en fase gas.

Metodología Experimental y Plan de Trabajo.

La metodología a seguir está basada en la síntesis y caracterización de diferentes catalizadores y su posterior aplicación al proceso de reducción selectiva de crotonaldehído, en fase líquida, o al proceso de fotooxidación de 2-propanol, en fase gas.

Síntesis de catalizadores.

Para la obtención de los catalizadores metálicos soportados se emplearán diferentes métodos de síntesis tales como deposición-precipitación, deposición-precipitación modificado e impregnación, con el fin de incorporar el metal a los soportes comerciales seleccionados.

Por otro lado, para la síntesis de catalizadores de TiO₂ soportado sobre fosfatos naturales, se utilizará el método sol-gel con diferentes métodos de envejecimiento del gel, tales como agitación a temperatura ambiente, microondas, reflujo y ultrasonidos.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados se caracterizarán desde el punto de vista de las propiedades texturales (Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno), estructurales (ATG, DRX, TEM, UV-Vis, FTIR y quimisorción de H₂) y químico-superficiales (ICP-MS, SEM-EDX, TPR, XPS).

Aplicación de los catalizadores

Reducción selectiva de crotonaldehído, en fase líquida.

Los catalizadores metálicos sintetizados se aplicarán al proceso de reducción selectiva de crotonaldehído, en fase líquida, en un reactor de hidrogenación de baja presión *Parr Instruments. Co.* El análisis de reactivos y productos tanto de la fase líquida como de la gaseosa, se realizará mediante cromatografía de gases con confirmación por espectrometría de masas.

Fotooxidación selectiva del 2-propanol en fase gaseosa.

Los experimentos relacionados con la fotooxidación en fase gaseosa del 2-propanol se realizarán en un foto-reactor, en el que el catalizador se expone a una corriente de alimentación gaseosa saturada con 2-propanol. De forma perpendicular al lecho catalítico se coloca una sonda de fibra óptica que enfoca la radiación UV producida por

una lámpara *UV Spotlight Lightningcure TM L8020 (Hamamatsu)*. El reactor se encuentra acoplado en línea a un cromatógrafo de gases HP6890 equipado con un sistema de válvulas que permite el análisis de la corriente gaseosa. El equipo está dotado de un detector FID, al que se encuentra acoplado un metanizador que permite determinar tanto el CO₂ como el CO, procedentes de la fotodestrucción del 2-propanol, mediante su transformación en metano.

II. Introducción

II.- Introducción.

Recién estrenado el siglo XX, Oswald define un catalizador como “una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales”; también anuncia que “el conocimiento científico y el control del fenómeno catalítico llevarán a resultados incalculables en el desarrollo de procesos tecnológicos”.

El objetivo de la investigación en la ciencia de la catálisis era la *actividad* para optimizar la velocidad de reacción. En el futuro, la *selectividad* para formar el producto deseado, sin que se formen subproductos, será el desafío principal de la investigación. Hoy en día, la comprensión a nivel de selectividad molecular tiene que mejorarse. Los nuevos métodos de preparación del catalizador son necesarios para el control del tamaño de partícula, de la estructura y de la localización de las partículas del catalizador soportado. La caracterización de los catalizadores, bajo las condiciones de la reacción es esencial. Las preocupaciones en la actualidad por la limpieza del aire, el agua y el suelo, proporcionan los desafíos para las soluciones catalíticas. Los procesos catalíticos globales que ocurren en los océanos y en la tierra deben ser explorados. Los campos de la catálisis enzimática, heterogénea y homogénea, combinados deben proporcionar las oportunidades para desarrollar nuevos procesos catalíticos.

El diseño y la caracterización de catalizadores es, en la actualidad, un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho, en los países industrializados, el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del PIB (Producto Interior Bruto). También está relacionado con el uso de catalizadores, la implantación de nuevas tecnologías para la generación de energía o para la protección del medio ambiente.

Los estudios dentro de la catálisis en general están encaminados a la búsqueda de aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. De este modo, la investigación de nuevos productos y su síntesis son disciplinas tecnológicas importantes para cada compañía especialista en catalizadores.

La naturaleza química del material determina si potencialmente puede ser, o no, un catalizador, siendo sus propiedades físicas las que condicionan en gran medida su eficacia y posible aplicación en un proceso concreto.

Además, en procesos complejos, en los que pueden tener lugar reacciones consecutivas o en paralelo, interesa obtener una selectividad alta a un determinado producto.

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los que tienen mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas.

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea elevada y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica.

Óxidos, aluminosilicatos (naturales o sintéticos), zeolitas, carbón activo,... son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo, por ser económicamente asequibles además de estables química, térmica y mecánicamente. Por otro lado, es posible modificar determinadas características de los sólidos (acidez-basidad, propiedades redox, tamaño de poros,...) mediante procesos sencillos, para adaptarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades físico-químicas de la superficie del sólido elegido como catalizador. Para que la catálisis tenga lugar es necesaria una interacción física, química o física-química entre el catalizador y el sistema de reactivos y productos que no modifique la naturaleza química del catalizador. La interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se produce en la superficie del primero y no involucra el interior del sólido.

Gran parte de las reacciones catalíticas en la industria hacen uso de catalizadores heterogéneos, de los que son representativos los constituidos por metales soportados, en los que la actividad, selectividad y durabilidad son características que favorecen el uso de los mismos en un amplio abanico de reacciones químicas bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Los catalizadores con alta dispersión, conteniendo pequeños cristales de metal, muestran una alta actividad por gramo de catalizador y, por tanto, pueden conducir a un mayor rendimiento.

En los últimos años, ha aumentado el interés, en diversos campos de investigación, en el uso de nanomateriales con partículas (nanopartículas) de 1 a 20 nm de tamaño. Éste es también el tamaño de las partículas del metal soportado que, en la última década, está incrementando su uso en catálisis heterogénea.

II.1.- Hidrogenación Heterogénea.

El Premio Nobel en Química fue otorgado en 1912 a Paul Sabatier por “su método de hidrogenación de compuesto orgánicos en presencia de metales finamente divididos, a través del cual se ha avanzado considerablemente en el progreso de la química orgánica en los años recientes”. Desde entonces, el conocimiento en las hidrogenaciones ha crecido continuamente. Pronto fue reconocido que el papel más importante del catalizador metálico soportado es generar hidrógeno atómico adsorbido que, a diferencia de la inerte molécula de hidrógeno, puede fácilmente ser adicionado a varios enlaces insaturados: C=C, C=O, C=N, etc.

La hidrogenación de varios compuestos orgánicos insaturados con catalizadores heterogéneos ha sido estudiada extensamente a lo largo de los años. Esto encuentra su razón de ser en que la hidrogenación es ampliamente utilizada por la Industria Química Pesada y Petroquímica, así como en la Industria Alimentaria, Farmacéutica y las basadas en Química Fina ¹.

La hidrogenación quimioselectiva del enlace carbonílico en un aldehído insaturado resulta difícil, puesto que la hidrogenación del doble enlace C=C es más favorable termodinámicamente que la hidrogenación del doble enlace C=O. Si hablamos en términos de energía de enlace, el grupo carbonílico tiene 35 kJ/mol más que el enlace

olefínico. Los alcoholes insaturados resultantes de la reducción del grupo carbonilo en este tipo de compuestos tienen gran interés en industrias farmacéuticas, de fragancias y desde el punto de vista químico, en general.

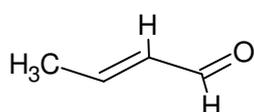
Existe un interés creciente en los últimos años por la hidrogenación de compuestos insaturados, como ponen de manifiesto el número de referencias bibliográficas existentes que estudian la hidrogenación del C=C y/o C=O para una serie de moléculas más o menos complicadas.

II.1.a. Influencia de la estructura del sustrato.

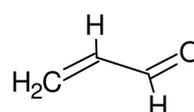
En la reducción selectiva de compuestos carbonílicos α,β -insaturados, la estructura del reactante es uno de los factores que modifica las selectividades hacia el producto deseado. Las ramificaciones en las inmediaciones del doble enlace olefínico conducen a mayores selectividades hacia alcohol insaturado. Así pues, las selectividades hacia el correspondiente alcohol insaturado decrecen en el siguiente orden de reactantes: cinamaldehído>3-metil-crotonaldehído>crotonaldehído>acroleína ². Son muchas las razones que afectan a la selectividad en los diferentes sustratos, tales como efectos eléctricos y estéricos del reactante o el modo de adsorción de éste. La concentración inicial de sustrato va a influir en el modo de adsorción del reactante ³. Además, la superficie del metal impone limitaciones geométricas; por ejemplo, su tamaño, forma, su geometría e imperfecciones van a condicionar la adsorción y por ello, la selectividad hacia los productos. Este aspecto será discutido más adelante. En la Tabla II.1.a.1, se muestran los aldehídos insaturados más estudiados en este tipo de hidrogenaciones.

En algunas reacciones de hidrogenación, tal como la hidrogenación del citral, los catalizadores monometálicos soportados son muy selectivos hacia el producto deseado, mientras que en la hidrogenación de la acroleína ⁴ o del crotonaldehído, ⁵ apenas puede observarse el alcohol insaturado entre los productos cuando se utilizan catalizadores convencionales. Además, la temperatura juega un papel muy importante, ya que el cambio de ésta, puede influir mucho en la selectividad, e influye en la adsorción del sustrato sobre la fase soportada, como puede observarse en la hidrogenación del citral sobre Pt/SiO₂ ⁶. Esta influencia será discutida más adelante (ver sección II.1.f.1.)

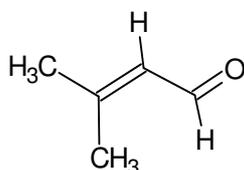
En este mismo sentido, un ejemplo del que actualmente se ocupa y preocupa la industria, es la reacción de hidrogenación del crotonaldehído o 2-butenal ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$). De este modo, en la presente Memoria, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de hidrogenación del crotonaldehído por su doble interés; por una parte en la industria de la Química Fina o Farmacéutica y, por otra, por su importancia académica, al ser el reactivo empleado, como sustrato modelo de reacción en hidrogenación de moléculas que contengan los dobles enlaces conjugados C=O y C=C . Los intentos de relacionar la reactividad de estas moléculas conjugadas con la de compuestos carbonílicos y etilénicos monoinsaturados parecen haber fallado.



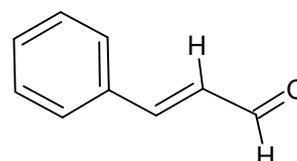
Crotonaldehído*



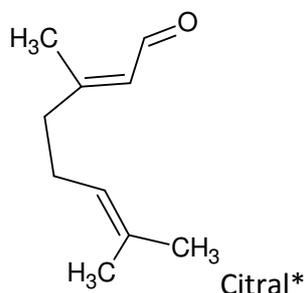
Acroleína



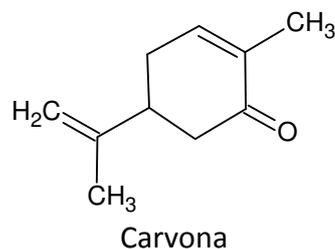
3,metil-crotonaldehído



Cinamalaldehído*



Citral*



Carvona

Tabla II.1.a.1. Aldehídos insaturados más utilizados en procesos de hidrogenación selectiva: acroleína (propenal), crotonaldehído (2-butenal), cinamalaldehído (3-fenil-2-propenal), citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) y carvona (2-Metil-5-(1-metiletenil)-2-ciclohexen-1-ona). Para los compuestos marcados con un asterisco se ha dibujado la forma E.

En la Figura II.1.a.1 se ilustran los diferentes productos resultantes de la reducción del crotonaldehído (Z+E)^{7,8}. En adelante, al referirnos tanto a este compuesto como al

producto de la hidrogenación selectiva del C=O, hablaremos simplemente de crotonaldehído y 2-butenol, si bien en ambos casos puede haber dos isómeros (Z y E). Asimismo, los resultados serán dados como suma de ambos isómeros, aunque se obtiene predominantemente la forma E, menos impedida estéricamente. Como puede verse en la Figura II.1.a.1, hay distintas rutas de hidrogenación del crotonaldehído. Puede pasar al alcohol insaturado (paso 1) o evolucionar hasta butanal (pasos 2 y 1+5), o terminar como 1-butanol (pasos 1+3 y 2+4).

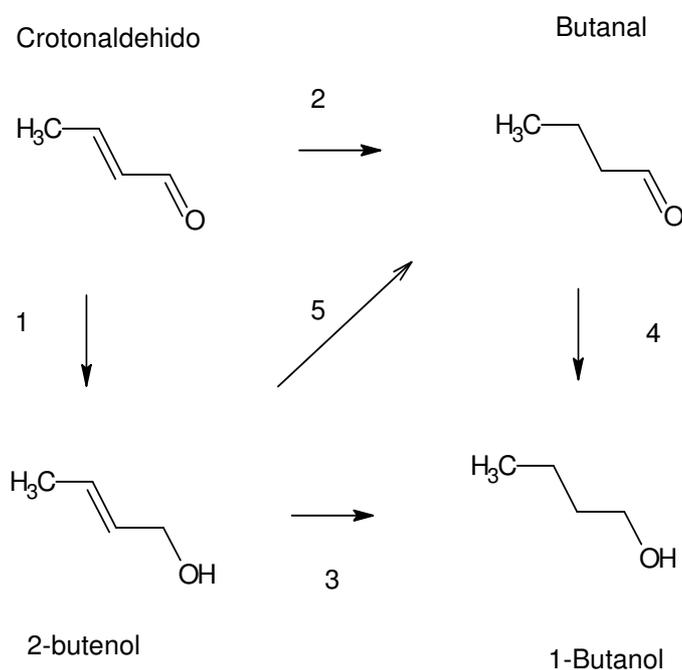


Figura II.1.a.1. Esquema de reacción descrito para la hidrogenación del crotonaldehído ⁷

Previamente a la hidrogenación, tanto el grupo C=C y C=O deben ser activados. Dicha activación se produce por formación de enlaces lineales o puentes con los centros metálicos activos, bien metal-C o metal-O. En cualquier caso, el proceso implica una ruptura parcial de los enlaces, seguido de la formación de un nuevo enlace con el centro activo. Para dar cuenta de ello, a continuación se recogen de la bibliografía los mecanismos de adsorción propuestos.

En la Figura II.1.a.2. Se representan las vías por las cuales se produce la adsorción del crotonaldehído en el sólido ⁹.

En las adsorciones A, B y E sobre la superficie, el crotonaldehído se ancla al catalizador exclusivamente por el extremo del carbonilo, mientras que el enlace olefínico se

enlaza al catalizador por las adsorciones C, D, F, G y H. Es lógico pensar que las adsorciones A, B y E sobre la superficie del catalizador son las más favorables para que se forme el alcohol insaturado, puesto que sitúa al doble enlace carbonílico en una posición más favorable para la reacción que las demás adsorciones. Por tanto, cualquier actuación que tienda a fortalecer las adsorciones del tipo A, B o E, aumentará la selectividad hacia el alcohol insaturado. Esto se puede conseguir aumentando la densidad de carga positiva del centro de adsorción. La estructura del catalizador que queda diseñada con la selección apropiada del precursor, y el método de incorporación determina la configuración del centro activo sobre la superficie del catalizador conduciendo a una selectividad específica.

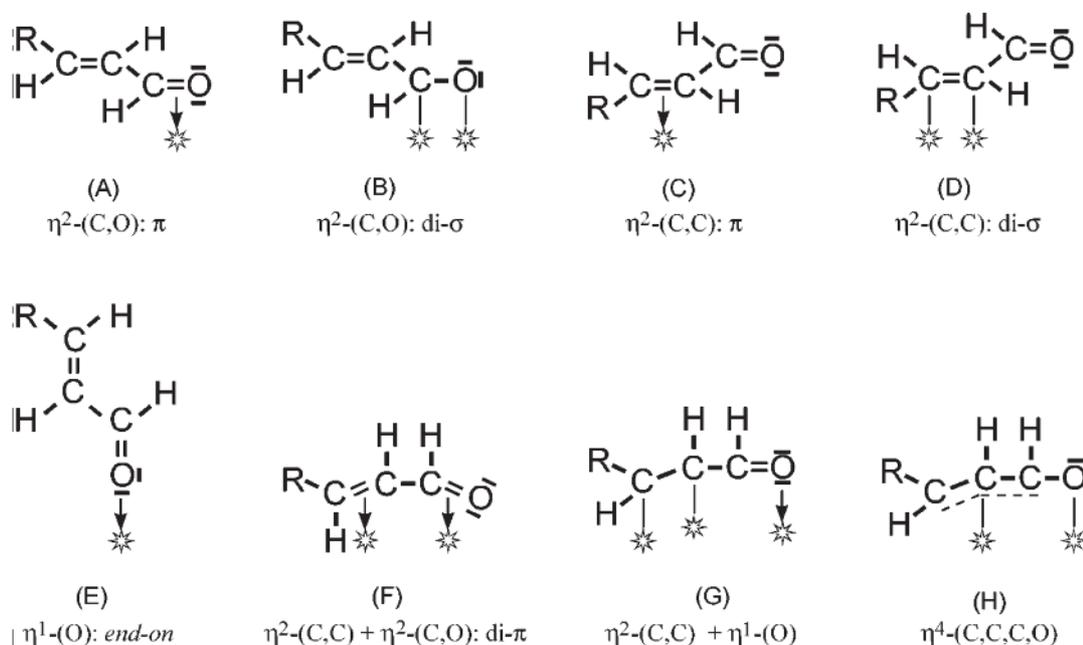


Figura II.1.a.2. Posibles estructuras de adsorción de compuestos carbonílicos α,β -insaturados⁹

II.1.b. Influencia del metal.

Desde hace años, nuestro Grupo de Investigación viene trabajando en dos estrategias principales para la hidrogenación quimioselectiva del doble enlace en compuestos carbonílicos α,β -insaturados:

1.- Mediante procesos de reducción por transferencia de hidrógeno, empleando como catalizador un óxido metálico y como dador de hidrógeno un alcohol (generalmente

secundario) a través del proceso denominado reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV).

2.- Utilizando como agente reductor hidrógeno gaseoso y como catalizador un metal noble depositado sobre un soporte inorgánico. Es dentro de esta línea de investigación donde se enmarca el presente trabajo.

En este caso, la fase metálica se encuentra depositada sobre un soporte, generalmente un óxido metálico. Gracias al soporte, el metal se dispersa sobre él, en forma de pequeñas partículas, consiguiendo una mayor superficie específica en comparación con el metal finamente dividido. Asimismo, el soporte puede modificar la actividad y selectividad del metal, proporcionándole distintas propiedades ¹⁰.

Cada metal tiene unas propiedades electrónicas y geométricas características, que influirán en la conversión y selectividad de la reacción, como se ha dicho anteriormente. Las propiedades electrónicas del metal pueden verse modificadas debido al soporte, un segundo metal u otro aditivo añadido en la disolución. La geometría de la fase metálica, dependerá del precursor utilizado, método de síntesis y las distintas variables que se seleccionen en ella ¹¹. Asimismo, el pretratamiento del catalizador va a ser determinante para las características geométricas y electrónicas del metal soportado. Todos estos factores serán discutidos a continuación.

Los catalizadores monometálicos convencionales más utilizados en hidrogenaciones, están basados en metales del grupo 10, como por ejemplo Ni, Pd y Pt, además del Rh del grupo 9 y Ru del grupo 8.

De acuerdo con Masel, el hidrógeno es reactivo en las superficies de Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, así como en Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Cr, Mn, Fe, Tc y Re. Pero la reactividad del hidrógeno sobre la superficie de Cu es moderada, mientras que la superficie de Ag y Au se muestra prácticamente inerte frente al mismo ¹². No obstante, algunos autores han descrito selectividades al alcohol insaturado relativamente altas (60-70%) en el intervalo de conversiones del 5 al 50% en la hidrogenación en fase gas del crotonaldehído, empleando nanopartículas de oro soportado sobre TiO₂ ¹³.

Algunos estudios ^{14,15} indican que la selectividad de los metales de transición con respecto al doble enlace carbonílico frente al enlace olefínico, aumenta conforme se van llenando los orbitales d, de modo que los que presentan mayor selectividad son los que tienen los orbitales d completamente llenos. Así, los d^{10} , caso de Cu, Ag y Au, son los que presentan mayor selectividad, si bien su actividad es muy baja. Según esos estudios, los orbitales d llenos influyen en la forma de adsorción de la molécula. No obstante, según esto, el paladio, que también presenta configuración d^{10} , debería mostrar, igualmente, una alta selectividad al alcohol insaturado, cosa que no se observa.

Metal	Ancho de banda d (eV)
Fe	4.2
Co	4.0
Ni	3.0
Ru	4.9
Rh	4.4
Pd	4.1
Os	6.5
Ir	6.3
Pt	5.8

Tabla II.1.b.1. Anchura de la banda d para metales del grupo VIII, obtenida a partir de medidas de XPS ¹⁶.

Otra hipótesis es la existencia de una correlación entre la anchura de las bandas d del catalizador metálico y la selectividad en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. La anchura de las bandas d aumenta en energía en el siguiente orden Pd < Pt < Ir \equiv Os (Tabla II.1.b.1) ¹⁷. La interacción repulsiva entre el metal y el enlace C=C es mayor con metales que presentan mayor anchura de banda d, haciendo más improbable la reacción por esa zona de la molécula y aumentando, de esta forma, la selectividad hacia la reducción del C=O ¹⁶.

II.1.b.1- Metales del grupo 8 (Ru y Os).

Los metales del grupo 8, Ru y Os, son electropositivos porque tienen sus orbitales parcialmente llenos. El Ru soportado, utilizado como catalizador, ha sido empleado en la hidrogenación quimioselectiva de diversos compuestos como cinamaldehído ^{18,19}, citral ^{20,21} y crotonaldehído ²². Por ejemplo, utilizando cinalmadehído como sustrato, y Ru soportado sobre alúmina como catalizador, se obtiene una selectividad a alcohol

insaturado de alrededor del 22%, con una conversión del 40%¹⁸, o, en otro caso, se llega a un 12% de selectividad hacia alcohol cinámico cuando se emplea Ru/zeolita Y¹⁹.

Con respecto al Os, no es muy utilizado como metal soportado para hidrogenación quimioselectiva, ni tampoco muy destacable, aunque existen trabajos en los que se encuentra soportado sobre SiO₂¹⁷ o en TiO₂²³.

En ambos casos, la selectividades conseguidas, generalmente, no suelen ser muy altas, aunque existen varios casos en lo que las selectividades hacia alcohol insaturado alcanzadas son bastantes buenas. Por ejemplo en el Ru, las mayores selectividades son encontradas en la hidrogenación del citral en n-heptano como disolvente y 126°C y 50 bar de presión de hidrógeno, empleando como catalizador Ru/TiO₂, obteniéndose 73% de selectividad hacia alcohol insaturado cuando se alcanza la conversión completa. Y en el caso del Os, Singh y colaboradores, consiguieron el 100 % de selectividad en la hidrogenación del citral, utilizando Os/SiO₂ a 27°C y 1 bar de presión de hidrógeno en hexano aunque esta alta selectividad conllevaba una actividad muy baja (5% conversión)¹⁷.

II.1.b.2.- Metales del grupo 9 (Co, Rh e Ir).

Los metales del grupo 9 han sido utilizados en multitud de hidrogenaciones quimioselectivas. Existen publicaciones utilizando como metal soportado tanto el Rh^{5,21,24,25}, como el Co^{17,26-28} o el Ir^{17,29,30}. Los catalizadores monometálicos que incluyen un metal del grupo 9, pueden llegar a tener selectividades muy altas hacia el alcohol insaturado en algunos casos, como cuando se utilizan citral o cinamaldehído como sustratos, aunque esta selectividad depende mucho de la estructura del reactivo. El Ir es muy selectivo en la producción de alcohol insaturado, pero es prácticamente inactivo.

Los catalizadores con Rh soportado, son relativamente selectivos, por ejemplo en las hidrogenaciones de la acetofenona³¹, obteniéndose un 70% de selectividad hacia 1-feniletanol a 25 bar y 80°C. Por el contrario, las selectividades cuando se utilizan como reactivos el crotonaldehído, citral o ciclohexenona son bastante bajas. En el caso de la hidrogenación de la 2-ciclohexenona, cuando se utiliza Rh/SiO₂, no se llega a detectar alcohol insaturado²⁴.

En el caso del Ir, al tener un ancho de banda d mayor que el del Pd y Pt, sería de esperar que la hidrogenación del doble enlace C=C decreciera con respecto a estos metales, y así ocurre. De hecho el Ir es muy selectivo en hidrogenación del citral, pero como contrapartida, muestra una baja velocidad de reacción ²⁹.

El Co no suele mostrarse selectivo hacia alcohol insaturado; Rodrigues y colaboradores realizaron la hidrogenación del crotonaldehído en fase gaseosa sobre Co/SiO₂, obteniendo una selectividad máxima del 20% hacia 2-butenol ²⁷.

II.1.b.3.- Metales del grupo 10 (Ni, Pd y Pt).

El Ni ³²⁻³⁴ es poco utilizado en hidrogenaciones quimioselectivas de compuesto carbonílicos α,β -insaturados. Cuando se intenta hidrogenar el citral en hexano a 27°C y 1 bar de presión de hidrógeno, utilizando Ni/SiO₂, se obtiene como producto principal el aldehído saturado (77%) ¹⁷. Cuando en la molécula sólo se encuentra el grupo carbonilo sin la presencia de un doble enlace C=C, como en la hidrogenación de acetofenona, a 100°C y 30 bar de hidrógeno en n-hexano, el único producto es el 1-feniletanol ³⁵. Para la hidrogenación quimioselectiva del crotonaldehído en fase gas, se observan selectividades de hasta el 59% al 2-butenol, utilizando Ni/TiO₂ reducido a 500 °C y operando a 60 °C y 1 bar de presión ³⁶. Esta alta selectividad puede ser debida a la interacción fuerte metal-soporte que sufre el catalizador, creando sitios Ni-TiO_x que favorecen la hidrogenación del grupo carbonilo frente al C=C (ver sección II.1.4.a).

El Pd es un metal con gran afinidad hacia el doble enlace etilénico, y la selectividad a alcohol insaturado es muy pobre o nula ^{14,15,37,38}. En este sentido, el Pd difiere de los otros metales del grupo 10 ³⁹. La alta afinidad que presenta hacia el doble C=C puede ser debida a su estrecho ancho de banda d, el cual afecta al modo de adsorción de la molécula en la partícula metálica ¹⁸, favoreciéndose la adsorción por el C=C en lugar de por el enlace C=O. Lashdaf y colaboradores han estudiado la hidrogenación selectiva del cinamaldehído, en fase gas, empleando un sistema de paladio soportado sobre sílice, encontrando una selectividad máxima del 32% a alcohol cinámico, para una conversión del 90% a 60°C y 10 bar en 2-propanol ⁴⁰.

El Pt es el metal del grupo 10 más empleado en hidrogenaciones quimioselectivas ⁴¹⁻⁴⁹. Aunque no es intrínsecamente selectivo para producir el alcohol insaturado, sin

embargo, puede conducir a buenas selectividades dependiendo, entre otros factores, de la estructura del soporte y de su interacción con éste. Así, en la hidrogenación de cinamaldehído y citral con Pt soportado sobre sistemas de TiO_2 y CeO_2 , se obtiene una alta selectividad al alcohol insaturado ^{50,51}. La producción de alcohol insaturado cuando se utiliza Pt como catalizador, depende mucho de la estructura del reactivo; por ejemplo, en la hidrogenación de acroleína sobre Pt/negro de carbón a 50°C , no se observa alcohol insaturado, siendo el producto principal propanal ⁴. Por el contrario, se alcanzan selectividades relativamente altas al alcohol insaturado al emplear cinamaldehído, citral o furfural como sustratos. En el caso del cinamaldehído, la reacción de hidrogenación sobre catalizadores de Pt sobre grafito y sílice, conduce a unas selectividades hacia alcohol cinámico del 82% ⁵⁰ en una mezcla de tolueno/agua a 25°C y cuando se utiliza etanol, la selectividad llega al 80%. Las mayores selectividades observadas en la hidrogenación del cinamaldehído utilizando como metal soportado el Pt, han sido utilizando como soporte motmorillonita (K-10), llegando alrededor del 99% de selectividad hacia el alcohol cinámico ⁵².

II.1.b.4.- Metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au).

Los metales de este grupo son generalmente menos activos catalíticamente que los otros grupos vistos anteriormente. Este hecho se supone que tiene su origen en su estructura electrónica, puesto que tienen la capa d llena, y la repulsión de los electrones de su capa de valencia y los orbitales π de la molécula, es mayor que en los demás. A continuación, se va a realizar un breve análisis de las investigaciones que se han realizado con Cu ⁵³⁻⁵⁹, Ag ⁶⁰⁻⁶⁴ y Au ^{10,11,62,65-71}.

La mayor selectividad mostrada en la hidrogenación, en fase líquida, de compuestos carbonílicos α,β -insaturados utilizando el cobre como catalizador, se muestra cuando se soporta éste sobre ZrO_2 ⁵⁹, utilizando cinamaldehído como sustrato, llegando al 78% de selectividad hacia el alcohol insaturado, pero en su contra tiene la baja actividad mostrada. En fase gas, a 180°C , tanto la actividad, como la selectividad mostrada es mayor cuando se utiliza furfural como sustrato y Cu/MgO como catalizador; se obtienen selectividades de hasta el 98% hacia el alcohol furfurílico. La razón de esta alta actividad y selectividad, presuntamente, es la presencia de sitios irregulares, que no tienen su coordinación completa, en la región interfacial del Cu y el MgO.

Los catalizadores con plata soportada han sido utilizados en las hidrogenaciones quimioselectivas de acetofenona⁹, acroleína⁶³, crotonaldehído⁶⁰ y furfural⁹. Existen investigaciones que logran altas selectividades cuando se utilizan catalizadores de plata con tamaño nanométrico. Según Claus⁹, en este tipo de partícula es posible la adsorción conjugada de la molécula a través de ambos dobles enlaces, tanto por el C=C como por C=O, resultando la formación del intermedio 2-propenilo. La posibilidad de adsorción de hidrógeno y su disociación ha sido discutida y confirmada recientemente a través de la técnica de marcado isotópico⁷². En la hidrogenación del crotonaldehído sobre Ag/SiO₂ a 20 bar y 140°C, se obtuvo una selectividad hacia 2-butenol del 63% al 16% de conversión⁶⁰. Por su parte, la hidrogenación en fase gas del furfural⁹ a 1,9 bar y 200°C con Ag/SiO₂ conduce a un 79% de selectividad hacia alcohol insaturado.

El Au está adquiriendo una importancia creciente en la hidrogenación quimioselectiva de compuestos carbonílicos α,β -insaturados. Los trabajos más recientes realizados sobre crotonaldehído, llegan a obtener una selectividad hacia alcohol insaturado en fase gaseosa del 60-70% (Au/TiO₂)¹³ o incluso hasta del 97% (Au/Fe₂O₃)¹¹, pero en ambos casos con conversiones pobres. Pei y colaboradores, empleando sistemas de oro sobre sílice mesoporosa del tipo SBA-15, han realizado la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida, con selectividades entorno al 54% al alcohol insaturado para conversiones del 52%⁷¹. También utilizando al crotonaldehído como sustrato, y nanocoloides de oro, Mertens y colaboradores, en lo que ellos mismos definen como catálisis "cuasi-homogénea", alcanzaron selectividades del 83% al producto deseado, para conversiones del 92%⁷³. Existen otros trabajos, en los que también se obtienen altas selectividades utilizando distintos sustratos, como acroleína⁷⁴ o benzalacetona⁶⁸, si bien en este último caso el hecho de que el doble enlace C=C se encuentre conjugado con un sistema aromático, le confiere una menor tendencia a la hidrogenación del enlace olefínico. Aunque en los últimos años se ha mencionado que la actividad catalítica en hidrogenación del oro es debido a su tamaño nanométrico, Mohr estudió la hidrogenación de acroleína con polvo de oro en fase gas, y fue catalíticamente activo⁷⁴. Así pues, que el oro no sea inerte en catálisis no se debe exclusivamente a su tamaño o a la interacción fuerte metal-soporte, aunque sí puede influir en gran medida, como se puede observar en varias investigaciones realizadas

sobre la influencia del tamaño de partícula de oro en reacciones de hidrogenación ⁷⁵. En cualquier caso, la influencia del tamaño de partícula será discutida en la sección II.1.c.

II.1.c.- Forma y tamaño de la partícula metálica.

El concepto de la sensibilidad estructural se aplica, en la hidrogenación, al hecho de que tanto actividad como selectividad, dependen de las dimensiones de las partículas de metal o de la dispersión metálica. Este hecho ha sido intensamente debatido en los últimos años ¹⁶. El cambio en el tamaño de las partículas de metal puede conllevar al mismo tiempo la modificación de una o varias propiedades en la partícula metálica, como las propiedades electrónicas y geométricas de éstas. Es un hecho que las partículas metálicas de menor tamaño tienen una deficiencia electrónica con respecto las partículas metálicas de mayor tamaño. Por otra parte, el número de aristas y rincones, que podrían tener diferente actividad y selectividad, es mayor en las partículas más pequeñas. Por todo ello, el tamaño de partícula metálica va a ser un factor determinante en la actividad catalítica de los sólidos.

Existen varias investigaciones sobre hidrogenaciones quimioselectivas que han puesto de manifiesto fenómenos de sensibilidad estructural, con sustratos como el citral ⁷⁶ o la acroleína ⁷⁷, Por otro lado, también se han investigado hidrogenaciones quimioselectivas que no han manifestado esta sensibilidad estructural, como la hidrogenación de la 2-ciclohexenona ²⁴, en la que se observa cómo el TOF no cambia conforme va variando la dispersión metálica. Singh y colaboradores mostraron que en la hidrogenación del citral el TOF se iba incrementando con el aumento del tamaño de partícula de Pt entre 1 y 5 nm, mientras que cuando la variación se daba entre 5 y 30 nm se observó una mínima variación del TOF ⁷⁶.

Esta sensibilidad estructural se puede observar en la hidrogenación de la acroleína sobre Au/TiO₂ y Au/ZrO₂ ⁷⁴ (Figura II.1.c.1). La gráfica muestra un decaimiento enorme del TOF conforme va siendo mayor el tamaño de partícula metálica. Zanella y colaboradores en su trabajo, observaron que el incremento del TOF en la hidrogenación del crotonaldehído coincidía con la disminución de tamaño de las partículas de Au soportadas sobre TiO₂ ¹³. Este máximo se explicó por la participación

de los bordes y las esquinas en los procesos de hidrogenación ¹³, puesto que a menor tamaño existen más bordes y esquinas en el catalizador, aumentando los sitios que pueden intervenir en la reacción, y con ello la velocidad de reacción, quedando la selectividad hacia alcohol insaturado (60-70%) casi intacta.

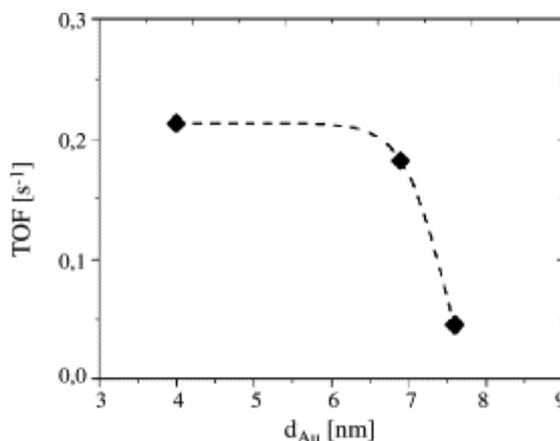


Figura II.1.c.1. Valor del TOF en la hidrogenación de la acroleína en función del tamaño de partícula de oro cuando se encuentra soportado en ZrO₂ ⁷⁴.

El platino tiene un comportamiento diferente al oro. En el caso del Pt, se han publicado resultados que indican que la selectividad hacia alcohol insaturado aumenta conforme va aumentando el tamaño de partícula metálica ⁷⁸. En la hidrogenación del crotonaldehído se ha observado cómo un mayor tamaño de partícula de Pt conlleva una mayor actividad y una desactivación más lenta que en las partículas más pequeñas, siendo además éstas más selectivas hacia butanal. La investigación concluye que la selectividad hacia alcohol insaturado va en aumento paralelamente con el aumento del tamaño de partícula metálica ⁷⁸.

De acuerdo con los cálculos teóricos ⁷⁹, las restricciones estéricas sobre Pt (1 1 1) inducen la adsorción preferente del C=O sobre la superficie metálica. Englisch y colaboradores ⁷⁸, estimaron la fracción de superficie de las partículas de Pt mediante un modelo de partícula cubooctaédrica. Se observó una correlación entre la abundancia de Pt (1 1 1) superficial y el tamaño de la partícula de platino ⁷⁸. Las partículas grandes de Pt tienen un número relativamente pequeño de esquinas y bordes, respecto a las partículas más pequeñas de Pt. La velocidad de hidrogenación, en partículas de platino de tamaño pequeño, de enlaces olefínicos fue cinco veces mayor que la velocidad de hidrogenación del enlace carbonílico. Sin embargo, las

mediciones XANES indicaron que la fuerza de interacción entre el grupo carbonilo y el Pt, y el enlace etilénico y el Pt, fue aproximadamente la misma. Las diferencias en las velocidades de hidrogenación no se pueden explicar a partir de las diferencias en las constantes de adsorción. Análogamente, en la Ag, cuando su tamaño es relativamente pequeño, no se obtienen buenas selectividades hacia alcohol insaturado en la hidrogenación del crotonaldehído⁶⁴. En el mismo estudio, mientras se aumentaba el tamaño de las partículas de Ag las selectividades hacia 2-butenol iban aumentando también. Así pues, por lo general, las partículas de pequeño tamaño, tanto en Ag como en Pt, no conducen a altas selectividades hacia alcohol insaturado en las hidrogenaciones selectivas de compuestos carbonílicos α,β -insaturados.

II.1.d.- Influencia del soporte.

El objetivo principal del soporte, como bien indica su nombre, es su utilización como portador de la fase metálica permitiendo mejorar y optimizar su dispersión. Los soportes más convencionales suelen ser óxidos metálicos con carácter ácido o básico y algunos tipos de carbones. En términos de reactividad, los soportes pueden ser inertes (que no intervienen en la reacción) o activos (que intervienen directa o indirectamente en la reacción). Los soportes presentan propiedades muy distintas, desde áreas superficiales específicas muy diferentes que van desde los 10 hasta los 1200 m²/g, diferente volumen de poro, acidez, distintas propiedades electrónicas y geométricas... También están los catalizadores bifuncionales, que tienen sitios ácidos o ácidos-básicos y un metal activo dentro de la estructura, tales como las zeolitas⁸⁰⁻⁸², materiales mesoporosos^{19,83,84} y arcillas^{8,52,85}. Además, los soportes pueden presentar propiedades redox, y ser parcial o totalmente reducibles, pudiendo dar lugar a la formación de una aleación entre el metal soportado y el soporte^{86,87}, o crear una interacción fuerte metal-soporte (*strong metal support interaction, SMSI*)^{88,89}, dando nuevas propiedades al metal soportado.

II.1.d.1.- Soportes parcialmente reducibles e interacción fuerte metal-soporte.

El uso de soportes parcialmente reducibles, como TiO₂^{88,90-92}, CeO₂^{45,49,93}, MoO₃⁴ o ZrO₂⁹⁴⁻⁹⁶, ha aumentado la selectividad hacia alcohol insaturado en las hidrogenaciones quimioselectivas⁶⁰. El efecto logrado mediante la reducción de un

metal soportado en óxido parcialmente reducible a alta temperatura se denomina interacción fuerte metal soporte (SMSI). Se ha propuesto que el efecto SMSI trae consigo la supresión de la capacidad de quimisorción y la modificación de la actividad catalítica, así como la decoración de las partículas de metal con el soporte. La interacción fuerte metal-soporte (SMSI) afecta, tanto a la estructura electrónica como al tamaño de las partículas de metal ⁷⁷. Se ha podido observar esta interacción sobre distintos metales que han sido soportados sobre óxido de titanio, por ejemplo en Au ⁷⁵, Ag ⁶⁴, Pt ⁹⁷ e Ir ²⁹. Esta interacción consigue que el doble enlace C=O se polarice en la interfase metal-soporte, sobre centros ácidos de Lewis formados por la interacción entre metal y soporte, favoreciendo su hidrogenación con respecto al enlace C=C.

II.1.d.2. Soportes reducibles y formación de aleaciones.

Existen muchas publicaciones donde se ha descrito que el metal y un soporte reducible han formado una aleación, tales como Pt con SnO₂ ^{98,98}, con ZnO ^{1,86} y con CeO₂ ^{41,99,100}. La aleación y el estado del metal dependen mucho de los precursores utilizados para su síntesis, así como el tipo de soporte utilizado. En el caso del Pt/ZnO, la aleación Pt-Zn se forma sólo cuando el precursor metálico utilizado para la síntesis del catalizador es H₂PtCl₆ ⁸⁶. Sin embargo, en el catalizador Pt/CeO₂, la aleación es inhibida cuando el precursor utilizado es de tipo clorado ⁹⁹. Ammari y colaboradores registraron los mejores resultados de selectividad hacia el alcohol insaturado cuando se utilizaba un catalizador proveniente de síntesis con el precursor clorado y reducido a altas temperaturas, que era cuando la aleación Pt-Zn se formaba ⁸⁶. La temperatura de reducción del catalizador también es de vital importancia en la formación de aleaciones, puesto que dependiendo de ella se pueden dar distintos tipos de aleaciones. Así, por ejemplo, en el catalizador Pt/SnO₂ ⁹⁸, la aleación entre Pt y Sn, observada por rayos-X, comenzaba a producirse cuando el catalizador se reducía a 170°C. Cuando el sólido se redujo a temperaturas superiores a 250°C, una nueva fase comenzó a aparecer, PtSn₂, disminuyendo considerablemente la actividad catalítica y la selectividad hacia alcohol insaturado. En las aleaciones, generalmente, existe una transferencia de densidad electrónica hacia el metal noble, quedando éste cargado negativamente, y favoreciéndose la adsorción del doble enlace carbonílico frente al

olefínico, en la interfase metal-soporte, lo que conlleva unas mayores selectividades a alcohol insaturado.

II.1.e.- Pretratamiento del catalizador.

El pretratamiento del catalizador es a menudo necesario, porque los materiales sólidos que contienen compuestos metálicos en el estado no metálico pueden mostrar actividad catalítica baja o ser catalíticamente inactivos.

El pretratamiento del catalizador afecta tanto a la actividad catalítica como a la selectividad^{1,13,19,94,101}, ya que puede cambiar el tamaño de las partículas de metal, la morfología¹³, la cantidad de cloro residual¹, la formación de aleación^{99,102}, la reducción de soportes que pueden decorar la superficie del metal³⁶, así como, en el caso de carbón, alterar la cantidad de oxígeno que contienen los grupos superficiales¹⁰³ o cambiar la dispersión de metal¹⁰³.

II.1.e.1.- Temperatura de reducción del catalizador.

La temperatura de reducción ha sido muy estudiada en catalizadores que tienen soportes reducibles buscando información sobre el efecto SMSI (ver sección II.1.d.1). Además, incluso en aquellos soportes que no son reducibles, la temperatura de reducción es crucial tanto para la actividad como la selectividad, como por ejemplo en soportes como alúminas y silicatos. La temperatura de reducción está relacionada con el grado de metal reducido, aunque este último también depende del precursor metálico utilizado, puesto que los precursores clorados son más difíciles de reducir, que los metales originados a partir de nitratos y otras fuentes.

La formación de la aleación en los catalizadores bimetálicos, ha demostrado ser beneficiosa para las hidrogenaciones quimioselectivas. La formación de ésta depende en gran medida de la proporción entre metales, así como de la temperatura de reducción del catalizador. Además, tanto el tiempo de reducción como la temperatura influyen en la formación del fenómeno de "spill-over"¹⁰⁴, que puede ser de crucial importancia para el proceso catalizado²¹.

En óxidos convencionales, la temperatura de reducción influye en la morfología del metal y el grado de reducción de éste. La selectividad que se obtuvo hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida en etanol a 35°C y 1 bar de hidrógeno sobre Pt/Al₂O₃, fue superior cuando se reducía a bajas temperaturas¹⁰⁵, mientras que se obtuvieron más subproductos cuando el catalizador se reducía a alta temperatura. Un caso curioso, y diferente, fue observado por Arai y colaboradores, que encontraron que, en sus condiciones experimentales, el grado de reducción del platino, medido por XPS y TPR, fue mayor en el catalizador reducido a bajas temperaturas que a altas temperaturas. Una posible explicación, según los autores, de estos resultados podría ser la presencia de Na y B en el catalizador, que podría cambiar el tamaño y la estructura de las partículas de Pt cercanas¹⁰⁵.

II.1.f.- Efectos de las variables de reacción.

La cinética de la reacción durante la hidrogenación, al igual que la actividad y selectividad, puede variar conforme se van modificando distintas variables experimentales, como temperatura, presión de hidrógeno o disolvente.

II.1.f.1.- Temperatura.

Las velocidades de hidrogenación van en aumento conforme se aumenta la temperatura, como se encuentra descrito para la hidrogenación de furfural¹⁰⁶, ciclohexenona²⁴, crotonaldehído³⁶ o citral⁶. No obstante, en ocasiones, como en la hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído sobre Pt/SiO₂, se ha descrito que la actividad disminuyó con el aumento de temperatura⁷⁸. La razón de este fenómeno, según los autores, fue la desactivación del catalizador por adsorción irreversible de CO, que era liberado debido a la descarbonilación del crotonaldehído, que aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción. Como consecuencia, la desactivación del catalizador es más rápida a alta temperatura que a baja temperatura.

La selectividad hacia el alcohol insaturado puede ser independiente de la temperatura, o bien aumentar o disminuir. Este hecho se observó en la hidrogenación del citral sobre catalizadores Pt/SiO₂ a diferentes temperaturas, donde se encontraron diferencias de selectividades obtenidas en las distintas reacciones⁶. La selectividad a

ciclohexanona en la hidrogenación de ciclohexenona era independiente de la temperatura ²⁴, mientras que, por otro lado, la selectividad hacia el alcohol insaturado aumentó ligeramente con el aumento de temperatura en la hidrogenación del crotonaldehído, en fase líquida sobre Pt/SiO₂ ⁷⁸. Una tendencia opuesta se observó en la hidrogenación de furfural en etanol a 20 bar de presión de hidrógeno sobre un catalizador de níquel Raney, donde la selectividad hacia el alcohol insaturado disminuyó ligeramente al aumentar la temperatura ¹⁰⁶.

II.1.f.2.- Presión de hidrógeno.

La presión de hidrógeno es de gran importancia en las hidrogenaciones, puesto que dependiendo de ella, los reactivos se adsorberán de una u otra manera en el catalizador. Los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente con respecto a la presión de hidrógeno, nos pueden proporcionar información sobre la influencia de ésta en las reacciones. El orden de reacción respecto al hidrógeno, es a menudo cercano a uno, como en las hidrogenaciones de citral ⁶, cinamaldehído ³⁰, 2-ciclohexenona ²⁴ y acetofenona ³¹. Esto indica una unión débil del hidrógeno en la superficie del metal. No obstante, este orden puede verse alterado, como ocurre en el trabajo realizado por Dandekar y colaboradores ³⁶, en el cual, el orden de reacción respecto al hidrógeno disminuye con la disminución de la temperatura en la hidrogenación del crotonaldehído. También cabe señalar, que si la desactivación del catalizador es muy acusada, los órdenes de reacción respecto al hidrógeno y al reactivo deben ser corregidos teniendo en cuenta la desactivación del catalizador. Este tipo de tratamiento se ha aplicado a la hidrogenación en fase gaseosa del furfural sobre cromito de cobre ¹⁰⁷. La actividad obtenida fue corregida mediante normalización respecto a las condiciones normales. La selectividad a alcoholes insaturados en hidrogenaciones quimioselectivas puede ser constante ⁵⁰, disminuir ¹⁰⁸, o alcanzar un máximo y disminuir ⁸. Por ejemplo, en la hidrogenación en fase líquida del crotonaldehído sobre Pt/SiO₂, la selectividad hacia el 2-butenol disminuyó al aumentar la presión ⁷⁸, o cuando se utilizó Pt/K-10, la selectividad aumentó hasta llegar a un máximo, para posteriormente disminuir ⁸. Finalmente la selectividad hacia el alcohol cinámico disminuyó con el aumento de presión de hidrógeno en la hidrogenación cinamaldehído sobre Pt/SiO₂ en etanol a 50°C ¹⁰⁸.

II.1.f.3.- Disolvente.

El efecto del disolvente en las reacciones catalizadas heterogéneamente ha sido revisado por Singh y colaboradores ¹⁶. Los efectos más importantes asociados al disolvente en la hidrogenación de compuestos carbonílicos α,β -insaturados, son la solubilidad de hidrógeno en ellos, las interacciones entre el catalizador y el disolvente ³⁸, así como la solvatación de los reactivos en la fase líquida. Durante los últimos años, los efectos del disolvente se han investigado en la hidrogenación de cinamaldehído ^{19,109}, crotonaldehído ^{8,78}, citral ²¹ y acetofenonas ^{82,110}. Por el momento, es difícil concluir sobre los diferentes fenómenos que tienen lugar durante la hidrogenación catalítica en presencia de disolventes. La racionalización de los efectos del disolvente es muy difícil debido a la falta de datos experimentales sistemáticos, como la heterogeneidad sobre los disolventes empleados, reactivos, las condiciones de reacción, catalizadores, los modos de adsorción de los reactivos o las reacciones laterales.

Como ejemplo de esta falta de datos concluyentes, son los resultados contradictorios que se dan en varias investigaciones que analizan la influencia de la polaridad del disolvente. Así, cuando se utilizó un disolvente polar ^{19,38,108} la velocidad de hidrogenación aumentaba con respecto a disolventes no polares, aunque, por otro lado, Aramendía y colaboradores, investigaron la hidrogenación del cinamaldehído sobre Pd/SiO₂/AlPO₄, y obtuvieron altas velocidades de hidrogenación con disolventes que tenían una baja constante dieléctrica ¹¹¹.

También se ha utilizado disolventes poco usuales, diferentes a los convencionales empleados en síntesis orgánica, como fluidos supercríticos ^{83,112}, o líquidos iónicos ¹¹³, incluso hidrogenaciones que se han llevado a cabo en ausencia de disolvente ¹¹⁴.

El disolvente será una de las variables sometida a estudio dentro de este trabajo, y se intentará proporcionar respuestas que puedan aclarar el efecto del mismo en las hidrogenaciones selectivas.

II.2.- Fotocatálisis.

II.2.a.- Introducción.

Dentro de una hipotética “caja de herramientas” del Químico para llevar a cabo una Química Verde/Sostenible, sin duda alguna, la fotocatálisis heterogénea, mediante óxidos semiconductores policristalinos, ocuparía un lugar importante, permitiendo llevar a cabo procesos químicos de una manera limpia y segura. Esta herramienta ha sido aplicada con gran éxito en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en condiciones de reacción suaves, tanto en fase líquida como en fase gas ¹¹⁵. En este sentido, la fotocatálisis consiste en un proceso de oxidación avanzado (POA) basado en la generación, mediante foto-irradiación, de especies oxidantes altamente reactivas, especialmente el radical hidroxilo, OH·. El alto poder oxidante de los radicales formados confiere al método validez para su aplicación en la destrucción de contaminantes no (bio)degradables por métodos de destrucción convencionales. Se trata, por tanto, de un proceso en principio no selectivo (sobre todo al operar en medios acuosos) y válido para un amplio intervalo de sustratos orgánicos e inorgánicos. Esta tecnología ha sido empleada con éxito para eliminar contaminantes muy diversos en agua y aire ¹¹⁶⁻¹²¹.

Por otro lado, mucho menos desarrollados aunque con un enorme potencial, se encuentran los procesos de foto-transformación selectiva de compuestos orgánicos, de amplia aplicabilidad en síntesis orgánica. Los beneficios medioambientales asociados a esta técnica hacen que, en la actualidad, exista un gran número de grupos de investigación dedicados a esta tarea. Se han descrito tanto reacciones de foto-oxidación ¹²²⁻¹²⁴ como de foto-reducción ¹²⁵⁻¹²⁷, aunque los procesos de foto-oxidación son los más estudiados. En este sentido, la oxidación selectiva de alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos (aldehídos o cetonas) es un proceso de suma importancia en química orgánica, tanto desde el punto de vista académico como industrial.

A pesar de la gran variedad de aplicaciones (síntesis orgánica, procesos de disociación del agua o destrucción de contaminantes), el principio físico de la fotocatálisis heterogénea es, básicamente, el mismo. La reacción fotocatalítica se inicia cuando un

electrón es promovido desde una banda de valencia completa hasta la banda de conducción vacía del semiconductor, como consecuencia de la absorción de un fotón con energía igual o superior a la banda de energía prohibida o band gap (E_g). Como consecuencia de ello, se genera un par electrón-hueco ($e^- - h^+$) (Figura II.2.a.1)

El par electrón-hueco fotogenerado puede conducir a tres tipos de procesos:

a.- Procesos de recombinación del par electrón-hueco, indeseables desde el punto de vista fotocatalítico.

b.- Procesos de reducción promovidos por los electrones fotogenerados, ya sea directamente o mediante la formación de especies intermedias como el anión superóxido ($\cdot O_2^-$)

c.- Procesos de oxidación promovidos por los huecos generados ya sea directamente o, más probablemente, mediante la generación de especies intermedias altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot OH$)

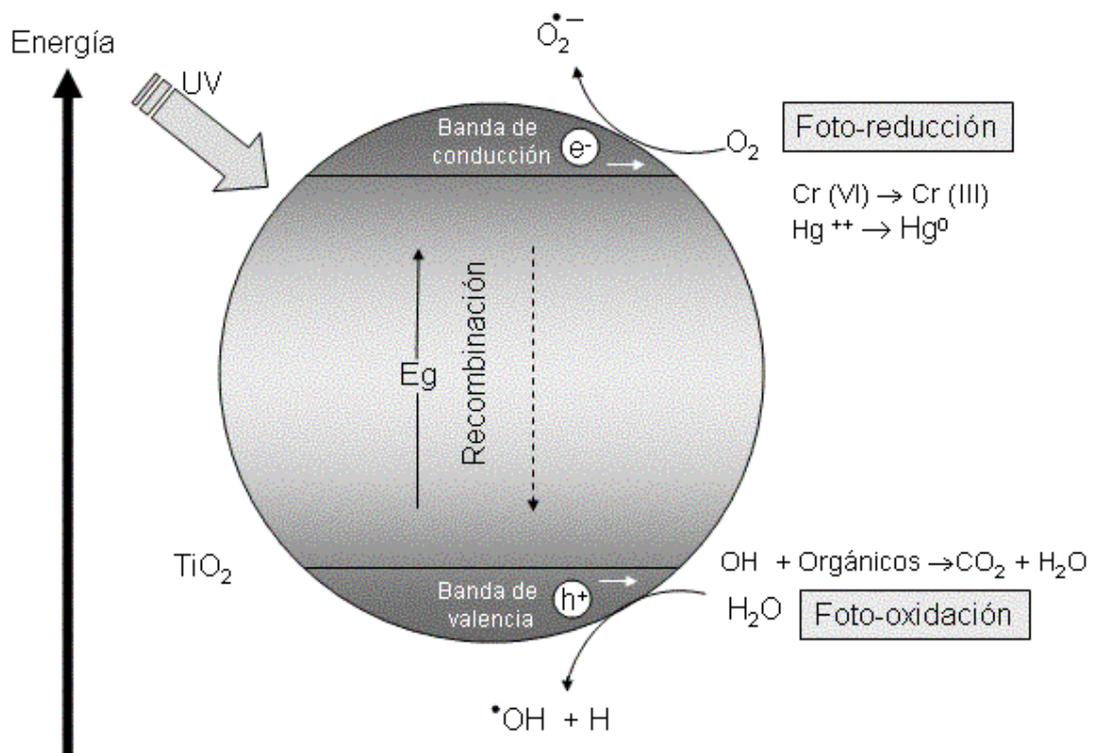


Figura II.2.a.1. Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en una partícula de semiconductor tras la absorción de un fotón de luz

Varios son los semiconductores usados en fotocatalisis, pero el TiO_2 es el más empleado debido a su bajo coste, elevada capacidad fotocatalítica y elevada estabilidad bajo foto-irradiación ¹²⁸. En la Tabla II.2.a.1 se muestran la energía del band gap para algunos de los semiconductores más utilizados en fotocatalisis ¹²⁹.

Semiconductor	Band gap (eV)
TiO_2	3.0 (rutilo) 3.2 (anatasa)
WO_3	2.7
Fe_2O_3	2.2
CdS	2.4
ZnO	3.2

Tabla II.2.a.1. Energía del "band gap" de algunos semiconductores ¹²⁹

Por otro lado, el O_2 es la molécula aceptora de electrones más empleada en fotocatalisis, mientras que, en medio acuoso, el radical hidroxilo es la especie oxidante más frecuente. Estos radicales $\text{OH}\cdot$ son reactivos oxidantes extremadamente fuertes e indiscriminados (no selectivos), con un potencial redox relativo al electrodo normal de hidrógeno de 2.8 V, superior al de otras especies oxidantes como el ozono (2.07 V) ¹³⁰. Esto hace que las oxidaciones de estos radicales hidroxilos fotogenerados en medio acuoso no sean selectivas y promuevan la descomposición total de la materia orgánica a CO_2 y H_2O .

II.2.b.- Efectos de las variables experimentales.

Entre las variables que intervienen en el proceso fotocatalítico ¹³¹, cabe destacar:

II.2.b.1.- Masa del catalizador.

Se trata de un parámetro especialmente importante al trabajar en fase líquida. En principio, a mayor cantidad de fotocatalizador, mayor velocidad de degradación/transformación del compuesto. Sin embargo, a partir de un determinado peso de catalizador, la adición de más cantidad de catalizador no conduce a un

aumento de la velocidad inicial de desaparición del compuesto tratado. Esto se debe a que ha alcanzado el punto en el que todas las partículas del fotocatalizador se encuentran iluminadas y al añadir más catalizador esas nuevas partículas actúan de pantalla, impidiendo que llegue la luz a otras partículas de catalizador.

II.2.b.2.- Longitud de onda de la luz.

Como se explicó anteriormente, en los semiconductores existe la llamada energía del gap, que indica el umbral de absorción del fotocatalizador. Por ejemplo, un dióxido de titanio con un valor de E_g de 3,0 eV, sólo es capaz de absorber radiación con una longitud de onda igual o inferior a 400 nm (UV-A), lo que representa sólo el 5% del total de la luz solar natural irradiada.

Por otro lado, hay que asegurarse de que los reactivos no absorban la radiación para que el proceso sea realmente mediante fotocatalisis heterogénea.

II.2.b.3.- Rendimiento cuántico.

Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la velocidad de reacción en moléculas por segundo (o moles por segundo) dividida entre el flujo fotónico eficiente en fotones por segundo (o en Einsteins por segundo, siendo 1 Einstein igual a 1 mol de fotones). El flujo fotónico eficiente es un parámetro que hay que indicar al trabajar con fotocatalisis para que nuestros resultados sean comparables a los de otros autores. Esto es especialmente importante, teniendo en cuenta que en muchas ocasiones los reactores han sido diseñados por los propios investigadores. Además, a efectos comparativos, se suele emplear un fotocatalizador de referencia, como el TiO₂ P25 de Degussa. En nuestro caso, la medida del flujo fotónico eficiente se realizó con un radiómetro.

II.2.b.4.- Naturaleza y concentración inicial del sustrato.

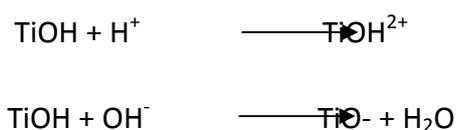
Las moléculas orgánicas que puedan adsorberse con eficacia sobre la superficie del fotocatalizador serán más susceptibles a la oxidación directa¹³². Así, por ejemplo, la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos depende en gran parte del grupo sustituyente que posean. El nitrofenol se adsorbe mucho más fuertemente sobre la superficie del TiO₂ que el fenol, y por lo tanto, se degrada más rápido¹³³. En la

degradación de compuesto aromáticos clorados, Gaya y colaboradores ¹¹⁵ encontraron que el fenol se degrada más rápido que los fenoles di- o tri- clorados. En general, las moléculas con grupo atractores de electrones, como el nitrobenzeno o el ácido benzoico se fijan mejor en la superficie del semiconductor, que las moléculas que contienen grupo electrodonadores ¹³⁴.

Por lo que respecta a la concentración inicial de sustrato, en una oxidación fotocatalítica, la concentración a través del tiempo depende del rendimiento cuántico, descrito en el apartado anterior (sección II.2.b.3.)¹³⁵. La desactivación del catalizador está relacionada con la concentración inicial, en el sentido de que una alta concentración del sustrato va a conducir a una saturación de la superficie del catalizador y con ello una desactivación rápida de éste ¹³⁶.

II.2.b.5.- pH.

Un parámetro importante en las reacciones fotocatalíticas que tienen lugar en las superficies del catalizador, es el pH de la disolución, ya que determina las propiedades de carga superficial de éste ¹³⁷. Por ejemplo, para el catalizador Degussa P-25 (80 % anatasa, 20% rutilo), según Kosmulski ¹³⁸ el punto isoeléctrico se encuentra en pH=6,9. Así pues, la superficie de titanio puede ser protonado o desprotonada respectivamente de acuerdo con las siguientes reacciones:



Por lo tanto, cuando nos encontremos en medio ácido (pH < 6.9), la superficie de óxido de titanio se encontrará con carga positiva, mientras que en medio alcalino (pH > 6,9), se encontrará cargada negativamente.

II.2.b.6.- Temperatura de reacción.

Dado que la activación es de tipo fotónico, en fotocatalisis no se requiere el empleo de temperatura. De hecho, el operar a temperatura ambiente hace que sea un proceso atractivo desde el punto de vista económico. Muchos investigadores han estudiado la dependencia entre la actividad fotocatalítica y la temperatura ¹³⁹⁻¹⁴¹.

II.2.c.- Procesos de oxidación en fotocátalisis.

En los procesos industriales de oxidación se han empleado tradicionalmente reactivos estequiométricos de metales pesados, como manganeso, vanadio o cromo. Estos reactivos son altamente contaminantes y nocivos para el medio ambiente y la salud humana, por lo que, en la actualidad, estos procesos están siendo sustituidos por otras técnicas alternativas más limpias, como la fotocátalisis.

Tradicionalmente se ha considerado que la fotocátalisis mediante semiconductores era un proceso no selectivo, en especial en medio acuoso, por lo que su aplicación se centró sobre todo en la mineralización de contaminantes. No obstante, muchos investigadores han conseguido llevar a cabo procesos (sobre todo oxidaciones en medios no acuosos) con una elevada eficiencia y selectividad sobre fotocatalizadores heterogéneos obteniendo productos de interés en síntesis orgánica, lo que le confiere a esta técnica un futuro muy prometedor ¹⁴².

Algunos óxidos metálicos son empleados directamente como catalizadores en fotocátalisis, pero también pueden emplearse óxidos metálicos altamente dispersos sobre soportes inorgánicos, tales como óxido de silicio, óxido de aluminio o zeolitas. Estos catalizadores exhiben actividades fotocatalíticas muy diferentes y en muchos casos muy superiores ¹⁴³. Una de las características de estos catalizadores es que contienen centros activos aislados entre sí, los cuales pueden promover transformaciones orgánicas más selectivas que los óxidos metálicos másicos. Estos fotocatalizadores de "sitio aislado" tienen el estado excitado localizado en las especies de óxido de titanio aisladas, es decir, la fotoexcitación puede ser descrita a nivel molecular. Un electrón del estado base Ti-O es excitado a un orbital desocupado en estado singlete y seguido de una transición al estado triplete mediante un mecanismo denominado cruzamiento intersistema (Figura. II.2.c.1.). Esta excitación localizada puede promover transformaciones orgánicas selectivas.

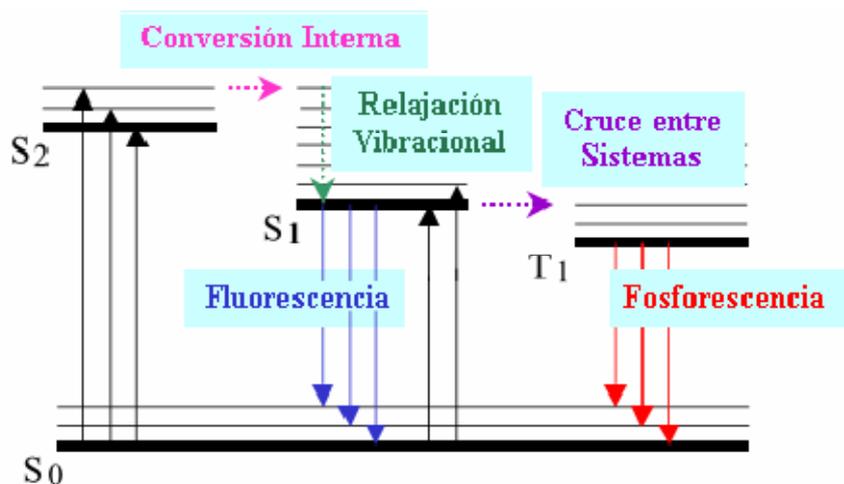


Figura II.2.c.1. Diagrama de Jablonski: descripción esquemática de los diferentes procesos fotofísicos que pueden tener lugar tras la excitación inicial desde el estado fundamental.

En fotocatalisis se obtienen elevados rendimientos químicos en la oxidación de productos, aunque la eficiencia cuántica del proceso suele ser baja, en especial en los casos en que se emplean sólidos semiconductores.

Se han descrito fotooxidaciones selectivas de alcanos^{144,145}, hidrocarburos aromáticos¹⁴⁶, alquilaromáticos^{123,145}, alquenos^{147,148} y alcoholes¹²² entre otros compuestos orgánicos.

Una de las oxidaciones selectivas que se llevan a cabo mediante fotocatalisis es la hidroxilación de compuestos aromáticos. Se trata de un proceso de gran importancia en la industria química, en particular la transformación de benceno a fenol. El fenol se produce por hidroxilación directa del benceno por radicales OH·, pero la reacción puede continuar y los radicales hidroxilo prosiguen con el proceso de oxidación hasta la descomposición del fenol. La fotooxidación catalítica de benceno a fenol con TiO₂ ha sido estudiada por varios grupos de investigación que obtuvieron selectividades del orden del 15%¹⁴⁶. La hidroxilación de derivados monosustituídos de benceno sobre TiO₂ ha sido estudiada por Palmisano y colaboradores y en ella se observó que en suspensión acuosa y en presencia de grupos electrodonadores se favorecía la sustitución orto o para, mientras que con grupos electroattractores se favorecía la posición meta¹³⁴.

La conversión de alcanos a derivados oxigenados como alcoholes, cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos es, asimismo, una reacción importante para la industria química. La

fotooxidación catalítica de hidrocarburos alquil-aromáticos y no aromáticos con TiO_2 ha sido ampliamente estudiada ¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Así, se ha logrado la oxidación de tolueno, etilbenceno o ciclohexano en suspensiones acuosas con P25 Degussa con una elevada selectividad ¹⁵⁰. La oxidación de compuestos cíclicos alifáticos ha sido estudiada, pero de manera especial la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona, ya que la ciclohexanona es un producto de gran importancia para la síntesis de la ϵ -caprolactama. Se ha observado que la selectividad depende fuertemente del disolvente empleado, obteniéndose los mejores resultados de selectividad a ciclohexanona con diclorometano como disolvente ¹⁴⁹.

La epoxidación fotocatalítica de olefinas ha sido estudiada en fase gas, obteniéndose selectividades superiores al 50%, empleando fotocatalizadores basados en óxido de titanio disperso en sílice ¹⁵².

Uno de los procesos de oxidación más ampliamente abordado, ha sido la conversión selectiva de alcoholes a compuestos carbonílicos. El proceso ha sido estudiado tanto en fase líquida ¹⁵³, como gaseosa ¹⁵⁴. Se ha realizado un gran número de estudios sobre oxidación de alcoholes aromáticos aunque los trabajos con alcoholes no bencílicos han sido más escasos. Recientemente Palmisano y colaboradores ^{134,155} han publicado varios trabajos en los cuales, en medios acuoso, el alcohol 4-metoxibencílico, con TiO_2 como catalizador, origina el correspondiente aldehído, el cual es usado como fragancia y es, además, un importante intermedio en síntesis orgánica. En uno de sus trabajos, emplean un TiO_2 nanoestructurado obtenido mediante ebullición de una disolución acuosa que contenía TiCl_4 . El catalizador obtenido con un tiempo de ebullición corto y baja cristalinidad mostraba un buen rendimiento hacia el aldehído (42% de selectividad y 65% de conversión), mientras que el P25 ofrece una selectividad del 12% y una conversión del 40%. Sahle y colaboradores ¹⁵⁶ han realizado oxidaciones fotocatalizadas con TiO_2 en medio gaseoso de varios alcoholes alifáticos y bencílicos a los correspondientes compuesto carbonílicos con un rendimiento moderado (35%), pero con selectividades mayores al 95%. De los sustratos estudiados, sólo el 1-feniletanol originaba un producto distinto, dando lugar a estireno (producto de deshidratación) con una selectividad del 83% y una conversión del 97%. Otro tipo de catalizador que es empleado y que proporciona grandes conversiones son los

polióxidos metálicos soportados en TiO_2 ¹⁵⁷, en especial los polióxidos de wolframio con los que se han obtenido los compuestos carbonílicos a partir de alcoholes bencílicos primarios y secundarios con un rendimiento mayor al 70%.

Finalmente, la oxidación selectiva del 2-propanol se ha empleado como reacción modelo para evaluar la actividad fotocatalítica de semiconductores. En este sentido, se evalúa la selectividad hacia acetona frente a otros procesos, fundamentalmente la oxidación total conducente a CO_2 y H_2O ^{88,154,158}.

A pesar de las ventajas que posee la fotocatalisis para realizar oxidaciones selectivas, todavía queda mucho por investigar, especialmente en lo que respecta al mecanismo de reacción, relaciones entre la estructura del fotocatalizador y la actividad y/o selectividad del proceso, influencia del tipo de sustrato, medio de reacción (fase gas o líquida, disolvente...) o tipo de radiación empleada, entre otros factores.

III. Síntesis de Catalizadores

III. Síntesis de catalizadores.

III.1. Introducción.

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

Existen gran variedad de técnicas de síntesis de catalizadores, aplicadas tanto en laboratorio como en la industria, como deposición química en fase gas e impregnación en fase líquida ¹⁸, intercambio iónico ¹⁵⁹, método de deposición-precipitación ¹⁶⁰, método sol-gel ⁸⁸, fotodeposición ¹⁵⁴, etc.

El método de síntesis del catalizador va a afectar en gran medida al tamaño, forma y homogeneidad de las partículas de metal, y con ello tendrá gran influencia en la actividad y selectividad que se va a obtener en las diferentes reacciones. Como ejemplo, Lashdaf y col. realizaron un estudio comparativo entre dos métodos de síntesis, deposición en fase gas e impregnación por humedad incipiente, en catalizadores de Pd y Ru, y su utilización en la hidrogenación de cinamaldehído ¹⁸. Según este estudio, las partículas de Pd y Ru obtenidas por el método de deposición en fase gas, son de menor tamaño que las obtenidas por impregnación en fase líquida y más selectivas en la reacción de hidrogenación del cinalmadehído.

Para la realización de la presente Tesis Doctoral se seleccionaron los siguientes métodos de síntesis, atendiendo a los distintos criterios descritos en bibliografía y a la experiencia anterior en síntesis de catalizadores de nuestro Grupo de Investigación:

Método deposición-precipitación.

Método deposición-precipitación modificado.

Método de impregnación.

Método sol-gel.

Los catalizadores de platino se utilizan en una gran cantidad de procesos catalíticos en la industria química y petroquímica para reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, hidrógenolisis y aromatización ^{161,162}. El comportamiento catalítico del platino en estas reacciones depende de un gran número de factores, entre los cuales, el soporte juega un importante papel. A finales de los años 70 del pasado siglo, Tauster y colaboradores introdujeron el término “interacción fuerte metal soporte” (SMSI) para explicar la alteración en el proceso de adsorción de H₂ y CO que experimentaban los metales nobles de los grupos 8, 9 y 10, cuando se soportaban en óxidos parcialmente reducibles como TiO₂, Fe₃O₄, SnO₂, CeO₂, Nb₂O₅, etc..., tras ser reducidos a alta temperatura (alrededor de 500°C) ¹⁶³. Este efecto se ha explicado sobre la base de dos fenómenos diferentes: por un lado, el cubrimiento parcial de la superficie del metal por soporte parcialmente reducido ¹⁶⁴; y por otro lado, una transferencia de carga entre el soporte parcialmente reducido y el metal ^{165,166}. Aunque este efecto es de gran importancia en diversas reacciones, Vannice y colaboradores demostraron el efecto promotor del TiO₂ en metales del grupo 8 después de ser reducidos a 500°C ¹⁶⁷ en reacciones que involucraban compuestos con enlaces carbonílicos.

Se ha propuesto un modelo para explicar este comportamiento que incluye la formación de unos nuevos sitios activos en la interfase entre el metal y el soporte parcialmente reducido (cationes Ti⁺³ o vacantes de oxígeno) que pueden interactuar con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. De esta forma el enlace C=O se debilitaría, con lo que su hidrogenación estaría más favorecida ¹⁶⁷.

Por lo anteriormente descrito, en el actual trabajo, se utilizaron soportes parcial o totalmente reducibles, buscando la interacción entre el platino y el soporte para la mejora de actividad y/o selectividad en las reacciones tanto de hidrogenación como en fotocatalisis. En la Tabla III.1 se muestran los soportes comerciales utilizados en la presente Memoria. Por otro lado, se emplearon los fosfatos de origen natural, extraídos de la región de Khouribga (Marruecos), y un TiO₂, sintetizado por el método sol-gel, a partir del isopropóxido de titanio. En el caso de los fosfatos naturales, la fracción entre 100-400 μm de tamaño de grano fue lavada con agua y calcinada a 900°C durante 2 horas. A continuación, se volvió a lavar con agua y de nuevo fue

calcinada a 900°C durante media hora. Posteriormente se molturó y tamizó, seleccionando el tamaño de grano entre 63–125 µm. La estructura de los fosfatos naturales es similar a la hidroxifluoroapatita.

Soporte	Descripción	Casa Comercial
SnO ₂	Óxido de Estaño (IV). Polvo nanométrico. Diámetro de Partícula < 100 nm.	Sigma-Aldrich (ref. 549657)
ZrO ₂	Óxido de Zirconio (IV). Polvo nanométrico. Diámetro de Partícula < 50 nm.	Sigma-Aldrich (ref. 544760)
ZnO	Óxido de Cinc (II). Polvo nanométrico. Diámetro de Partícula < 100 nm.	Sigma-Aldrich (ref. 544906)
Fe ₃ O ₄	Óxido de Hierro (II,III). Polvo nanométrico. Diámetro de Partícula < 50 nm. ≥ 98%	Sigma-Aldrich (ref. 637106)
Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro (III). Polvo nanométrico. Diámetro de Partícula < 50 nm.	Sigma-Aldrich (ref. 544884)
TiO ₂	Óxido de Titanio (IV).	Degussa P-25

Tabla III.1.- Descripción de los soportes comerciales empleados en la síntesis de los catalizadores metálicos soportados

La síntesis de los catalizadores metálicos soportados se ha llevado a cabo empleando una disolución acuosa de ácido cloroplatínico al 8% en peso (Sigma-Aldrich. Ref. 262587) como precursor metálico para los métodos de síntesis deposición-precipitación y deposición-precipitación modificado. Por otro lado, para el método de impregnación se utilizó como precursor metálico el acetilacetato de platino (Fluka, Ref. 81030).

Por otro lado se sintetizaron 2 sistemas de Pd y Au al 5% en peso nominal sobre TiO₂ (degussa P25) a partir de los precursores de ácido cloroaurico (Fluka, Ref. 50778) y cloruro de paladio (Sigma-Aldrich, Ref. 283606). En este caso sólo se utilizó el método de deposición-precipitación modificado.

Los métodos deposición-precipitación, deposición-precipitación modificado e impregnación siguieron el mismo programa de calcinación (Figura III.1). Para estos tres métodos de síntesis, antes de la calcinación, los sólidos obtenidos se sometieron a un proceso de eliminación del agua que pudiera quedar tras la síntesis, consistente en la introducción del sólido en una mufla a 110°C durante 12 horas, y tras ello, se molturaron y tamizaron con una luz de tamiz inferior a 0,149 mm. Seguidamente se

volvieron a introducir en la mufla, siguiendo el programa de temperaturas que se muestra en la Figura III.1. Tras este proceso de calcinación se volvió a molturar y tamizar el sólido, con un tamiz de 0,149 mm de luz.

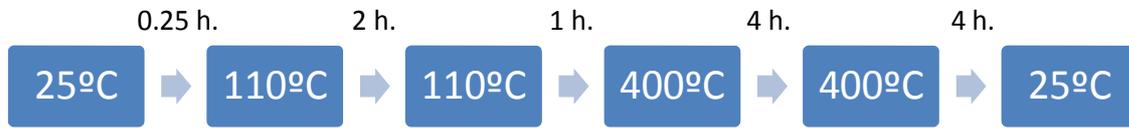


Figura III.1. Programa de calcinación de los sistemas metálicos soportados sintetizados.

A continuación se describe, en detalle, el procedimiento seguido en cada método de síntesis empleado.

III.2.- Deposición-precipitación.

El procedimiento de síntesis seguido, ha sido el que se muestra en la Figura III.2. Se diluye con agua Milli-Q la disolución de ácido cloroplatínico hasta un volumen total de 200 mL. Se ajusta el pH de esta disolución a 7 mediante la adición de NaOH 0.1 M (Fluka, Ref. 43617). Se añade el soporte, y se vuelve a ajustar el pH a 7 mediante adición de NaOH (en el caso de que el soporte sea ácido) o HCl (Sigma-Aldrich, Ref. 17077) (en el caso de que el soporte tenga propiedades básicas).

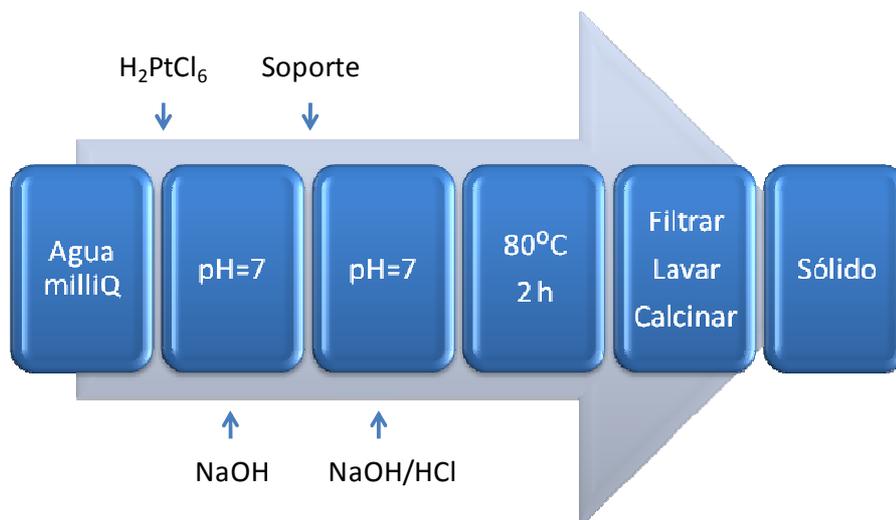


Figura III.2. Esquema del método deposición-precipitación.

Esta disolución con el soporte ya añadido, se lleva a un sistema de reflujo, y se mantiene con agitación vigorosa a la temperatura de 80°C durante 2 horas. Tras este

tiempo, se deja enfriar la mezcla 30 min, y se filtra a vacío. Se lava el filtrado con 3 porciones de agua, cada una de 25 mL. El sólido resultante recibe el tratamiento descrito anteriormente y el programa de calcinación mostrado en la Figura III.1.

Finalmente, el catalizador será reducido a la temperatura seleccionada y empleado en las distintas reacciones.

III.3.- Deposición-precipitación modificado.

El método de deposición-precipitación modificado, es similar al anteriormente descrito, pero con inclusión de un paso más en la ruta sintética. Como puede verse en la Figura III.3, el paso se sitúa justo después de mantener la disolución durante 2 horas a 80°C. La modificación consiste en la adición de 10 mL de isopropanol a la disolución al tiempo que se aumenta la temperatura a 110°C y se mantiene durante 30 minutos adicionales a reflujo. Con este paso conseguimos la incorporación total del platino al soporte, que no suele conseguirse con el método sin modificar, además de darle unas propiedades diferentes al catalizador, que se pondrán de manifiesto en las diferentes reacciones en las que se han comparado ambos métodos y que serán explicadas en secciones posteriores.

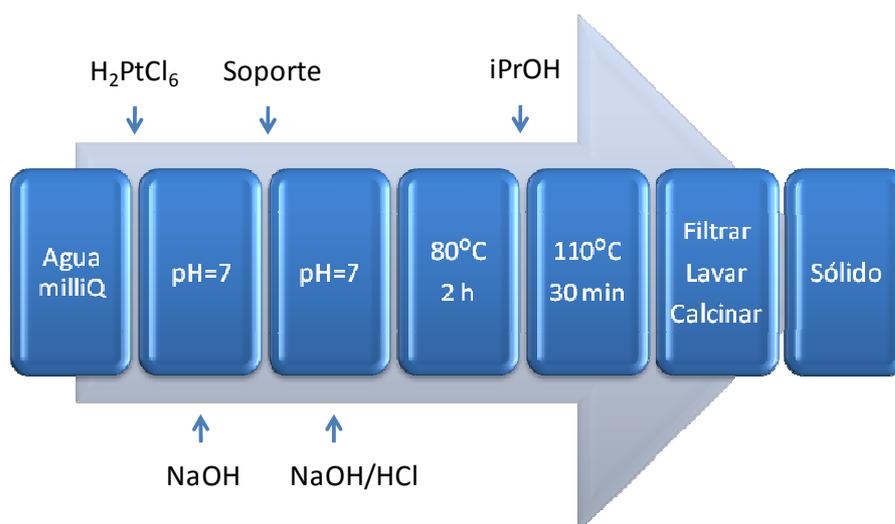


Figura III.3. Esquema del método deposición-precipitación modificado.

III.4.- Impregnación.

El procedimiento de síntesis se refleja de modo esquemático en la Figura III.4 y ha sido el siguiente. En primer lugar, se diluye la cantidad estimada para cada caso de acetilacetato de platino en acetona (Sigma-Aldrich, Ref. 673781), utilizando el mínimo volumen posible para su completa disolución. A esta disolución se le añade el soporte, y se deja 30 minutos rotando a temperatura ambiente. Tras este tiempo, se rotaevapora a vacío a 50°C hasta sequedad. El sólido resultante, se moltura y se tamiza (tamiz 0,149 mm). Posteriormente se sigue el programa de calcinación mostrado en la Figura III.1. Finalmente, el sólido se vuelve a molturar y a tamizar (tamiz 0,149 mm).

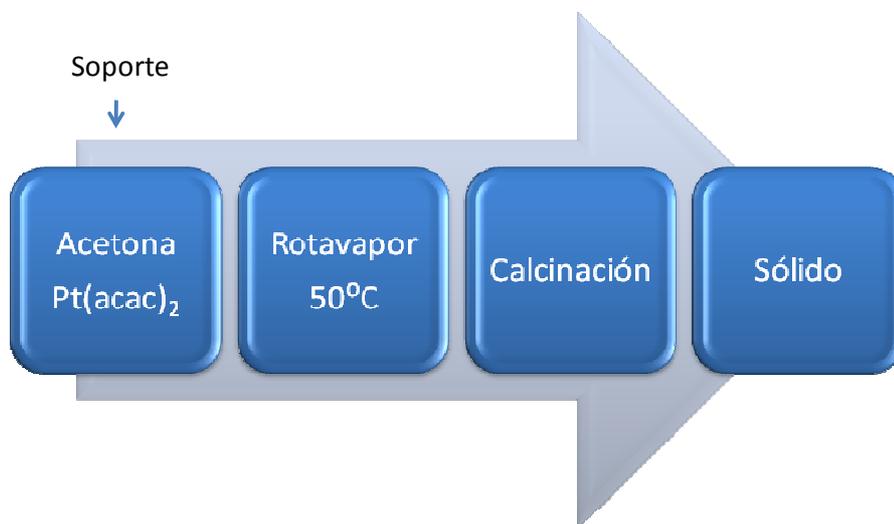


Figura III.4. Esquema de síntesis del método de impregnación.

La nomenclatura de los catalizadores sintetizados por los 3 métodos descritos anteriormente es la siguiente: en el nombre se incluye el metal, el soporte, la temperatura de reducción y un subíndice que indica el método de síntesis y, en el caso de los sistemas de platino sobre fosfatos naturales, un número 3 ó 5 que hace referencia al porcentaje nominal en metal (3 ó 5%, respectivamente). Así por ejemplo el catalizador $Pt_i/ZnO-175$ consiste en platino soportado sobre óxido de cinc y reducido a 175 °C utilizando como método de síntesis impregnación. $Pt_m/ZnO-175$, sería para el método de síntesis deposición-precipitación modificado, y $Pt_d/ZnO-175$ si hubiera sido sintetizado por deposición-precipitación. Análogamente, $Pt_{i3}/NP-400$ indica un sistema de platino soportado, mediante el método de impregnación, en un 3% nominal sobre fosfatos naturales y reducido a 400°C.

También se sintetizaron sistemas bimetálicos Pt-Pd utilizando este método sobre fosfatos naturales. La deposición de ambos metales se realizó simultánea.

III.5.- Sol-gel.

El método sol-gel fue utilizado para la incorporación del óxido de titanio a los fosfatos naturales, utilizando como precursor de titanio, el isopropóxido de titanio. Se añadió el fosfato natural a una disolución con una mezcla de 2-propanol y agua, en proporción 10:1 v/v que contenía la cantidad adecuada del precursor, para obtener el porcentaje deseado, 20 % (expresado como gramos de TiO_2 por gramo de fosfato natural). A esta disolución se le añadió HNO_3 al 60% hasta conseguir un $\text{pH}=2.5$. A continuación, se añadió lentamente bajo una fuerte agitación, NH_4OH hasta conseguir un $\text{pH}=9$; esta adición duró aproximadamente 3 horas. Una vez obtenido el gel, se dividió en 4 porciones, las cuales fueron sometidas a diferentes procesos de envejecimiento durante 5 horas:

- Reflujo (R)
- Agitación magnética (S)
- Tratamiento con radiación microondas (M), operando en continuo con una potencia de microondas de 140 W, en un equipo CEM de microondas focalizado
- Tratamiento con ultrasonidos (U), operando en modo continuo con una potencia de 300 W y 20 kHz, en un homogeneizador por ultrasonidos (4710Series, Cole-Palmer Instrument Co.). Además, durante el tratamiento, la mezcla fue mantenida a 0°C para evitar la evaporación del disolvente.

Todo el proceso, así como los diferentes envejecimientos, son mostrados esquemáticamente en la Figura III.5.

Los sistemas resultantes de los diferentes envejecimientos fueron calcinados a 500°C durante 6 horas en aire estático tras su filtración y lavado.

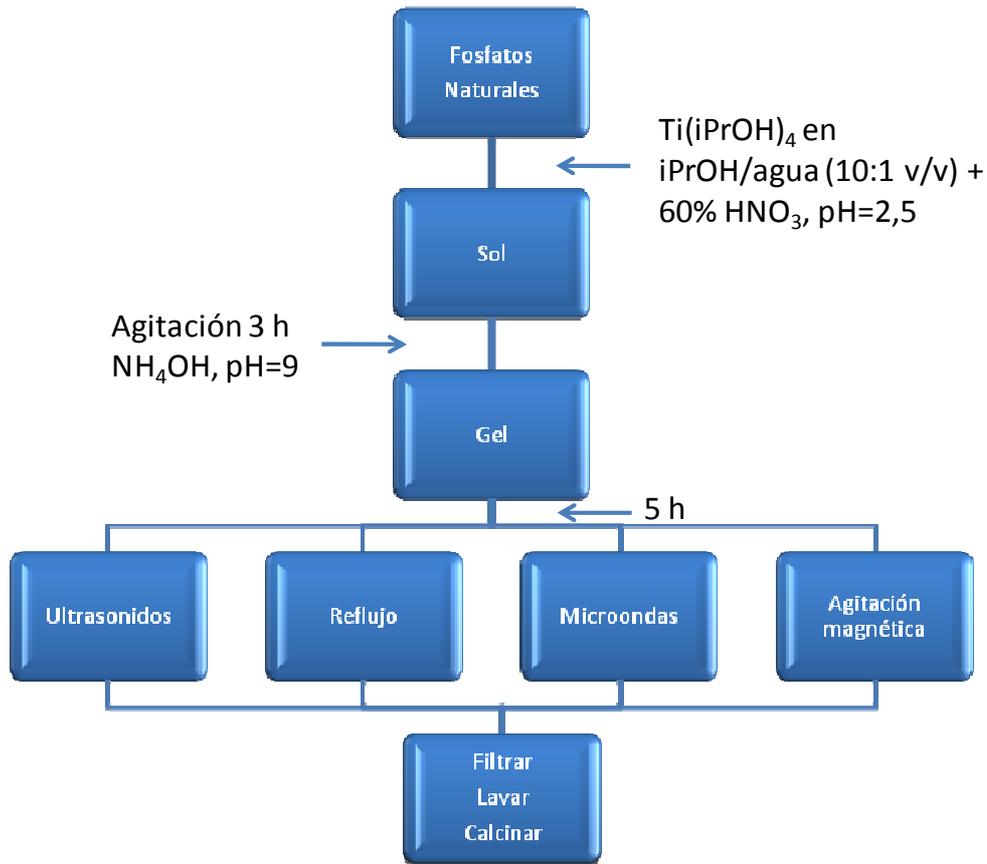


Figura III.5. Esquema del método de síntesis sol-gel y los métodos de envejecimiento utilizados.

Para la nomenclatura de estos sistemas se ha utilizado en primer lugar el símbolo del titanio (Ti), en segundo lugar las siglas de fosfatos natural en inglés (NP) y posteriormente, un sufijo que indica el método de envejecimiento llevado a cabo en el sistema; así pues, para el sistema envejecido por ultrasonidos sería Ti-NP-U, en reflujo Ti-NP-R, por microondas Ti-NP-M y por agitación magnética Ti-NP-S.

De la misma manera, se sintetizó un óxido de titanio puro, utilizando como método de envejecimiento reflujo, y teniéndolo de referencia (TiO₂-ref).

IV. Caracterización de catalizadores

IV.- Caracterización de catalizadores.

IV.1- Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

IV.1.a.- Introducción.

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

La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ mol⁻¹. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce un ciclo de histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que se corresponden con cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que puede tener el sólido con el adsorbato y, por tanto, está relacionada con la porosidad del mismo. Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N₂ en

un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. Así, la isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido evacuando los gases y el agua que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10^{-4} Torr. La velocidad de desgasificación depende fuertemente de la temperatura; cuanto mayor sea ésta, más rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la teoría de Brunauer, Emmet y Teller ¹⁶⁸. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación IV.1.a.1.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C - 1)}{(V_m C)} \right] \frac{P}{P_0} \quad (IV. 1. a. 1)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 0°C) a una presión parcial de adsorbato (P_0), P es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es

el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación IV.1.a.2.

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad (IV. 1. a. 2)$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato. Representando $P/[V(P-P_0)]$ frente a P/P_0 , a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación IV.1.a.1 se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$.

De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial $S(\text{m}^2\text{g}^{-1})$ se obtiene a partir de la ecuación IV.1.a.2 con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm^2 como sección de la molécula de N_2 .

IV.1.b.- Resultados.

Las superficies específicas de los sólidos calcinados a 400°C fueron determinadas a través de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de nitrógeno líquido usando un equipo Micromeritics ASAP-2010, empleando el método de Brunnauer-Emmett-Teller (BET). Antes de las medidas todas las muestras fueron desgasificadas a 110°C y 0.1 Pa .

En la Tabla IV.1.b.1 se muestran las áreas específicas de los diferentes catalizadores a los que se le realizó la prueba.

En todos los casos, las superficies específicas de los sólidos son relativamente bajas, siendo la más alta la de Pt_m/TiO_2 y Pt_d/TiO_2 llegando a los $52 \text{ m}^2/\text{g}$. También se observa que ya sea deposición-precipitación o deposición-precipitación modificado el método

empleado para incorporar platino sobre el soporte, no afecta a la superficie específica que obtenemos finalmente.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Catalizador	S _{BET} (m ² /g)
Pt _m /Fe ₂ O ₃	19	Pt _d /TiO ₂	52
Pt _m /Fe ₃ O ₄	40	Pt _d /ZnO	18
Pt _m /ZnO	18	Ti-NP-U	22
Pt _m /SnO ₂	18	Ti-NP-M	39
Pt _m /TiO ₂	52	Ti-NP-S	33
Pt _m /ZrO ₂	42	Ti-NP-R	45
		TiO ₂ -ref	35

Tabla IV.1.b.1. Área específica de los diferentes catalizadores.

Por otro lado, cuando soportamos óxido de titanio sobre fosfatos naturales, dependiendo del método de envejecimiento, se puede lograr una mayor superficie específica, como ocurre en el caso del Ti-NP-R, con 45 m²/g y el Ti-NP-M con 39 m²/g, mientras que el TiO₂ sintetizado de referencia para los sistemas basados en fosfatos naturales tiene 35 m²/g. Por otro lado, también se puede obtener una menor área específica, como ocurre en los otros dos métodos de envejecimiento: Ti-NP-U y Ti-NP-S, con 22 y 33 m²/g respectivamente.

IV.2.- Análisis químico elemental: ICP-MS.

IV.2.a.- Introducción.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) surgió como fuente de excitación en espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES), pero en la última década ha crecido extraordinariamente su aplicación como fuente de ionización en espectrometría de masas. Este rápido desarrollo se debe a sus excelentes características para el análisis elemental.

En primer lugar, está la posibilidad de obtener límites de detección en el intervalo de las partes por trillón para la mayor parte de los elementos de la Tabla Periódica, generalmente 2-3 órdenes de magnitud menores que con ICP-AES.

En segundo lugar, el espectro de masas inorgánico es sencillo y fácil de interpretar. La abundancia isotópica natural de los elementos sirve como patrón para la identificación de las especies presentes en la muestra.

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

El plasma ICP produce de forma casi exclusiva iones monoatómicos y monopositivos (M^+) que posteriormente se pasan a un Espectrómetro de Masas para su análisis. La mayor parte de los elementos de la Tabla Periódica se pueden ionizar en un ICP y detectar posteriormente en el Espectrómetro de Masas (elementos que no se pueden determinar son H, C, N, O, F y los gases nobles). La interpretación de un espectro de masas elemental es simple ya que las abundancias isotópicas de los elementos naturales son conocidas y el espectro de masas refleja esta abundancia isotópica.

La capacidad del ICP-MS para medir distintos isótopos de un mismo elemento encuentra aplicación en la medida de relaciones isotópicas y en la posibilidad de utilizar la técnica del análisis por dilución isotópica cuando se requieren resultados de alta exactitud y precisión.

Otras posibilidades de cuantificación mediante ICP-MS incluyen el análisis semicuantitativo mediante la curva de respuesta elemental y el análisis cuantitativo mediante calibrado con patrones internos.

IV.2.b.- Resultados.

El análisis elemental tanto de Pt como de Ti, se ha llevado a cabo por el personal en el Servicio Central para el Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba

utilizando un plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS). La medición se realizó con un equipo ICP-MS ELAN-DRC-e (Perkin-Elmer). Para la calibración se utilizaron estándares de espectroscopia atómica PE pure Plus (Perkin-Elmer).

Como consecuencia de la heterogeneidad de los soportes utilizados en los catalizadores, se tuvieron que emplear distintas técnicas de digestión para el análisis de éstos.

Para el Pt_m/TiO₂, el Pt_d/TiO₂, el Ti-NP-U, el Ti-NP-M, el Ti-NP-S y el Ti-NP-R se añadió primero una mezcla de H₂O : HF : H₂SO₄, a volúmenes iguales de todos los compuestos. Seguidamente, se adicionó una mezcla de HCl : HNO₃, en relación 3:1 en volumen.

Los soportes Pt_m/Fe₂O₃, Pt_m/Fe₃O₄, Pt_m/ZnO, Pt_d/ZnO, y todos los platinos soportados sobre fosfatos natural se disolvieron con una mezcla de HCl : HNO₃, en relación 3:1 en volumen.

EL Pt_m/ZrO₂ fue disuelto en primer lugar con una mezcla de HF: H₂O: HNO₃, en proporciones iguales de volumen. A continuación se añadió una mezcla de HCl: HNO₃ con relación de volumen 3:1.

En el caso del Pt_m/SnO₂ fue imposible su disolución acuosa; así pues, no se pudo llevar a cabo el análisis químico elemental por ICP-MS.

Catalizador	% Pt (peso)	Catalizador	% Pt (peso)
Pt _m /Fe ₂ O ₃	5.6	Pt _d /TiO ₂	3.0
Pt _m /Fe ₃ O ₄	6.1	Pt _d /ZnO	3.4
Pt _m /ZnO	5.1	Pt _{i3} /NP	1.9
Pt _m /SnO ₂	-	Pt _{m5} /NP	4.0
Pt _m /TiO ₂	4.5	Pt _{i5} /NP	4.2
Pt _m /ZrO ₂	6.4	Pt _{m3} /NP	1.2

Tabla IV.2.b.1. Porcentajes de platino en peso, obtenidos por ICP-MS.

En la Tabla IV.2.b.1 se muestran los datos obtenidos para el análisis de platino. Los datos se muestran como % de platino en peso. Se observan claras diferencias en los

porcentajes de platino obtenidos en los catalizadores sintetizados por diferentes métodos de síntesis. Si dejamos de lado los sistemas de platino soportados sobre fosfatos naturales, se observa que los catalizadores obtenidos mediante deposición-precipitación modificado, presentan porcentajes mayores, cercanos al nominal, 5%, de platino soportado, que los sólidos obtenidos por deposición-precipitación. Esto es debido a que en el método de deposición-precipitación modificado, al añadirle el isopropanol, provocamos la reducción del platino que se pueda encontrar en disolución aún sin anclar al soporte, mientras que en el método de deposición-precipitación, al no añadirse el isopropanol, el platino que no se haya soportado se pierde en el filtrado del sólido. Aún así se puede ver que la serie de sistemas de platino soportado sobre fosfatos naturales, la incorporación de metal por el método de impregnación es más eficaz que por el deposición-precipitación modificado.

En algunos sistemas, el porcentaje de platino obtenido da un valor superior al nominal, posiblemente debido a la disolución parcial del soporte producida durante el proceso de síntesis.

En la Tabla IV.2.b.2 se muestran los datos obtenidos para el análisis de titanio en fosfatos naturales. Los datos, al igual que en el caso del platino, se muestran en porcentajes en peso.

Catalizador	% Ti (peso)
Ti-NP-U	12.5
Ti-NP-R	16.3
Ti-NP-S	15.0
Ti-NP-M	11.8

Tabla IV.2.b.2. Porcentaje de titanio en peso, obtenidos por ICP-MS.

Los datos indican que el método de envejecimiento influye en el porcentaje de óxido de titanio soportado sobre los fosfatos naturales. Cuando se ha utilizado el método de envejecimiento mediante reflujo, se ha alcanzado casi el porcentaje nominal (16%), mientras que cuando se ha utilizado agitación se llegó al 15 %. Por otro lado, los sólidos envejecidos mediante ultrasonidos o microondas, quedaron lejos de llegar al porcentaje nominal, obteniéndose un 12.5 y 11.8 % respectivamente.

IV.3.- Análisis químico elemental: SEM-EDX.

IV.3.a.- Introducción.

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

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra algunas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen.

Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0,05 Å.

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Todos estos datos que podemos obtener, podrán correlacionarse con el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores.

El análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX por sus siglas en inglés) permite de esta forma, el análisis químico de un área superficial seleccionada. El resultado es

un histograma donde se representa energía frente a intensidad. Aunque esta técnica es muy usada para el análisis cualitativo ofrece menor fiabilidad en análisis cuantitativo. Presenta, asimismo, la limitación de no poder ser usada en elementos ligeros, así como un límite de detección alto, que puede llegar hasta el 0.8% atómico para elementos de número atómico entre 10 y 80.

IV.3.b.- Resultados.

El análisis de composición superficial de los catalizadores se realizó mediante un detector de análisis de energía dispersiva de rayos-X acoplado a un microscopio de barrido (SEM) JEOL, modelo JSM-6300 equipado con un sistema de microanálisis EDS LINK ISIS. Los resultados del microanálisis químico corresponden a los valores medios de tres medidas efectuadas en diferentes zonas del sólido.

En la Tabla IV.3.b.1 se encuentran los resultados obtenidos por EDX para la composición superficial de platino, expresada en porcentaje en peso, para los distintos sólidos sintetizados y activados a diferentes temperaturas. Los datos obtenidos por EDX siempre son inferiores a los obtenidos por ICP-MS (Tabla IV.2.b.1), y en algunos casos, los resultados obtenidos por EDX difieren significativamente los datos obtenidos por ICP-MS. Por ejemplo, en el caso del Pt_m/TiO_2-400 , por EDX se obtiene un 0,7 % de platino superficial, una cantidad muy inferior a la obtenida por ICP-MS.

En la Tabla IV.3.b.2 se muestran la composición superficial para distintas remesas de fosfatos naturales, obtenida a partir del microanálisis químico mediante análisis de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX). Como puede observarse no existen diferencias significativas entre distintas muestras de fosfatos naturales, extraídas y tratadas a lo largo del tiempo (NP1 – año 2005, NP2 – año 2007 y NP3 – año 2009), con lo que se demuestra su reproducibilidad, aún siendo una materia prima obtenida de la naturaleza, algo muy importante para que pueda ser una alternativa a otros soportes. Los catalizadores empleados en este trabajo han sido sintetizados a partir de la remesa NP2.

Catalizador	% Pt (peso)	Catalizador	% Pt (peso)
Pt _m /Fe ₂ O ₃ -130	2.9	Pt _{i5} /NP	4.0
Pt _m /Fe ₃ O ₄ -250	3.6	Pt _{i3} /NP	1.2
Pt _m /ZrO ₂ -180	3.6	Pt _{m5} /NP	0.5
Pt _m /ZnO-sa	4.1	Pt _{m3} /NP	0.3
Pt _m /ZnO-175	3.7	Pt _d /ZnO-sa	1.3
Pt _m /ZnO-400	3.5	Pt _d /ZnO-400	1.2
Pt _m /TiO ₂ -400	0.7	Pt _d /TiO ₂ -sa	0.1
Pt _m /SnO ₂ -280	1.6	Pt _d /TiO ₂ -400	0.2

Tabla IV.3.b.1. Resultados obtenidos por SEM-EDX de Pt superficial en % en peso para distintos sólidos.

Elemento	Carbono	Oxígeno	Flúor	Sodio	Magnesio	Fósforo	Calcio
NP1	7.03	55.17	8.46	0.18	0.24	9.28	19.26
NP2	4.25	58.21	8.69	0.35	0.23	10.13	18.15
NP3	6.53	58.77	10.47	0.40	0.30	9.50	14.04

Tabla IV.3.b.2. Porcentaje atómico de los distintos elementos químicos determinados por EDX de los fosfatos naturales obtenidos en diferentes años.

IV.4.- Reducción a temperatura programada (TPR).

IV.4.a.- Introducción.

La técnica se basa en el registro de la velocidad de reducción de un sólido reducible, (los sistemas de platino), mientras pasa a través del mismo un flujo de gas reductor, al mismo tiempo que se somete a un aumento lineal de temperatura. Esto se consigue midiendo la concentración o los cambios de presión en la fase gaseosa (reactivos o productos) o por cambios de peso del sólido que está siendo reducido. El gas comúnmente usado para la reducción es el hidrógeno, con lo que la cantidad del mismo que se va consumiendo durante la reacción se puede medir fácilmente por diferencia de conductividad térmica del gas antes y después de la reducción. Con objeto de aumentar la sensibilidad, se usan bajas concentraciones de hidrógeno en

argón o nitrógeno, aunque normalmente se prefiere argón debido a su mayor carácter inerte. Como ya se ha indicado, se emplea generalmente un detector de conductividad térmica (TCD), lo que requiere que especies volátiles formadas durante la reducción del sólido (agua, ácido clorhídrico...) sean retenidas antes de llegar al detector, donde darían lugar a interferencias; esto se consigue normalmente situando una trampa de frío antes del detector, donde se condensan los productos secundarios de reacción. Como alternativa, se puede emplear como detector un espectrómetro de masas, lo que permite la detección simultánea de varias especies sin interferir entre ellas. El resultado final es una representación gráfica de la velocidad de reducción –que es proporcional a la disminución de la concentración de hidrógeno con respecto a la mezcla gaseosa original, y por tanto a la respuesta del detector– frente a la temperatura.

La reducción se plasma, en esta representación gráfica, como un pico que aparece a una temperatura característica, que depende de la naturaleza química y del entorno del componente reducible. El área del pico refleja la cantidad de gas consumido durante la reducción. Este registro se usa como huella dactilar de la reducibilidad del catalizador, mostrando más fielmente que otras técnicas, las características químicas y estructurales del mismo, debido a que las condiciones de la reacción pueden hacerse muy similares a aquéllas en que se encuentra el catalizador en su uso industrial. Asimismo ha demostrado ser una importante herramienta de control de calidad en procesos de preparación de catalizadores industriales.

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



La reducción tiene lugar incluso cuando el cambio de energía libre estándar de la reacción (ΔG^0) es positivo, ya que el proceso se lleva a cabo de forma que tanto el vapor de agua como otros posibles productos secundarios formados son eliminados de la zona de reacción tan pronto como se forman.

La primera aplicación de TPR fue realizada en 1975 por Robertson y col.¹⁶⁹, quienes la propusieron ya en su forma actual, utilizándola para llevar a cabo la identificación de aleaciones en catalizadores metálicos soportados de Cu-Ni. Desde entonces ha sido frecuentemente usada para el estudio de diferentes aspectos concernientes a catalizadores metálicos, obteniéndose, de esta forma, importante información que ha conducido a un profundo conocimiento del catalizador.

Entre los aspectos de mayor interés estudiados por medio de la técnica de TPR se encuentran la interacción metal-soporte, la formación de aleaciones o núcleos bimetalicos en catalizadores con dos componentes metálicos, y la estequiometría y estado de oxidación del precursor catalítico o del componente activo del catalizador.

IV.4.b.- Resultados.

La reducción a temperatura programada de los catalizadores ha sido llevada a cabo en un instrumento MICROMERITICS TPD/TPR 2900, equipado con un detector TCD. El análisis se lleva a cabo con un flujo de H₂/Ar (al 5%) de 40 mL/min. La temperatura inicial fue 0°C y la final 800°C, excepto para los catalizadores Pt_m/ZnO y Pt_m/SnO₂ cuyo estudio sólo se llevó hasta los 500°C, debido a que estos sólidos en condiciones reductoras y a temperaturas superiores, sufren fenómenos de sublimación. En todos los casos, la velocidad de calentamiento ha sido de 10°C/min.

Los perfiles de reducción a temperatura programada obtenidos para los catalizadores empleados en el presente trabajo son muy diferentes, debido al amplio abanico de propiedades redox que poseen los diferentes soportes empleados. En algunos casos, el soporte no es reducible mientras que, en otros casos, muestra varios picos de reducción a diferentes temperaturas. En cualquier caso, es importante localizar los picos de reducción asignados al Pt y al soporte lo que nos permitirá elegir de forma adecuada las temperaturas de reducción más interesantes para los catalizadores que serán utilizados en la hidrogenación del crotonaldehído en fase líquida.

En la Figura IV.4.b.1, se muestra el perfil de reducción a temperatura programada (TPR) para el Pt_m/ZrO₂. El TPR muestra un pico de reducción principal centrado a 181°C y que se relaciona con la reducción de las especies de platino oxidadas a platino

metálico ⁹⁵. Asimismo, se muestran otros picos de reducción menores a 317 y 477°C que, dada la escasa reducibilidad del soporte ZrO_2 , se asignarían a la reducción de especies de Pt interaccionando fuertemente con el soporte ⁹⁵ o a la reducción parcial del soporte catalizada por el Pt, mediante efecto *spillover* de hidrógeno desde el Pt al ZrO_2 ^{95,170,171}. En cualquier caso, se ha descrito la existencia de interacciones fuertes metal-soporte entre el platino y el óxido de circonio, aunque a temperaturas de reducción superiores a 400°C ⁹⁵. Estas interacciones se manifiestan como una pérdida en la capacidad de adsorción de hidrógeno por el catalizador reducido.

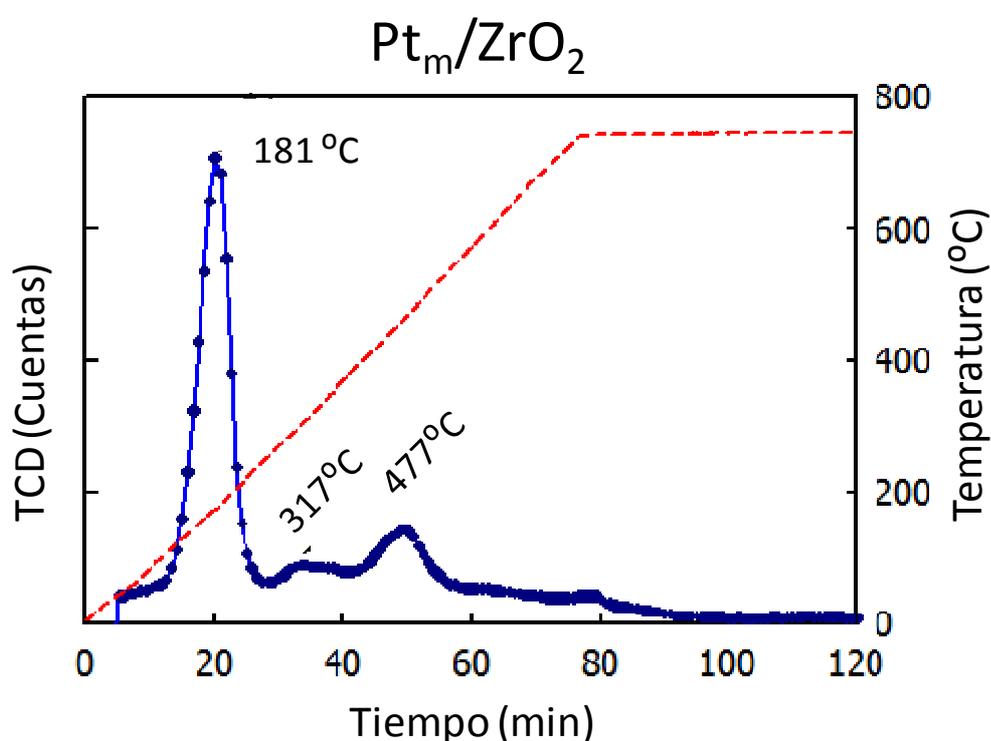


Figura IV.4.b.1. Perfil de reducción del Pt_m/ZrO_2 .

En el sistema Pt_m/ZnO , Figura IV.4.b.2, no se superó la temperatura de 500°C, puesto que a temperaturas superiores a ésta y en condiciones reductoras, el Zn metálico sublima. Para el Pt_m/ZnO , se ha descrito en la bibliografía la presencia de un pico de reducción intenso en los sólidos preparados a partir del ácido cloroplatínico, a temperaturas de reducción de unos 250-300°C ¹, relacionado por los autores con la reducción de especies de platino oxiclорadas del tipo $Pt(OH)_4Cl_2$ que provienen de la calcinación del precursor de platino H_2PtCl_6 ^{1,86}. La reducción propuesta por los autores implica 3 moles de H_2 por mol de precursor de Pt oxiclорado y de ahí la intensidad del pico observado en el TPR.

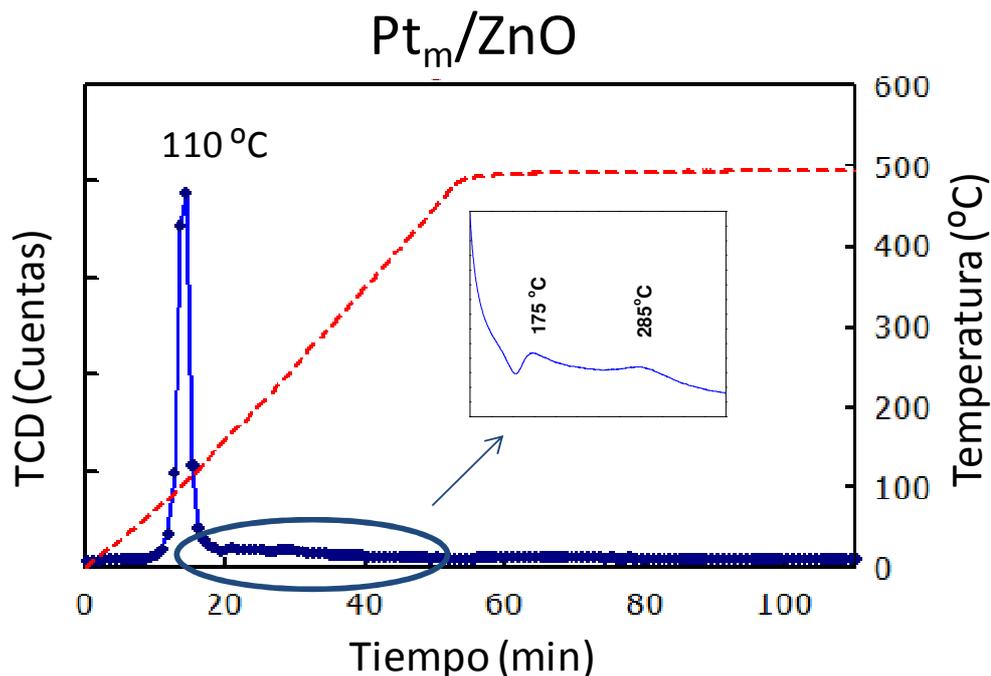


Figura IV.4.b.2. Perfil de reducción del Pt_m/ZnO

En nuestro caso, el perfil TPR muestra un pico intenso de reducción a 110°C, con otros picos de reducción mucho menos intensos a 175 y 285°C. Llama la atención la baja temperatura de reducción del primer pico (110°C), en comparación con los descritos en la bibliografía para la reducción de las especies de Pt oxiclóridas (250-300°C). No obstante, en nuestro caso, los catalizadores se han preparado de forma que la adición final de 2-propanol a la mezcla de síntesis del catalizador puede provocar la reducción (al menos parcial) del ácido cloroplatínico, como se observó a través de la pérdida del color amarillento de la disolución de dicho ácido. De esta forma, tras el proceso de calcinación, probablemente no se formarían las especies oxiclóridas propuestas en la bibliografía mencionada ¹. En nuestro caso, sería más plausible suponer que tras la calcinación del catalizador, el platino presente se encuentre, probablemente, como micropartículas de PtO o PtO₂. En este sentido, el catalizador se comportaría como aquéllos preparados a partir de precursores libres de cloruros como el Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ cuya calcinación conduce a partículas de Pt metal recubiertas por PtO reducibles a menor temperatura (120-160°C) ^{1,86}. De acuerdo con esto, la reducción tendría lugar a temperaturas inferiores tal y como se muestra en nuestro perfil. Por otro lado, los pequeños picos de reducción a altas temperaturas podrían ser asignados a procesos de reducción del ZnO a Zn metálico que podrían formar la aleación PtZn tal y como ha

sido descrito en la bibliografía ¹. La difracción de rayos-X proporciona información adicional al respecto.

Por lo que respecta al perfil de reducción del catalizador Pt_m/Fe₂O₃ (Figura IV.4.b.3), éste consta de tres zonas diferenciadas. Un primer pico, pequeño, a baja temperatura (localizado a 130°C) seguido de un segundo pico agudo e intenso centrado a 223°C. Finalmente existe una zona en la que se observa un pico de reducción bastante complejo y ancho en la que se vislumbran dos máximos a 605 y 737°C. Esta última zona es responsable de un consumo de hidrógeno muy superior a los otros picos de reducción. Todo parece indicar que el primer pico que se muestra a una temperatura de 130°C se debe a la reducción de especies oxidadas de Pt hasta Pt⁰. Por otro lado, los datos encontrados en la bibliografía, relacionados con el Fe₂O₃ apuntan a que el pico agudo a 223°C y el ancho con dos máximos (605 y 737°C) se deben a procesos de reducción del soporte ¹⁷²⁻¹⁷⁴. Según Munteanu y colaboradores ¹⁷⁴ el proceso de reducción del Fe₂O₃ consta de tres pasos que podemos representar de la siguiente forma:



Estos tres pasos se muestran generalmente en los perfiles TPR como un pico intenso y más o menos agudo a baja temperatura (alrededor de 400°C) junto con un pico más ancho y a veces con un hombro a temperaturas superiores (del orden de los 500-800°C), lo que concuerda bastante bien con los resultados obtenidos en nuestro perfil. La única diferencia apreciable es la temperatura a la que aparece el pico agudo e intenso que es claramente inferior a la citada en bibliografía. No obstante, también se ha probado que la presencia de un metal como el Au, soportado sobre el Fe₂O₃ conduce a una disminución en la temperatura a la que aparece el primer pico de reducción (asignado a la transición Fe₂O₃ → Fe₃O₄) debido al efecto catalítico del metal sobre el proceso de reducción del Fe₂O₃ ^{173,174}. En este sentido, la presencia de Pt sobre el Fe₂O₃ facilitaría la reducción del Fe₂O₃ a Fe₃O₄ hasta el punto que el pico de reducción correspondiente aparezca a 223°C.

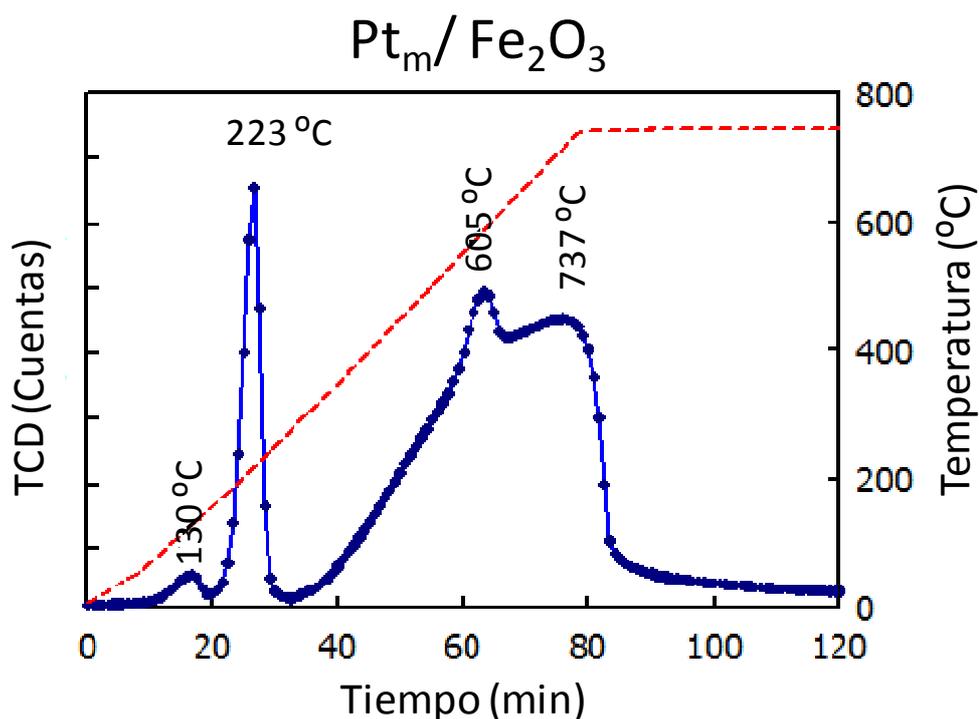


Figura IV.4.b.3. Perfil de reducción del Pt_m/Fe_2O_3

El perfil de reducción a temperatura programada correspondiente al catalizador Pt_m/Fe_3O_4 se muestra en la Figura IV.4.b.4. Es bastante similar al del Pt_m/Fe_2O_3 descrito anteriormente. Existe un primer pico de reducción, bastante intenso a baja temperatura (116°C) seguido de un pico pequeño a la temperaturas de 271°C . Finalmente se observa una zona de reducción bastante ancha con dos máximos a 596 y 736°C idéntica a la obtenida para el catalizador Pt_m/Fe_2O_3 . De acuerdo con la discusión anterior, esta amplia zona de reducción con dos máximos se debe a los procesos de reducción:



El pico intenso a 116°C no puede, en cualquier caso, asignarse a especies de Pt debido a que, una vez integrado el consumo de hidrógeno correspondiente al pico, los cálculos indicarían una cantidad de Pt reducido muy elevada, en relación al contenido nominal del catalizador (5% en peso, Tabla IV.2.b.1). Se trataría, por tanto de un pico de reducción relacionado con el soporte, probablemente debido a la reducción de parte del Fe (III) a Fe (II). Cualquier proceso de reducción del Pt estaría oculto debajo del pico anterior o estaría relacionado con el pico a 271°C que, en este caso, se

relacionarían con especies de platino en diferentes grados de interacción con el soporte.

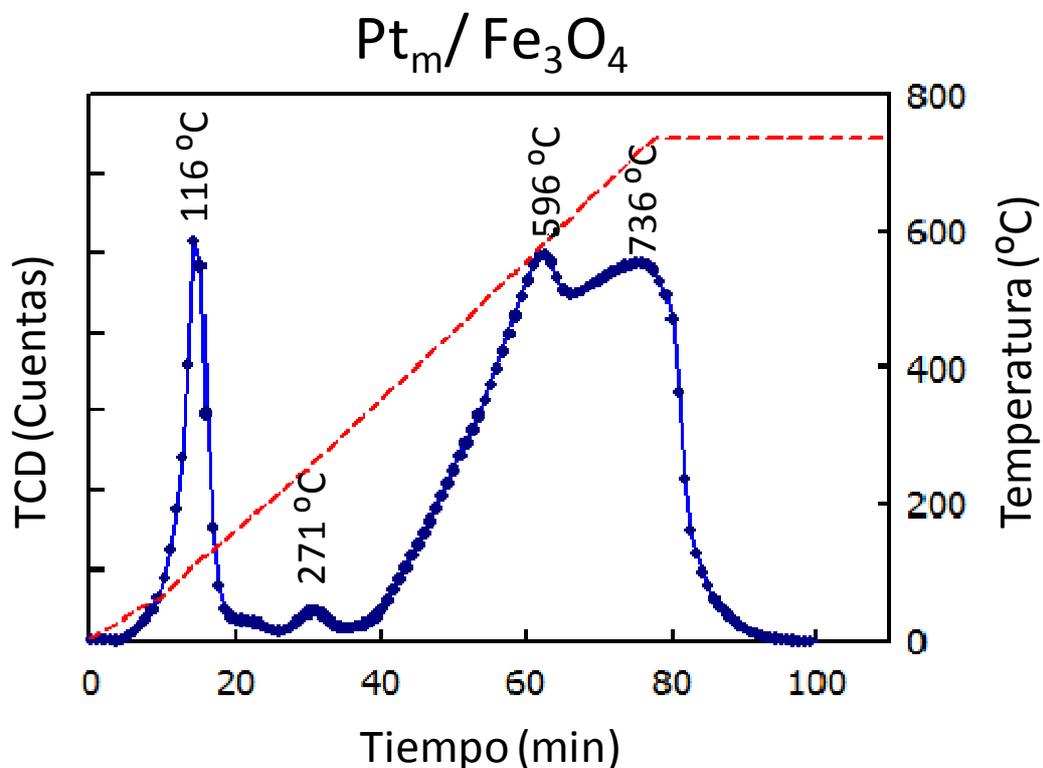


Figura IV.4.b.4. Perfil de reducción para el Pt_m/Fe_3O_4

En la Figura IV.4.b.5 se muestran el perfil de reducción para el Pt_m/SnO_2 . En esta prueba la temperatura no supera los $500^{\circ}C$, ya que al igual que ocurre con el Zn, el Sn metal sublima a temperaturas superiores a $500^{\circ}C$ en ambiente reductor. El perfil de reducción a temperatura programada del catalizador Pt_m/SnO_2 muestra varios picos de reducción a baja temperatura (192 y $297^{\circ}C$) junto a un gran pico de reducción, truncado a temperaturas cercanas a los $500^{\circ}C$. Este último pico se asigna a la reducción del SnO_2 a Sn^0 ^{171,175}. Los picos de reducción a bajas temperaturas (192 y $297^{\circ}C$) se asignan a procesos de reducción de especies PtO_x en diferente grado de interacción con el soporte ¹⁷¹.

El perfil de reducción a temperatura programada correspondiente al catalizador Pt_m/TiO_2 se muestra en la Figura IV.4.b.6. El pico más intenso se detecta a baja temperatura ($51^{\circ}C$). Existen, no obstante, otros picos de menor entidad a temperaturas superiores (190 , 301 , 471 y $694^{\circ}C$). El pico a baja temperatura se asigna a la reducción de especies PtO_x a Pt^0 mientras que los picos a temperaturas superiores

(471 y 694°C) se deberían a la reducción del TiO_2 favorecida por las partículas metálicas de Pt^0 ⁸⁸.

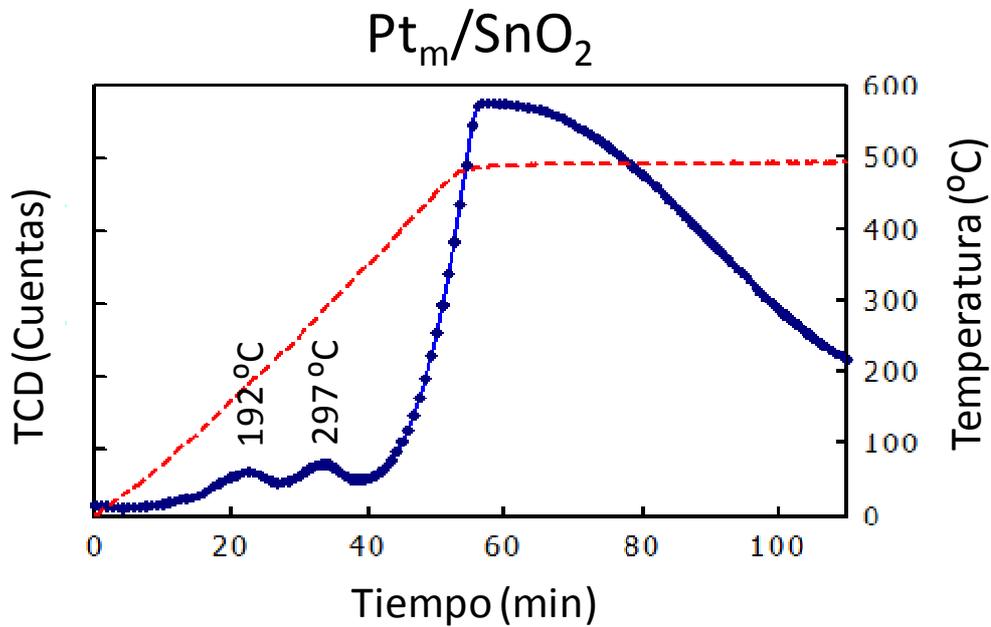


Figura IV.4.b.5. Perfil de reducción para el Pt_m/SnO_2

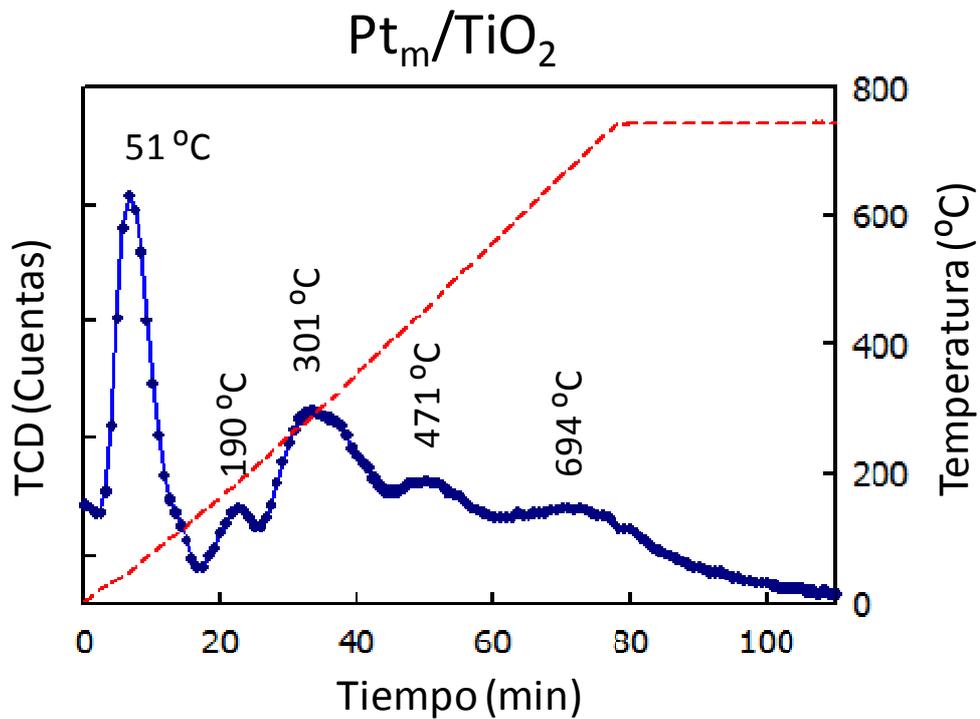


Figura IV.4.b.6. Perfil de reducción para el Pt_m/TiO_2

A la vista de los perfiles TPR comentados, se eligieron las temperaturas de reducción (activación) de los catalizadores preparados como paso previo para su utilización en la reacción correspondiente. En la Tabla IV.4.b.1 se muestran, a modo de resumen, las temperaturas seleccionadas para la reducción de los diferentes catalizadores en función de los perfiles de reducción a temperatura programada.

Catalizador	Temperatura(°C)
Pt _m /Fe ₃ O ₄	400, 250, 180
Pt _m /Fe ₂ O ₃	400, 130
Pt _m /SnO ₂	400, 290, 190
Pt _m /ZrO ₂	477, 400, 317, 180
Pt _m /TiO ₂	800, 400, 290, 190, 55
Pt _m /ZnO	400, 175

Tabla IV.4.b.1- Temperaturas seleccionadas para la reducción de los diferentes catalizadores en función de los perfiles de reducción a temperatura programada.

IV.5.- Difracción de rayos-X (DRX).

IV.5.a.- Introducción.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} mmHg). Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, aproximadamente un 98%, se transforma en calor y por eso es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua que circule a su través. Normalmente los ánodos son de cobre.

Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles pero sólo se usa un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3 a 6° con la prolongación plana de

la cara del anticátodo y que pasa a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente de Be.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre la difracción de los planos cristalinos en función del ángulo 2θ .

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg (Ecuación IV.5.a.1). Esta ecuación establece la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado (θ).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{IV. 5. a. 1})$$

Siendo n un número entero.

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra:

- Difracción de polvo cristalino.
- Difracción de monocristal.

Dada la naturaleza de nuestras muestras, se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y un difractómetro configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es: I) espaciado interplanar, II) índices de Miller de las reflexiones, III) dimensiones de la celda y del tipo de red, IV) intensidad relativa de las difracciones, V) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, VI) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y VII) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la semialtura disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño de cristal. La ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer (Ecuación IV.5.a.2).

$$dp = \frac{k\lambda}{(B\cos\theta)} \quad (\text{IV.5.a.2})$$

Donde dp es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9 y B es la anchura del pico a la semialtura expresada en radianes.

IV.5.b.- Resultados.

El análisis de rayos X realizado a los sólidos fueron llevados a cabo en el Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales del UCO, con un difractómetro Siemens D-5000 provisto de control automático y sistema de adquisición de datos (DACO-MP). Las muestras fueron analizadas con radiación $\text{CoK}\alpha$ y un monocromador de grafito.

Platino soportado sobre óxidos metálicos.

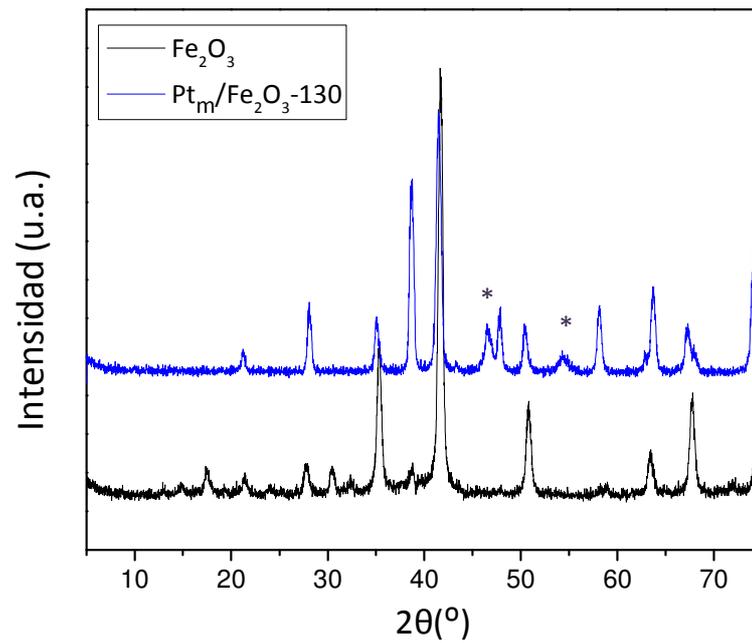
En las Figuras IV.5.b.1 hasta IV.5.b.8 se muestran los difractogramas correspondientes a los diferentes catalizadores empleados en el proceso de hidrogenación de crotonaldehído. Se presentan los difractogramas correspondientes al soporte, y a los catalizadores reducidos a las temperaturas seleccionadas según los datos obtenidos del TPR (sección IV.4.b). En dichas Figuras se observan tres tendencias generales, que pasaremos a comentar. En primer lugar, los catalizadores basados en soportes férricos, $\text{Pt}_m/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -130 y $\text{Pt}_m/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -250, presentan, una banda relativamente intensa y aguda correspondiente al Pt^0 ($2\theta = 46.7^\circ$) lo que indica una baja dispersión del platino, que se encontraría en forma de partículas de gran tamaño, con respecto a otros catalizadores.

El catalizador Pt_m/TiO₂-400 muestra una banda estrecha aunque menos intensa que las anteriores, centrada a $2\theta = 46.7^\circ$. La anchura de la banda en la semialtura apuntaría a una baja dispersión del Pt (partículas de mayor tamaño), al tiempo que su menor intensidad estaría en concordancia con los resultados del análisis químico-elemental (Tabla IV.2.b.1) en los que se observa que este catalizador es el de menor contenido en Pt de acuerdo con los valores obtenidos por ICP-MS y, especialmente, EDX.

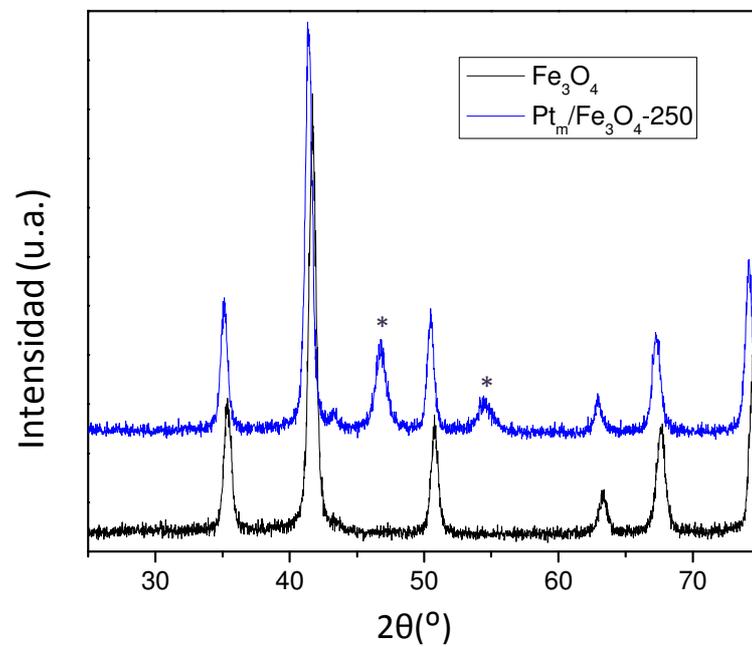
Por su parte, el catalizador Pt_m/ZnO-175 presenta una banda muy ancha en la zona del Pt⁰ que apuntaría a una elevada dispersión del Pt presente, distribuido en forma de partículas metálicas de pequeño tamaño. Cuando se reduce el catalizador a 400°C, la banda se desplaza hacia valores de 2θ mayores y se hace algo más aguda, probablemente, esto sea debido a la formación de la aleación Pt-Zn⁸⁶, la cual provoca el desplazamiento de la banda, y posiblemente el aumento del tamaño medio de partícula metálica, que hace que el pico sea más agudo. Por lo que respecta al catalizador Pt/SnO₂-290, éste presenta una banda centrada a $2\theta = 48.9$ que se asigna en la bibliografía a una aleación Pt-Sn, y que se ha puesto de manifiesto en catalizadores reducidos a temperaturas tan bajas como 170°C⁹⁸. El catalizador Pt_m/ZrO₂-180 no muestra banda alguna en la zona del Pt⁰ lo que podría deberse a un bajo contenido en Pt (lo que estaría en desacuerdo con el análisis químico del sólido, Tabla IV.2.b.1), a una elevada dispersión de la fase metálica o a una combinación de ambos factores.

En la Figura IV.5.b.7 se muestran los difractogramas correspondientes al Pt_d/TiO₂, reducido a 400 y sin reducir, y el del TiO₂. En los sistemas de platino soportado se observa un pico centrado a $2\theta=46.7$, poco intenso, dato que certificaría la poca cantidad detectada de platino por EDX, y agudo, que indicaría una baja dispersión del platino sobre el soporte.

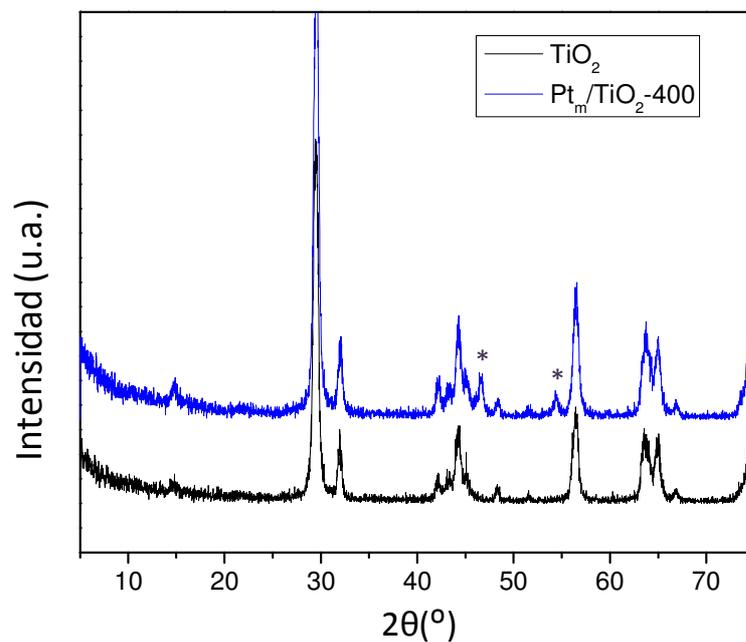
Para el Pt_d/ZnO-sa (Figura IV.5.b.8) no se observa pico correspondiente a Pt⁰, pero cuando se reduce a 400°C, aparece una banda algo desplazada hacia valores mayores de 2θ con respecto al valor del Pt⁰ ($2\theta=46.7^\circ$). Al igual que ocurre con el sistema Pt_m/ZnO-400, este hecho se asocia a la formación de la aleación Pt-Zn.



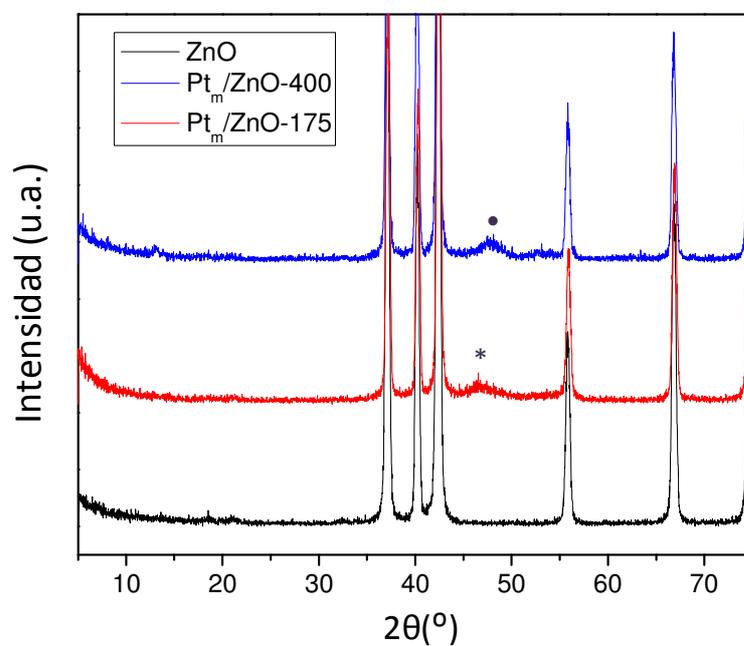
Figuras IV.5.b.1. Difractogramas correspondientes al Fe₂O₃ y del Pt_m/Fe₂O₃ reducido a 130°C. (*) indica la posición del Pt⁰.



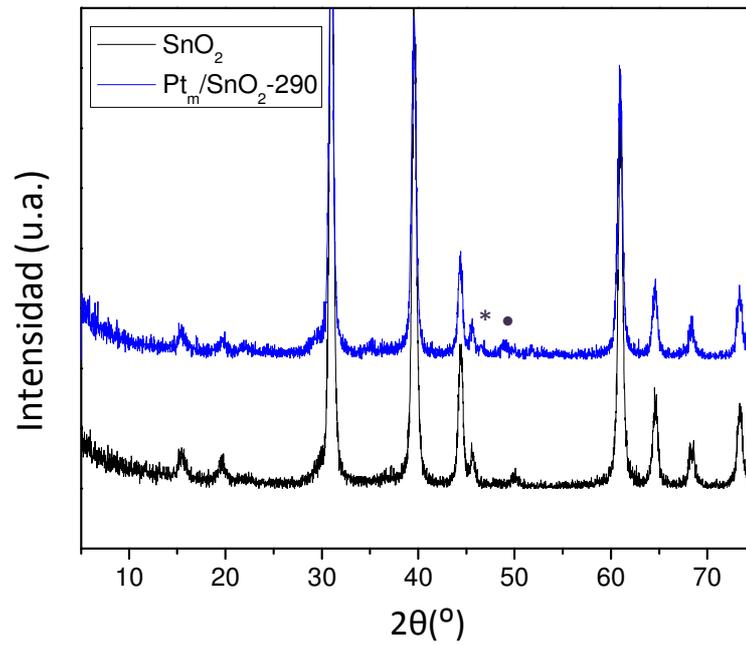
Figuras IV.5.b.2. Difractogramas correspondientes al Fe₃O₄ y del Pt_m/Fe₃O₄ reducido a 250°C. (*) indica la posición del Pt⁰.



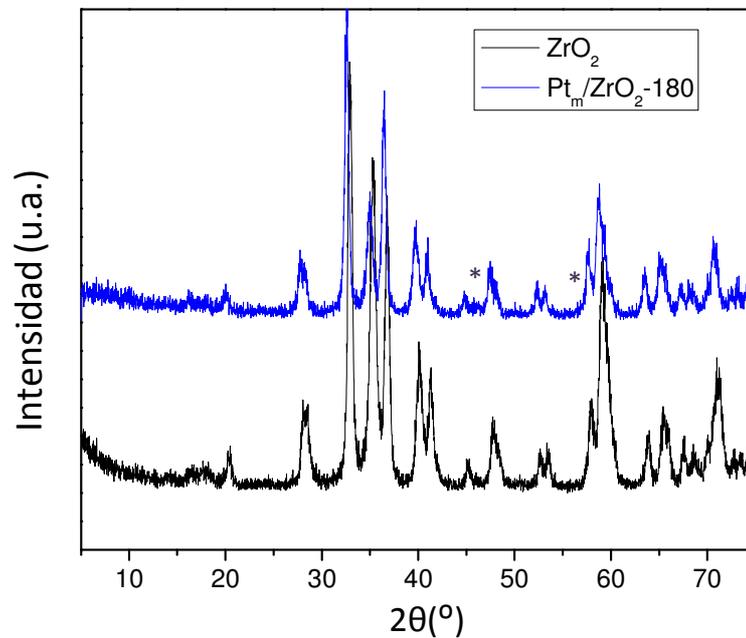
Figuras IV.5.b.3. Difractogramas correspondientes al TiO_2 y del Pt_m/TiO_2 reducido a $400^{\circ}C$. (*) indica la posición del Pt^0 .



Figuras IV.5.b.4. Difractogramas correspondientes al ZnO y Pt_m/ZnO reducido a 175 y $400^{\circ}C$. (*) indica la posición del Pt^0 . (•) indica aleación Pt-Zn.



Figuras IV.5.b.5. Difractogramas correspondientes al SnO₂ y del Pt_m/SnO₂ reducido a 290°C. (*) indica la posición del Pt⁰. (•) indica aleación Pt-Sn



Figuras IV.5.b.6. Difractogramas correspondientes al ZrO₂ y del Pt_m/ZrO₂ reducido a 180°C. (*) indica la posición del Pt⁰.

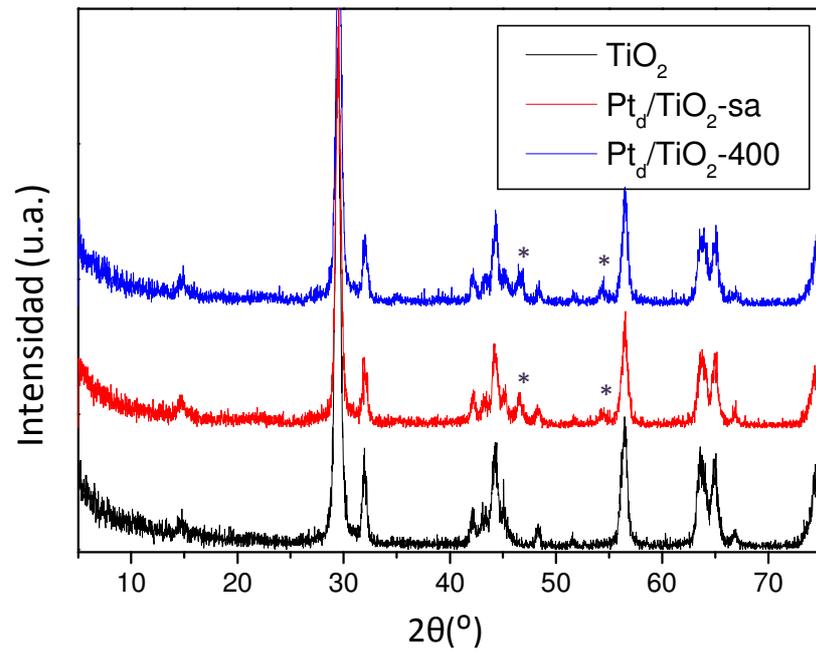


Figura IV.5.b.7. Difractogramas correspondientes a Pt_d/TiO_2 , Pt_d/TiO_2-400 y TiO_2 . (*) indica la posición del Pt^0 .

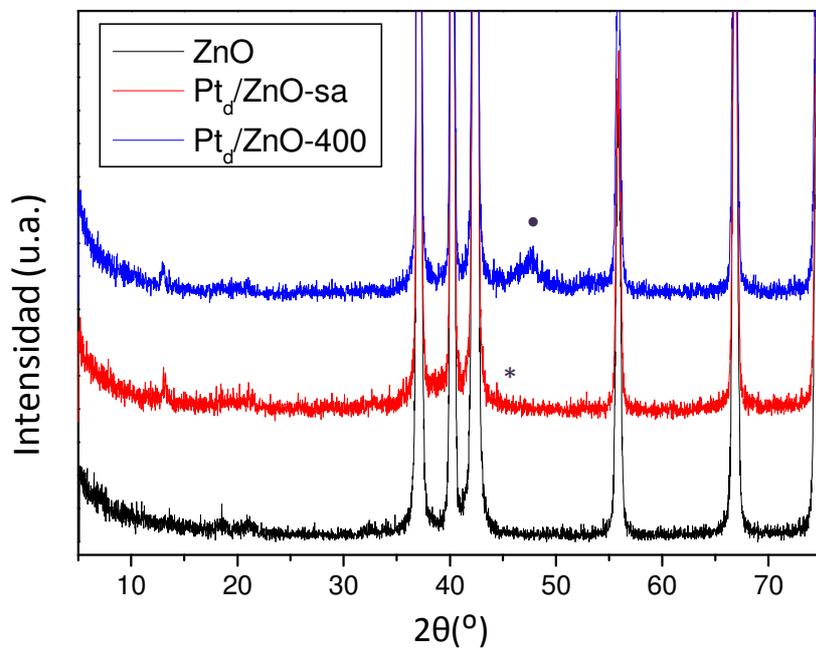
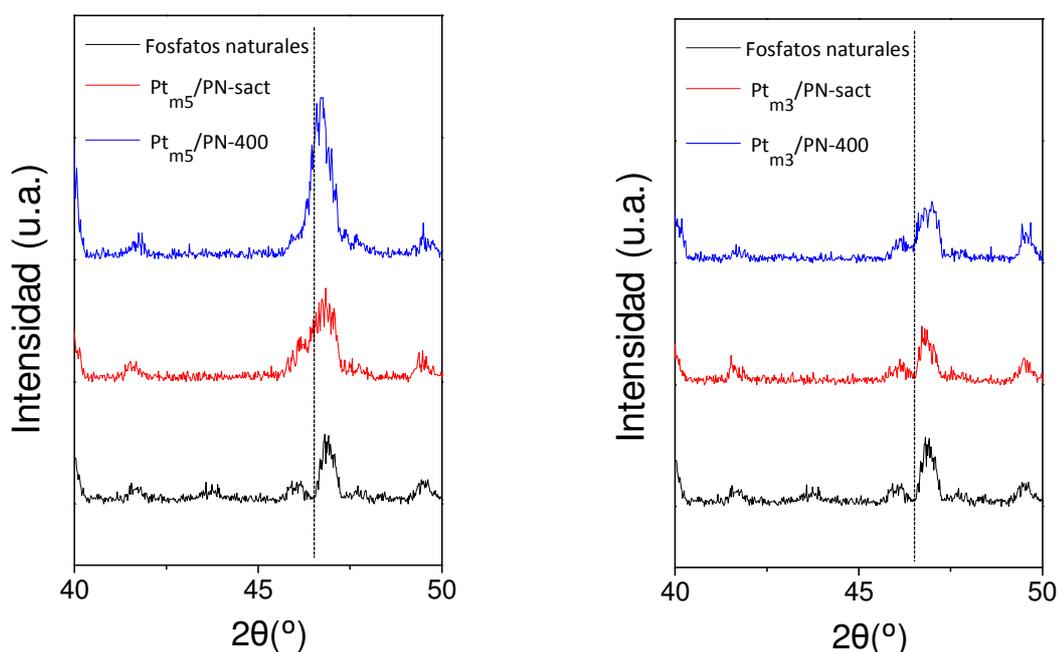


Figura IV.5.b.8. Difractogramas correspondientes a Pt_d/ZnO , $Pt_d/ZnO-400$ y ZnO . (*) indica la posición del Pt^0 . (•) indica aleación Pt-Zn

Platino soportado sobre fosfatos naturales.

En la Figura IV.5.b.9 y IV.5.b.10 se muestran los difractogramas correspondientes a los distintos sólidos de platino, tanto reducidos a 400°C como sin reducir, soportado sobre fosfatos naturales, y también el difractograma correspondiente a los fosfatos naturales como referencia, todos ellos entre $2\theta=40^\circ$ y $2\theta=50^\circ$, correspondiente a la zona donde se encuentra el pico de Pt^0 ($2\theta=46,7^\circ$). El pico de platino aparece situado entre dos picos debidos al soporte, más concretamente los planos hkl (2 1 1) y (3 1 0) de la hidroxifluorapatita, dificultando así su identificación pero no haciéndola imposible. Las intensidades de los picos correspondientes a los catalizadores sintetizados por el método de impregnación, son mayores que las de los sintetizados por el método de deposición-precipitación modificado, exceptuando el caso del $Pt_{m5}/NP-400$, seguramente debido a la mayor incorporación de platino en los catalizadores sintetizados por el primer método.



Figuras IV.5.b.9. Difractogramas correspondientes a NP, Pt_{m3}/NP y Pt_{m5}/NP sin activar y reducidos a 400°C.

Cuando se utiliza el método de impregnación como síntesis, se observa en los sólidos sin reducir la existencia de Pt^0 (Figura IV.5.b.10), mientras que por el método de

deposición-precipitación modificado (Figura IV.5.b.9), sólo se observa esta especie cuando tiene una carga de platino nominal del 5%.

En todos los casos, cuando el sistema se reduce a 400°C, el pico correspondiente a platino, crece en intensidad y se hace más estrecho. Posiblemente, este crecimiento de intensidad y estrechamiento de pico sea causado tanto por la reducción total del platino a Pt⁰, como por un aumento del tamaño de cristal del platino.

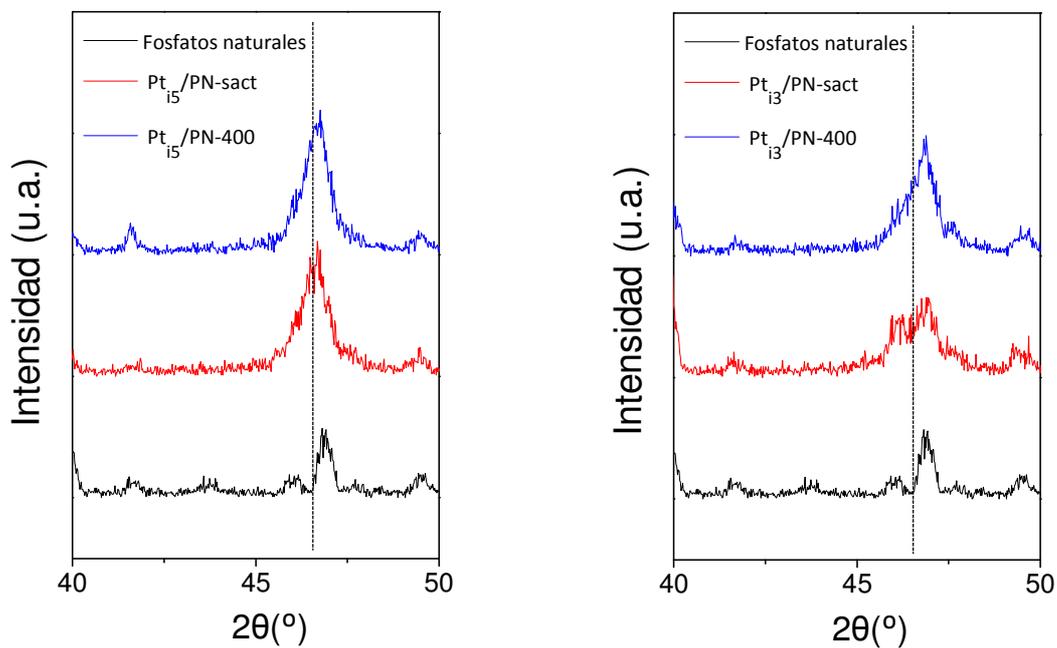


Figura IV.5.b.10. Difractogramas correspondientes a NP, Pt₁₃/NP y Pt₁₅/NP sin activar y reducidos a 400°C.

Óxido de titanio soportado sobre fosfatos naturales.

En la Figura IV.5.b.11 se muestra el difractograma correspondiente al óxido de titanio utilizado como referencia en las reacciones de fotooxidación selectiva de 2-propanol utilizando sistemas basados en fosfatos naturales. En este caso sólo se obtuvo una fase de TiO₂, la fase anatasa.

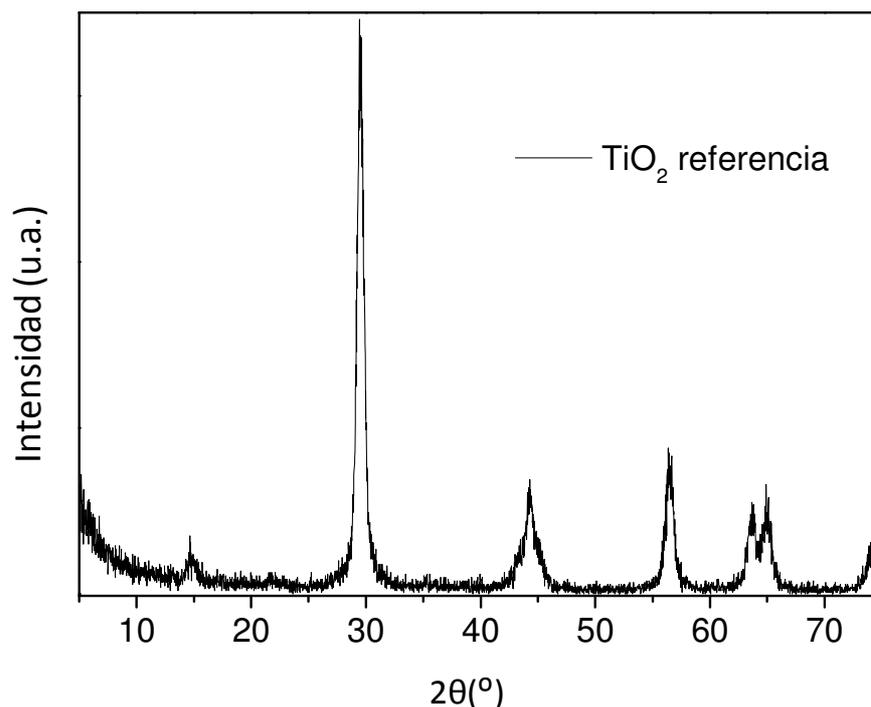


Figura IV.5.b.11. Difractograma correspondiente a TiO₂ de referencia.

En la Figura IV.5.b.12 se muestran los difractogramas correspondientes al titanio soportado sobre fosfatos naturales utilizando distintos métodos de envejecimiento (U-ultrasonidos, R-reflujo, M-microondas, S-agitación), y calcinados a 500°C. En ninguno de los casos se observa fase cristalina asociada al óxido de titanio. Sin embargo, cuando estos sistemas se calcinan a una temperatura mayor, como es 700 o 900°C en el caso del Ti-NP-U, se comienzan a observar fases cristalinas correspondientes al óxido de titanio. En la gráfica IV.5.b.13 se puede observar cómo en el Ti-NP-U-700 comienza a aparecer TiO₂ cristalino, en fase anatasa (ver pico a $2\theta=29^\circ$). Cuando el sistema se calcina a 900°C, aparecen un metafase del óxido de titanio, rutilo, y otra correspondiente a óxidos de titanio y calcio, perovskita (Figura IV.5.b.13). Como conclusión de estos difractogramas, podemos decir que los fosfatos naturales hacen que se retrase el proceso de cristalización del óxido de titanio, que tiene lugar a temperaturas más altas a las que lo haría si no se encontrara soportado sobre éstos. En la sección IV.7.b se discutirá a través de análisis termogravimétrico diferencial la cristalización del TiO₂ soportado sobre fosfato natural.

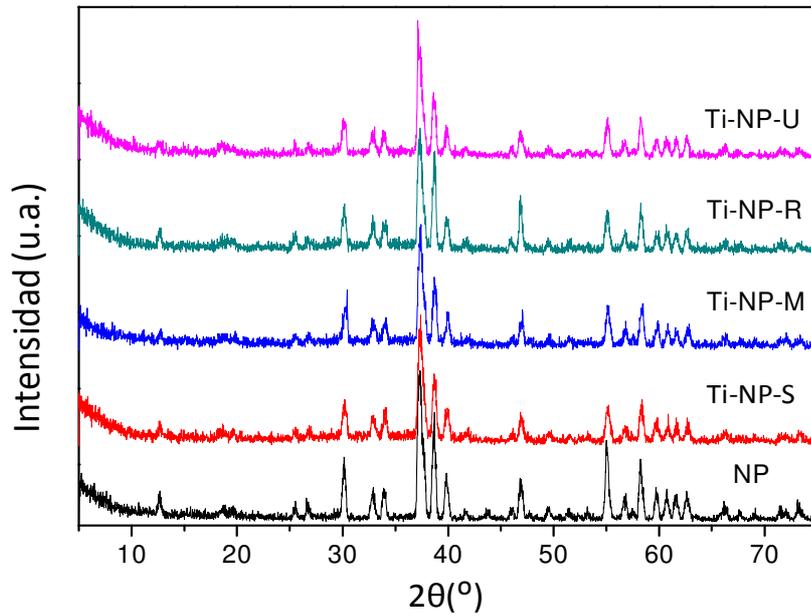


Figura IV.5.b.12. Difractogramas correspondientes a TiO_2 soportado sobre fosfatos naturales con distinto envejecimiento (S-agitación, M- microondas, R-reflujo, U-ultrasonidos).

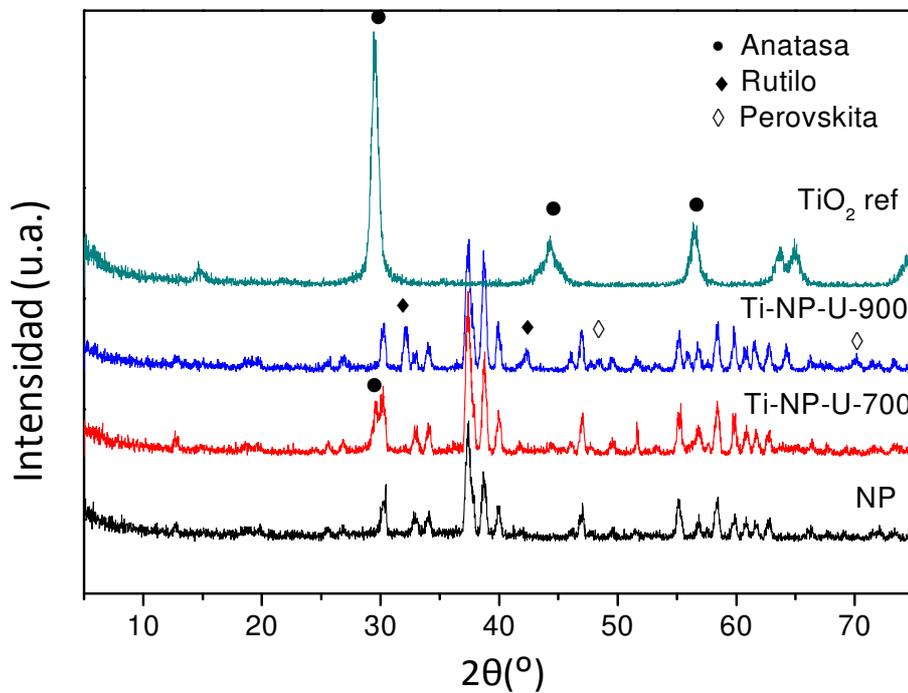


Figura IV.5.b.13. Difractogramas correspondientes a Ti-NP-U-700, Ti-NP-U-900, TiO_2 referencia y fosfatos naturales.

IV.6.- Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).

IV.6.a.- Introducción.

La Espectroscopia UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. En el caso de los catalizadores estudiados en este trabajo, se observa fundamentalmente la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, cuya energía corresponde a esta región del espectro electromagnético.

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El espectro resultante se obtiene generalmente como tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el intervalo de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO₄).

La espectroscopia ultravioleta-visible nos proporciona los espectros de absorción de nuestros catalizadores. La aplicación de la ecuación de Kubelka-Munk para muestras sólidas nos permite calcular los valores de Energía de Banda Prohibida (*Band gap*, E_g) de los materiales puros o modificados. Este *band gap* (E_g) nos indica la región del espectro electromagnético para el cual el fotocatalizador es activo y puede llevar a cabo las reacciones en las que se está aplicando.

IV.6.b.- Resultados.

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa fue llevada a cabo en un instrumento Cary 1E (Varian), usando BaSO₄ como material de referencia. Los valores de *band gap* fueron obtenidos a través del trazado de una línea tangente en una modificación de la función de Kubelka-Munk, $[F(R)E]^{1/2}$ para los sistemas que contienen TiO₂ y $[F(R)E]^2$ para los sistemas que contienen ZnO, frente a la energía de luz absorbida, E (eV). La

extrapolación a $y=0$ de la regresión de la línea para el estudio del *band gap* fue llevada a cabo en el intervalo 3.4-3.9 eV para los sistemas de platino soportado sobre TiO_2 , y 3.35-3.65 eV para los sistemas de TiO_2 basados en fosfato natural. Para los sistemas con ZnO el intervalo seleccionada fue de 3.1-3.2 eV.

En la Figura IV.6.b.1 se muestran las curvas obtenidas por UV-Vis para los sistemas de TiO_2 soportado sobre fosfatos naturales, así como el de óxido de titanio utilizado como referencia y del soporte (fosfato natural). En la Figura IV.6.b.2 se explica, a modo de ejemplo, la metodología para la determinación del *band gap* para estos sistemas, e insertado en el interior de la gráfica, se muestra el ejemplo para el cálculo del *band gap* para el Ti-NP-U. En la Tabla IV.6.b.1 se muestran los E_g obtenidos para todos los sistemas. Los sistemas sobre fosfato natural no muestran variación significativa en los valores de E_g respecto al TiO_2 -ref, aunque sí se observan pequeñas variaciones. Los valores encontrados, en orden creciente de *band gap*, son los siguientes: Ti-NP-U (3.16 eV) < TiO_2 -ref (3.17 eV) < Ti-NP-S (3.18 eV) < Ti-NP-M (3.21 eV) < Ti-NP-R (3.23 eV). No podemos descartar la formación de titanatos (posiblemente de calcio), puesto que por difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.12), no se observa fase cristalina del TiO_2 . Cavalcante y colaboradores¹⁷⁶ estudiaron los valores de *band gap* para distintos titanatos cálcicos, y llegaron a la conclusión de que dependiendo del método de síntesis y el grado de cristanilidad de la red, el valor de E_g podía variar en el intervalo 2.58 - 3.70 eV.

Catalizador	Band gap (eV)	Catalizador	Band gap (eV)
Ti-NP-U	3.16	P25	3.20
Ti-NP-S	3.18	Pt _m /TiO ₂	3.02
Ti-NP-R	3.23	Pt _d /TiO ₂	2.95
Ti-NP-M	3.21	ZnO	3.28
TiO ₂ -ref	3.17	Pt _m /ZnO	3.28
		Pt _d /ZnO	3.28

Tabla IV.6.b.1. Valores de Band gap (eV) para los sistemas utilizados en reacciones fotocatalíticas.

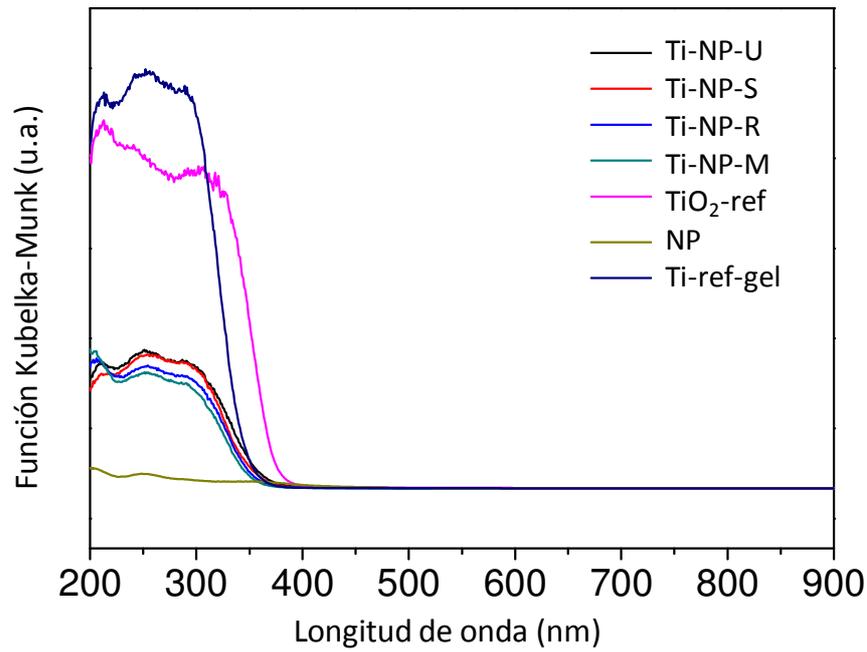


Figura IV.6.b.1. Representación de $F(R)$ vs Longitud de onda para el fosfato natural, así como los sistemas en lo que se ha soportado TiO_2 sobre fosfato natural y el TiO_2 utilizado como referencia en estos sistemas.

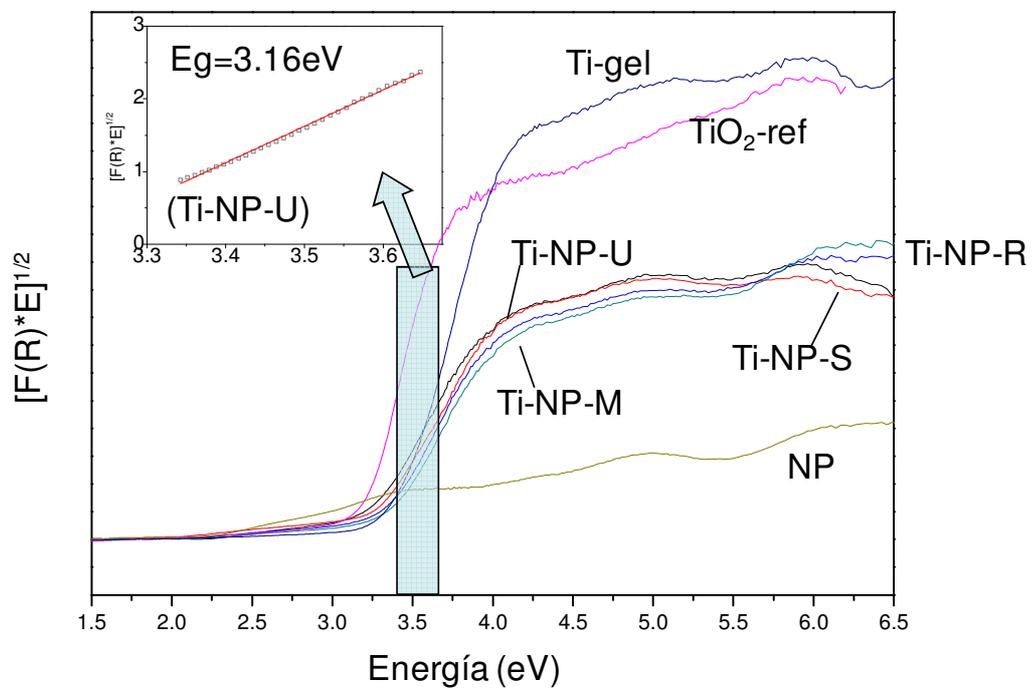


Figura IV.6.b.2. Representación de la modificación de la función de Kubelka-Munk ($[F(R)E]^{1/2}$) vs Energía (eV) de los diferentes sistemas basados en fosfatos naturales. En la Figura insertada muestra la metodología para el cálculo de E_g .

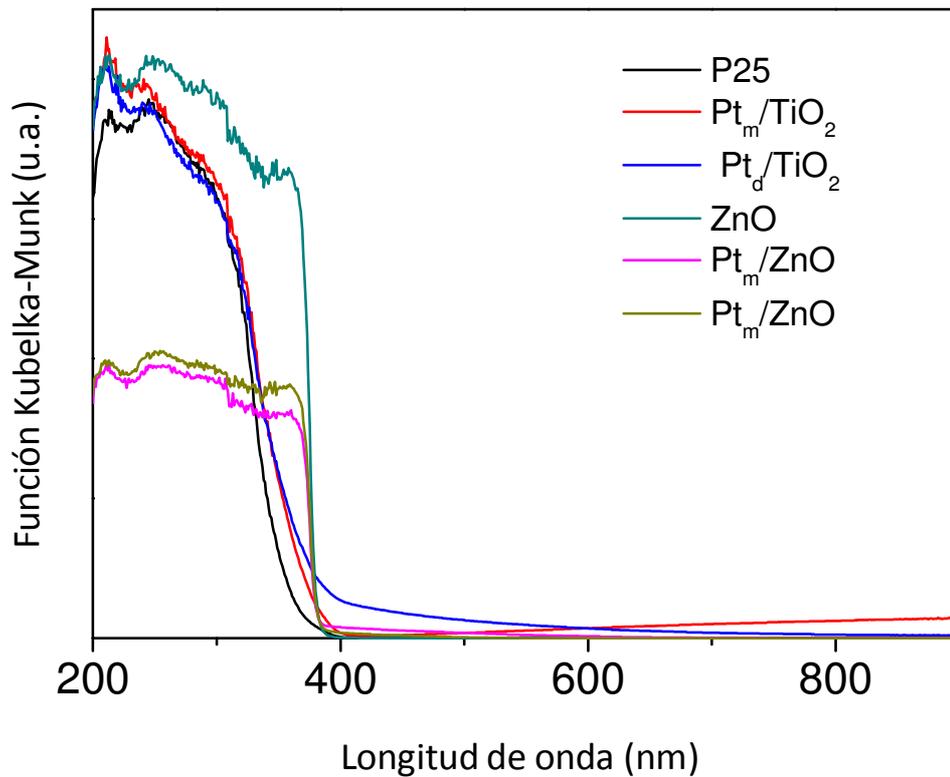


Figura IV.6.b.3. Representación de $F(R)$ vs Longitud de onda para los sistemas TiO_2 (P25) y ZnO , así como los sistemas de platino soportados sobre ellos.

De la misma forma, se estudiaron los sistemas TiO_2 (P25), ZnO y los catalizadores de platino soportados sobre éstos (Figura IV.6.b.3). Observando los datos obtenidos para E_g en la Tabla IV.6.b.1, podemos afirmar que cuando se soporta Pt sobre ZnO , el metal no tiene influencia en el valor del *band gap*, independientemente del método de síntesis utilizado. Sin embargo, cuando se utiliza platino sobre óxido de titanio, la incorporación del metal induce una disminución del E_g ; asimismo, el método de síntesis por el cual hemos soportado el metal también genera pequeñas diferencias sobre el valor de *band gap*, en el orden siguiente: Pt_d/TiO_2 (2.95 eV) < Pt_m/TiO_2 (3.02 eV) < P25 (3.2 eV).

IV.7.- Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA).

IV.7.a.- Introducción.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser variados y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así, por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso, mientras que el DTA y el DSC nos dicen si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo son capaces de medir la variación de calor.

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma, respectivamente. En la Figura IV.7.a.1 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

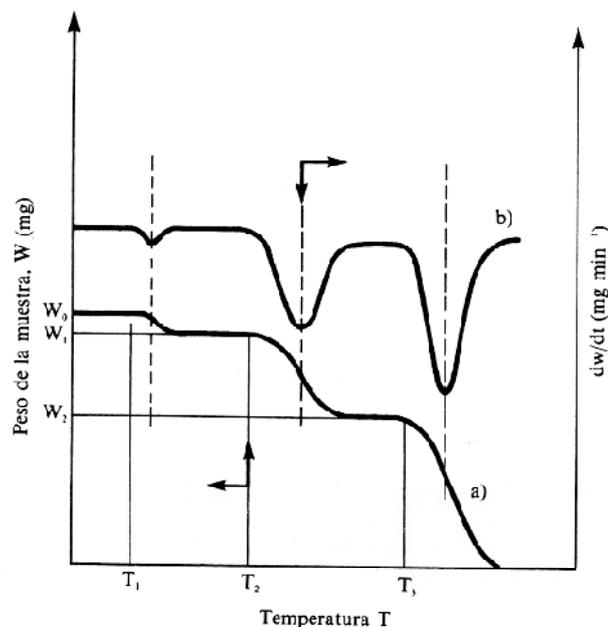


Figura IV.7.a.1.- Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).

IV.7.b.- Resultados.

Los análisis termogravimétrico y termodiferencial fueron realizados en un instrumento Setaram Setsys 12. La rampa de temperatura utilizada fue $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 30 hasta 1000°C . Todos los experimentos se realizaron en atmósfera de aire sintético (40mL min^{-1})

En la Figura IV.7.b.1, el ATG del gel del TiO_2 -ref muestra un pico exotérmico a 420°C , causado por la cristalización del óxido de titanio en fase anatasa, como se ha demostrado por difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.13).

Todos los ATG-ATD del óxido de titanio soportado sobre fosfatos naturales tienen un perfil semejante. En la Figura IV.7.b.2 se muestra el ATG del gel Ti-NP-U a modo de ejemplo. Ninguno de los sistemas en los que se ha soportado óxido de titanio sobre fosfatos naturales presenta pico exotérmico parecido al TiO_2 -ref en su respectivo ATG-ATD. Sólo presentan como unos pequeños hombros, sin mostrar algún cambio importante, que corresponda a algún tipo de cristalización. Como se ha visto en la sección correspondiente a difracción de rayos-X (sección IV.5.), ninguno de los sistemas de titanio soportado sobre fosfato natural muestra alguna fase cristalina

(Figura IV.5.b.12), a excepción de los calcinados a alta temperatura, como es el caso de los sólidos TI-NP-U-700 y Ti-NP-U-900 (Figura IV.5.b.13).

Tras el análisis de los sistemas Ti-NP en difracción de rayos-X y ATG, podemos afirmar que los fosfatos naturales producen un retraso de la cristalización del TiO_2 soportado sobre ellos, necesitando una mayor temperatura para conseguir el óxido de titanio cristalino.

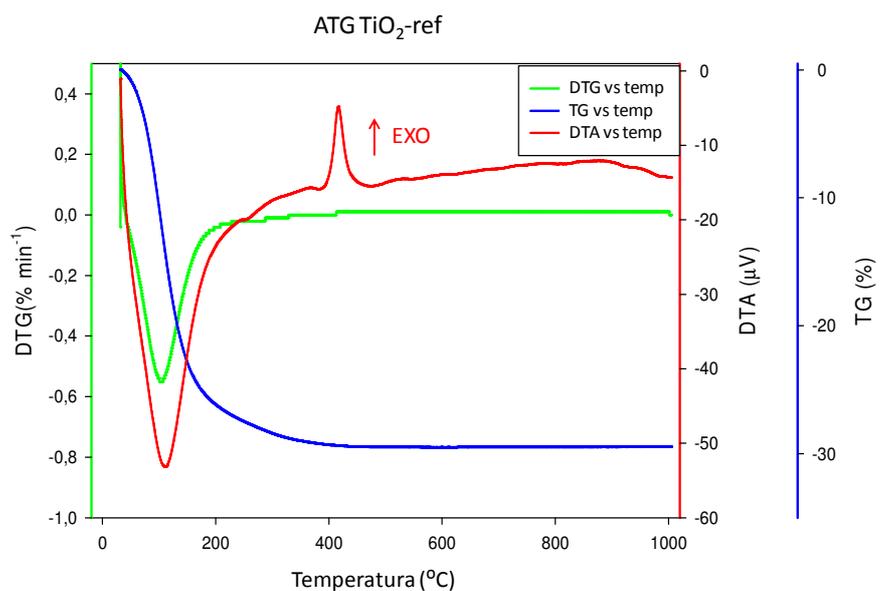


Figura IV.7.b.1. ATG-ATD del gel TiO_2 -ref

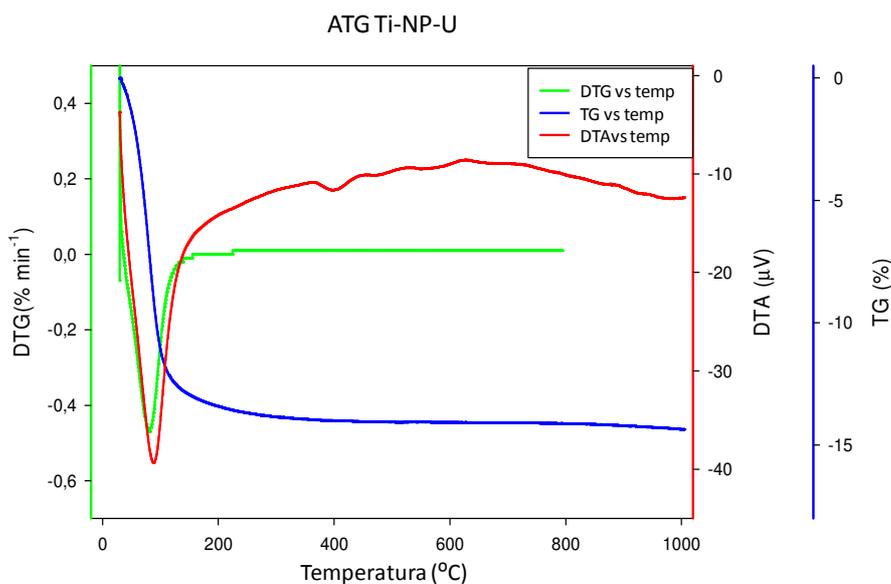


Figura IV.7.b.2. ATG-ATD del gel Ti-NP-U.

IV.8.- Microscopía electrónica de transmisión.

IV.8.a.- Introducción.

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

A partir de la distribución de frecuencia de tamaño o de tamaño de partícula es posible determinar varios parámetros característicos de la población de partículas metálicas estudiadas. El tamaño medio, d_n , se define mediante la ecuación IV.8.a.1.

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (\text{IV.8.a.1})$$

El parámetro d_s puede ser determinado, a partir de una distribución de frecuencia con la ecuación IV.8.a.2.

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (\text{IV.8.a.2})$$

El parámetro d_s es igual a la media de la distribución del área superficial en función del tamaño de partícula, por lo que se denomina tamaño medio superficial.

Cuando la fracción activa de un catalizador aparece en forma de partículas separadas distinguibles del soporte, como ocurre con los catalizadores metálicos soportados, existe una relación entre dispersión y el tamaño de las partículas de fase activa. La dispersión puede ser definida en la forma que aparece en la ecuación IV.8.a.3.

$$D = \frac{A}{\rho \sigma N_A} \frac{S}{V} \quad (\text{IV.8.a.3})$$

Donde V es el volumen total de la fase activa, S su área superficial, A es el peso atómico de los átomos, ρ la masa específica (densidad), σ el área ocupada por un átomo y N_A el número de Avogadro.

Las dimensiones de V/S representan una longitud proporcional al tamaño característico de las partículas de la fase activa contenidas en el catalizador. Si suponemos que todas las partículas de la fase activa contenidas en el catalizador son esferas idénticas de diámetro d , se puede establecer la siguiente relación entre la razón V/S y el tamaño de la partícula (IV.8.a.4).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Volumen de una esfera} = \frac{\pi d^3}{6} \\ \text{Superficie de una esfera} = \pi d^2 \end{array} \right\} V/S = d/6 \quad (\text{IV.8.a.4})$$

Para partículas con forma cúbica en lugar de esféricas se llega a la misma relación. En general, cuando las partículas tienen diferentes tamaños y formas se cumple la relación dada en la ecuación IV.8.a.5.

$$\frac{S}{V} = \frac{g}{d_s} \quad (\text{IV.8.a.5})$$

Donde g es un factor que depende de la forma de las partículas ($g=6$ para esferas y cubos) y d_s es el tamaño característico de cada partícula. Así pues, la relación entre tamaño de partículas y dispersión se puede expresar como indica la ecuación IV.8.a.6.

$$D = \frac{c}{d_s}; \quad c = \frac{Ag}{\rho\sigma N_A} \quad (\text{IV.8.a.6})$$

La dispersión queda así directamente relacionada con el tamaño de partícula. Sin embargo esta relación requiere un preciso conocimiento de la naturaleza de las fases activa (peso atómico y masa específica), forma (factor g) y estructura cristalográfica (área superficial atómica).

El modo STEM se basa en la interacción de la muestra con una sonda de electrones convergentes de dimensiones reducidas. Dicha sonda, gracias a las bobinas de barrido, escanea la muestra mientras que se registra simultáneamente la señal asociada a la interacción de la muestra con el haz. Podemos emplear, entre otras, tres tipos de

señales (Figura IV.8.a.1): la señal de campo brillante (BF), que corresponden a aquellos electrones que no han sido desviados de su trayectoria, la señal anular de campo oscuro (ADF), correspondiente a los electrones dispersados a bajo ángulo, y por último la señal de campo oscuro a alto ángulo (HAADF), basada en la detección de aquellos electrones dispersados elásticamente a alto ángulo. Esta última es la señal que se ha empleado en los estudios recogidos en la presente memoria y se basa en la atracción que existe entre los electrones del haz y el núcleo de los elementos presentes en la muestra.

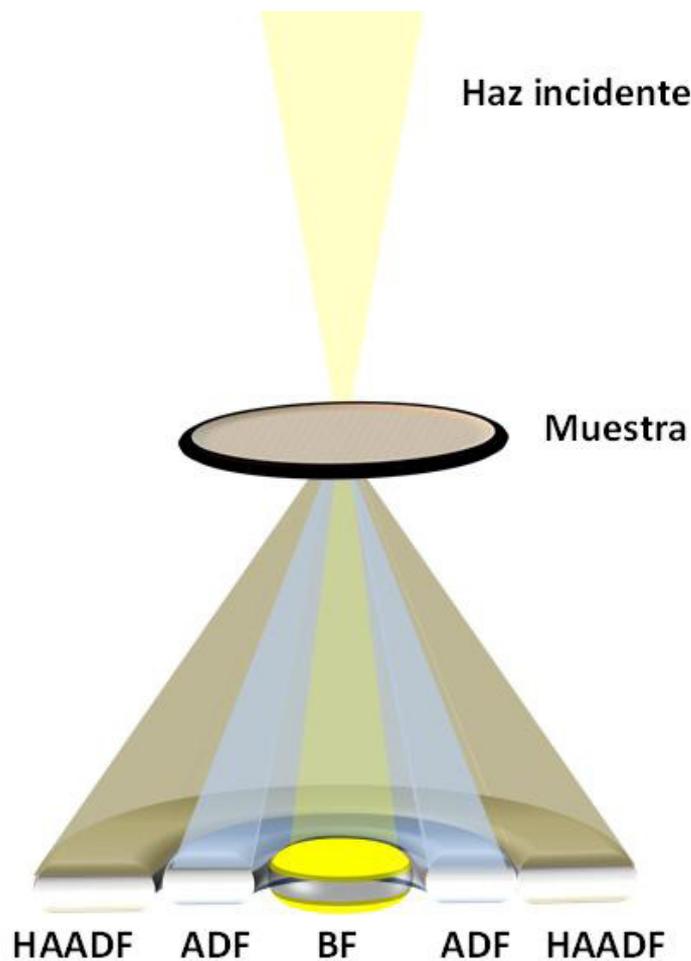


Figura IV.8.a.1. Diagrama de la localización de los diferentes detectores de un microscopio electrónico con modo STEM.

IV.8.b.- Resultados.

El estudio de microscopía electrónica de transmisión, TEM, de las muestras se ha realizado en el Servicio de Microscopia de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Las muestras se prepararon

depositando en una rejilla de microscopía una gota de una emulsión del catalizador dispersado en 2-propanol mediante ultrasonidos. Las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión se realizaron en un microscopio PHILIPS CM-10 con una resolución nominal de 0.5 nm entre puntos. Posteriormente, las muestras seleccionadas se estudiaron en un microscopio de alta resolución JEOL JEM-2010 con una resolución nominal de 0.194 nm entre puntos.

Los estudios de microscopía, HRTEM y HAADF, fueron realizados en la universidad de Cádiz, llevándose a cabo en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010F perteneciente a los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Su cañón de electrones de emisión de campo puede operar con un voltaje de 100 ó 200 KV, dependiendo de su configuración. La lente objetivo de dicho equipo presenta un coeficiente de aberración esférica (Cs) de 0.5 mm y un coeficiente de aberración cromática (Cc) de 1.1 mm. Además este microscopio presenta un detector HAADF, con un ángulo de recolección interior de 80 y exterior de 213 mrad, y espectrómetros de EDS (Oxford Inca Energy-200) y EELS (GIF2000 Gatan Imaging Filter).

En la Figura IV.8.b.1 se muestran las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores reducidos a la temperatura de aplicación con una magnificación de 245.000 aumentos. Los catalizadores Pt/Fe₂O₃-130, Pt_m/Fe₃O₄-250 y Pt_m/TiO₂-400 muestran grandes partículas de Pt de forma redondeada, concordantes con una baja dispersión metálica. Por otro lado, llaman la atención las microfotografías correspondientes al catalizador Pt_m/ZnO-175 debido a que presenta una distribución muy homogénea (monodisperso) de pequeñas partículas de Pt soportadas sobre las de ZnO. Los resultados coinciden con el difractograma de Rayos-X de dicho catalizador que presenta una banda muy ancha en la zona de aparición del Pt⁰.

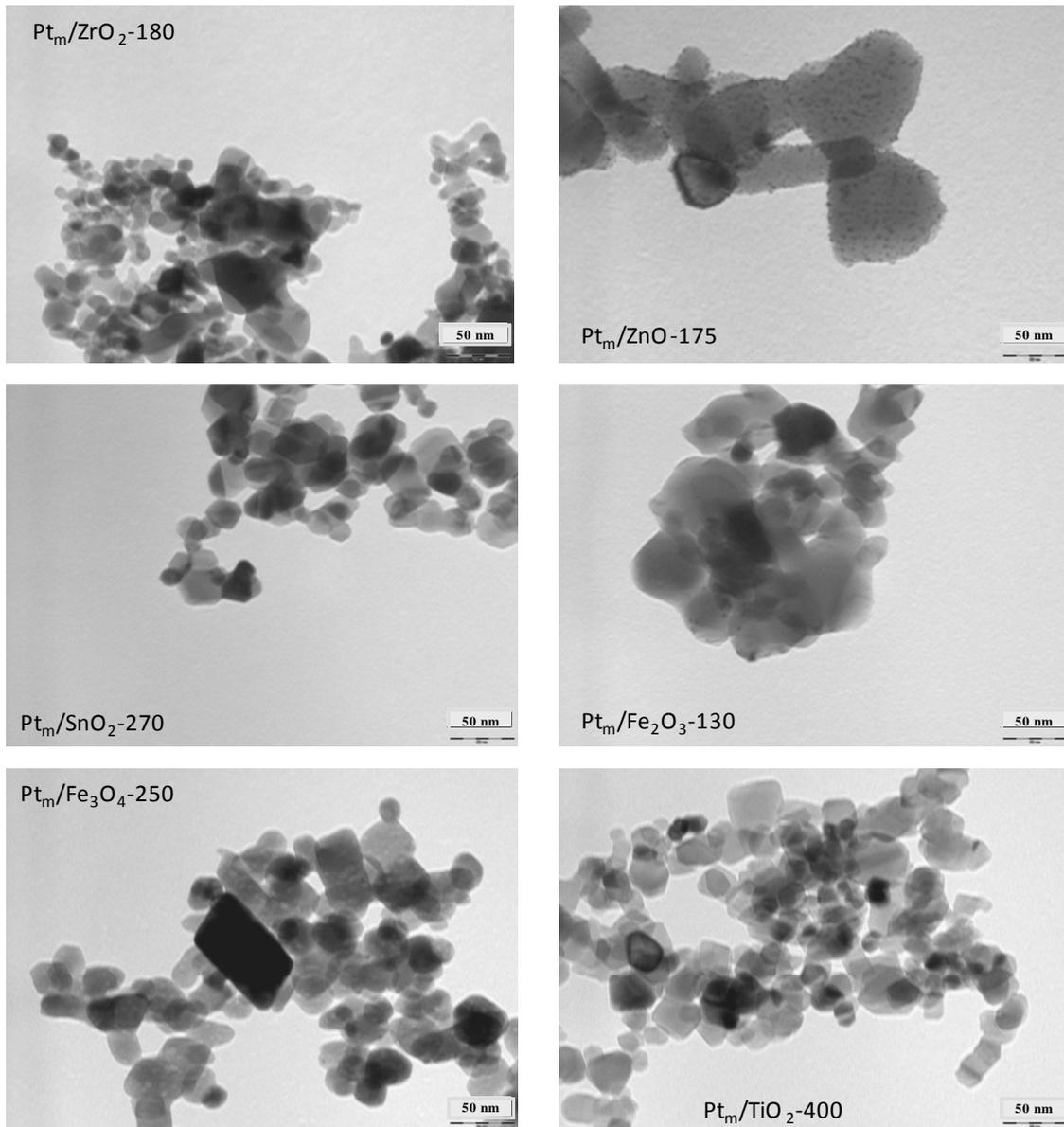


Figura IV.8.b.1.- Fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores reducidos a la temperatura de aplicación. Magnificación: 245.000 aumentos.

Centrándonos en el sólido Pt_m/ZnO, se procedió a estudiar el catalizador reducido a 175 y 400°C mediante HAADF (Figura IV.8.b.2) y mediante HRTEM (Figura IV.8.b.3). Se observa que en ambos catalizadores, las partículas de platino son muy homogéneas tanto en forma como en tamaño. En la Figura IV.8.b.3, se muestra la distribución de tamaño de partícula, siendo para el Pt_m/ZnO-175 el tamaño medio de 1.6 nm con una dispersión del 56 %; mientras que al reducir el sólido a 400°C, el tamaño de partícula metálica aumenta levemente hasta los 2.1 nm y una dispersión del 50%.

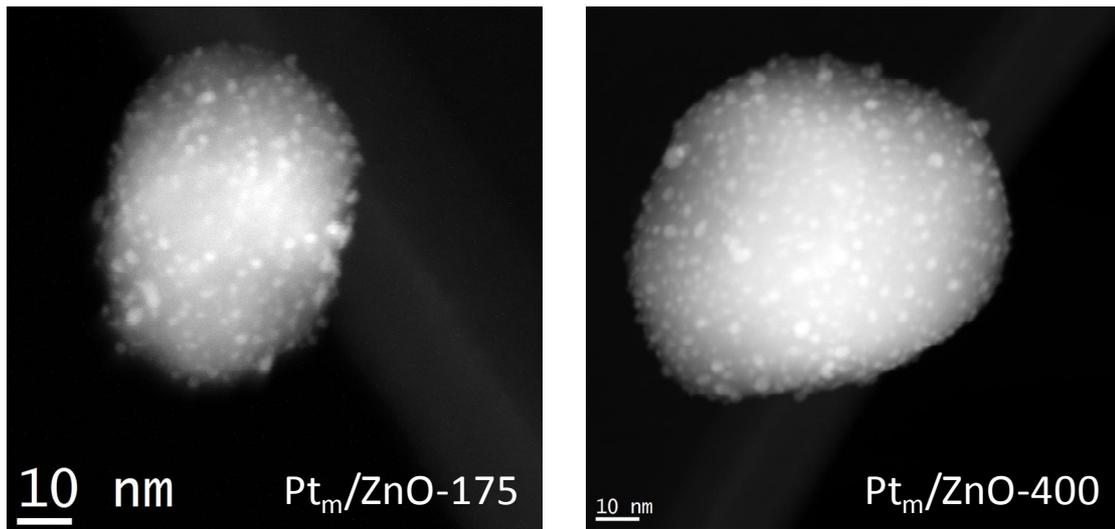


Figura IV.8.b.2.- Microfotografías obtenidas mediante la técnica HAADF del $Pt_m/ZnO-175$ y $Pt_m/ZnO-400$.

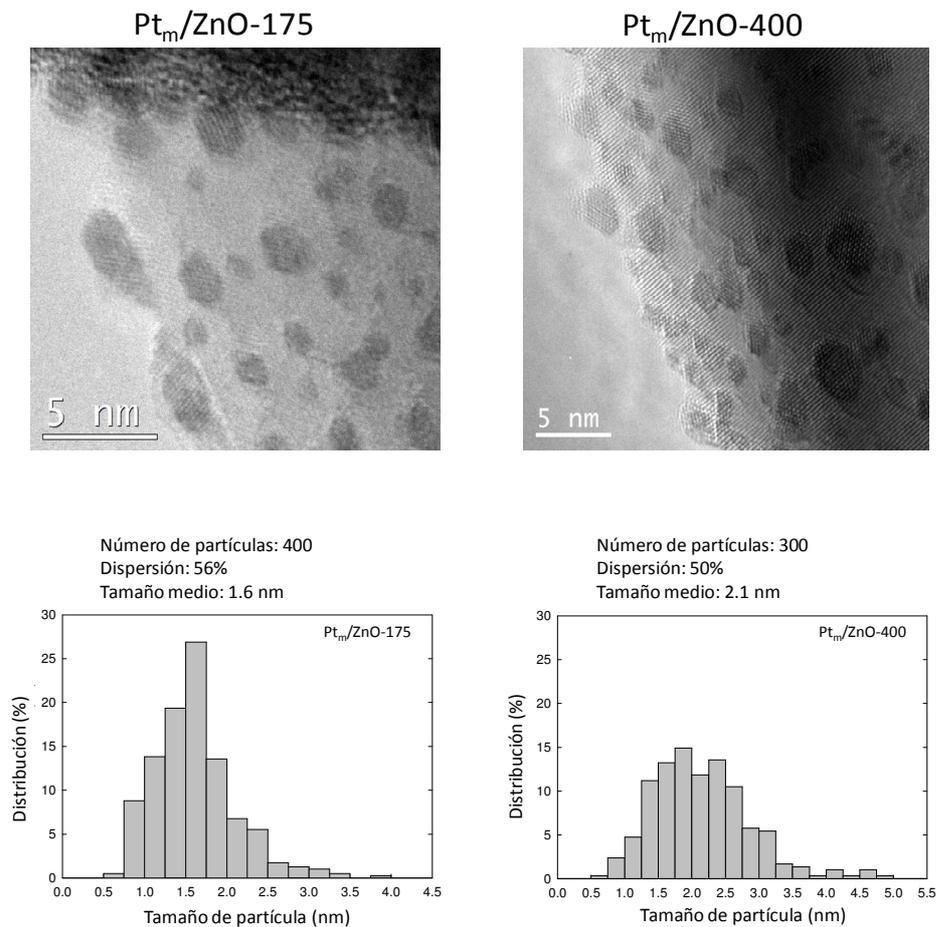


Figura IV.8.b.3.- Fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del $Pt_m/ZnO-175$ y $Pt_m/ZnO-400$, y sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño de partícula.

La Figura V.8.b.4 corresponde a la microfotografía del fosfato natural y la Figura V.8.b.5 muestra las microfotografías del $Pt_{m3}/NP-400$ y $Pt_{i3}/NP-400$ a 245K aumentos. En ninguno de los sistemas de platino soportado se pueden distinguir partículas de platino, a causa del soporte. Como puede observarse, el fosfato natural presenta zonas muy oscuras, y por ello, cuando estudiamos los sólidos donde hemos soportado platino, es difícil distinguir las partículas metálicas del soporte a través de esta técnica.

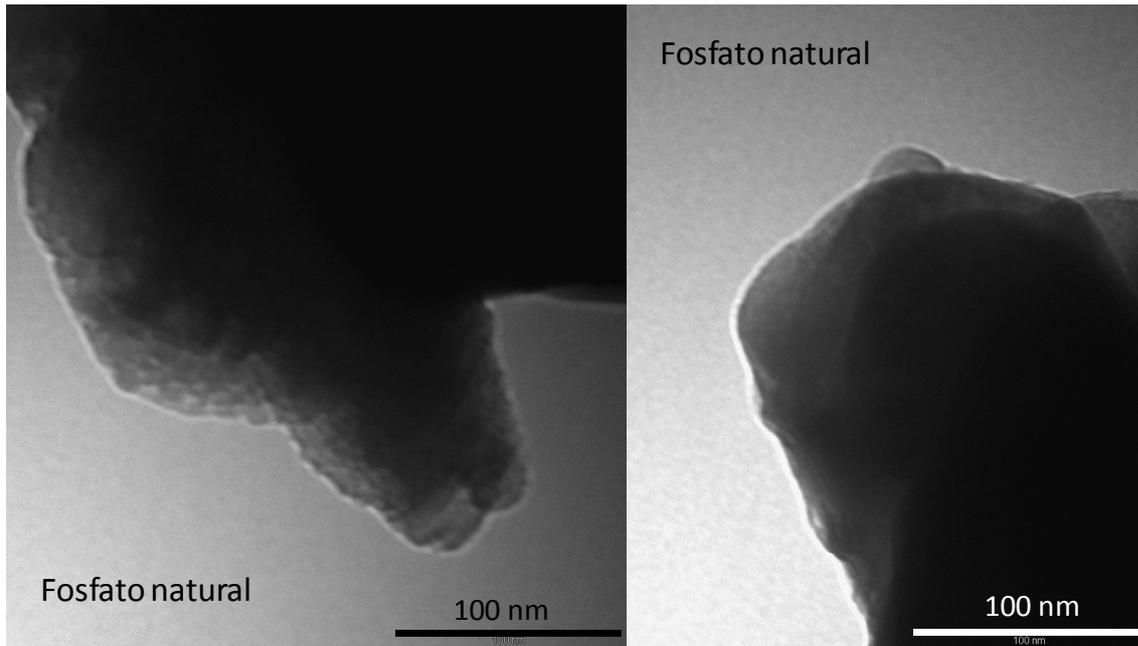


Figura V.8.b.4. Microfotografías del fosfato natural a 245000 aumentos.

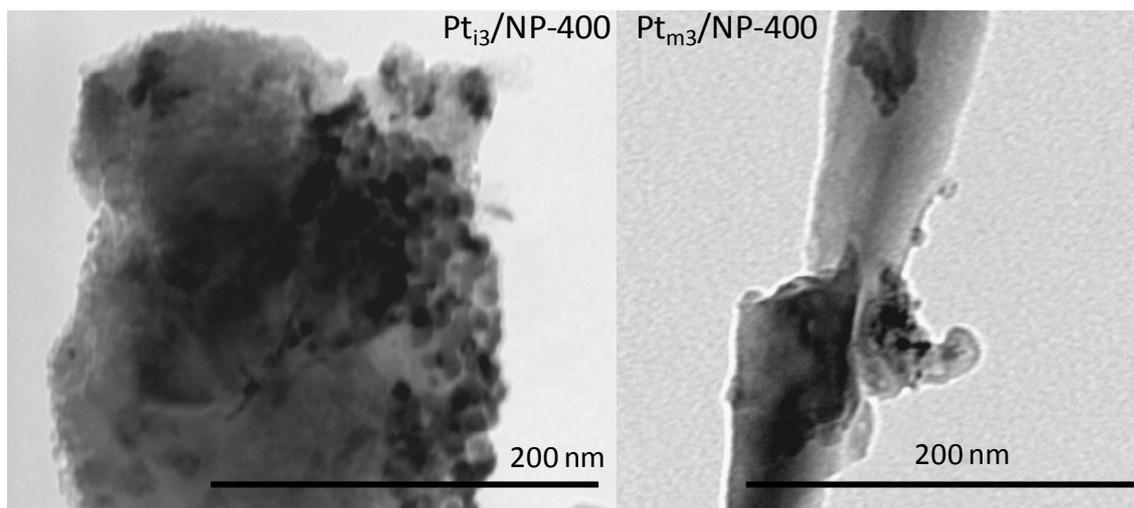


Figura V.8.b.5. Microfotografías del $Pt_{m3}/NP-400$ y $Pt_{i3}/NP-400$ a 245000 aumentos.

Por ello, se utilizó la técnica HAADF, donde sí se pudieron observar las diferentes partículas de platino soportadas en la superficie del $\text{Pt}_{i_3}/\text{NP}$ (Figura IV.8.b.6). El tamaño medio de partícula de platino, aunque difícil de determinar a causa de la heterogeneidad de las partículas, es de 4 nm, concordante con los datos obtenidos por quimisorción (Sección IV.10.b). También se observa la cercanía entre partículas de platino, cuya separación aproximada es de 1 nm.

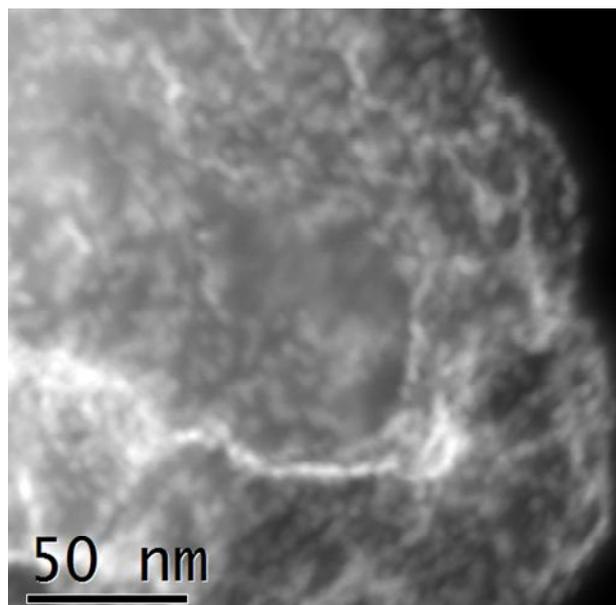


Figura IV.8.b.6. Microfotografía obtenida mediante la técnica HAADF del $\text{Pt}_{i_3}/\text{NP}$.

En la Figura IV.8.b.7 se muestran las microfotografías tomadas de los catalizadores de platino soportado sobre óxido de cinc a través del método de síntesis deposición-precipitación. En el sólido sin reducir, podemos observar partículas de platino, pero no homogéneas ni en forma ni en tamaño, aunque sí de un tamaño muy pequeño. Cuando el sólido se reduce a 400°C , las partículas de platino aumentan su tamaño, aunque no todas por igual, observándose algunas de un tamaño relativamente grande, alrededor de 8-10 nm, y otras bastante pequeñas (alrededor de 3-4 nm), aunque todas las partículas de platino presentan forma esférica. Este método de síntesis no conduce a unos resultados tan homogéneos en lo que respecta al tamaño como el de deposición-precipitación modificado (Figura IV.8.b.3).

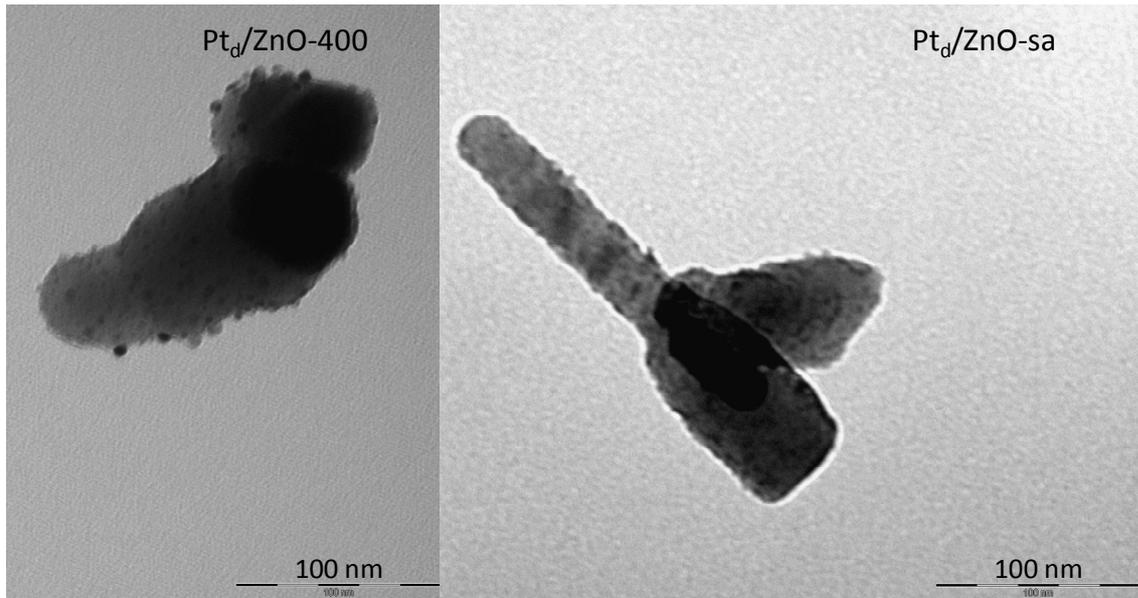


Figura IV.8.b.7.- Fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión del Pt_d/ZnO -sa y Pt_d/ZnO -400 con 245000 aumentos.

Tanto para el Pt_d/TiO_2 -sa, como para el Pt_d/TiO_2 -400 (Figura IV.8.b.8), se observan partículas de gran tamaño. Aunque en el catalizador Pt_d/TiO_2 -sa no se observen con claridad a causa de que no exista mucho platino metálico, sin embargo, por difracción de rayos-X, se ve claramente el pico de Pt^0 (Figura IV.5.b.7), indicativo de una fase metálica poco dispersa.

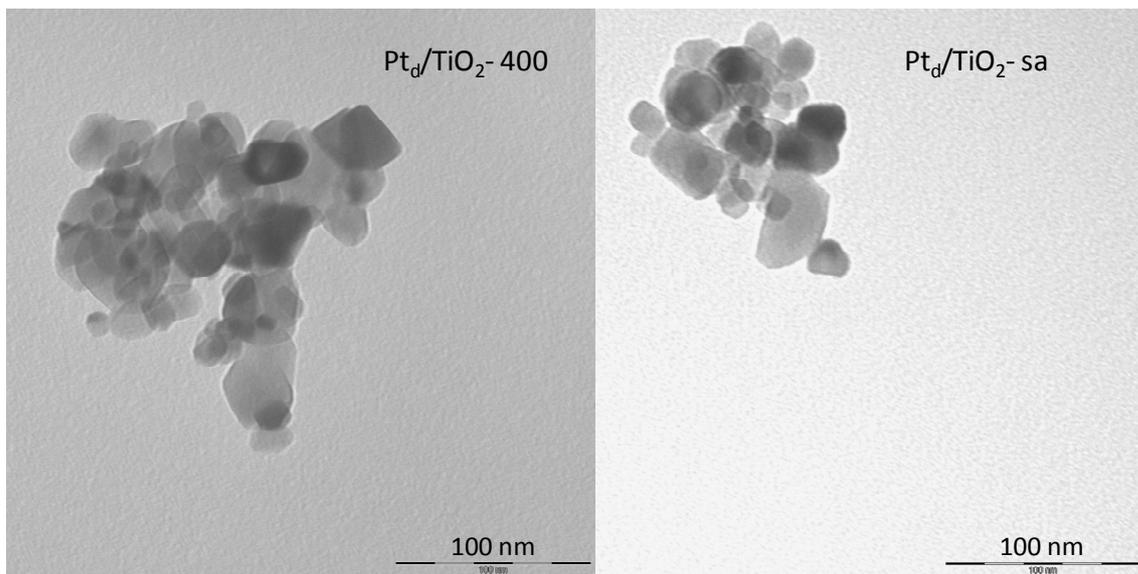


Figura IV.8.b.8.- Fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión del Pt_d/TiO_2 -sa y Pt_d/TiO_2 -400 con 245000 aumentos.

IV.9.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

IV.9.a.- Introducción.

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

La técnica consiste en bombardear la superficie del sólido con radiación de rayos X procedentes de un ánodo de Mg y/o Al. Como consecuencia de la irradiación de los átomos de la muestra con rayos X, se produce la emisión de electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados (Figura IV.9.a.1.).

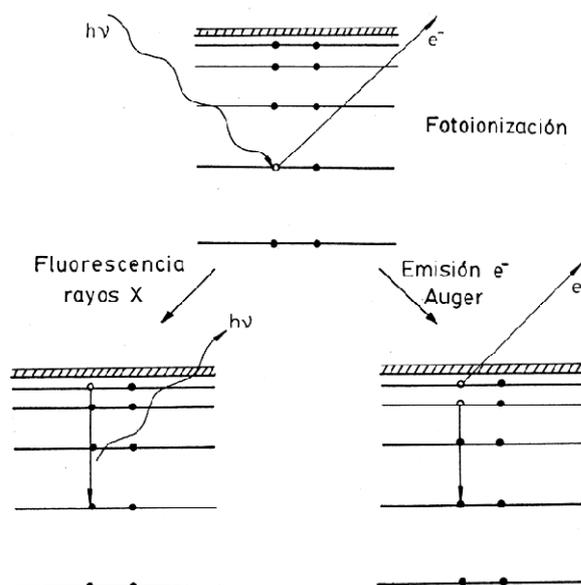


Figura IV.9.a.1. Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos X o emisión de electrones Auger.

La energía cinética de los electrones despididos de su orbital (E_K) se relaciona para el elemento analizado, con la energía de ligadura del electrón (E_B) y con la energía de los fotones de rayos-X ($h \cdot \nu$) empleados para bombardear la muestra, así como un tercer parámetro, ϕ , que es la función trabajo del sólido (energía necesaria para llevar al electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío), mediante la ecuación IV.9.a.1.

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_B - \phi \quad (\text{IV.9.a.1})$$

La suma de E_B y φ da como resultado la energía de enlace del electrón, denotado como su anglicismo, “*binding energy*” (BE).

En la ecuación IV.9.a.2 se presenta el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga ($K \cdot q_i$) del átomo excitado, la constante de Madelung (q_i/r_{ij}) y de R que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico.

$$E_E = \left[K * q_i + \sum_{i,j} \frac{q_i}{r_{ij}} \right] - R \quad (IV. 9. a. 2)$$

En los espectros de espectroscopia fotoelectrónica se representa la energía cinética de los electrones despedidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. Al estar relacionada con la energía de enlace (BE), la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace.

En particular, para los catalizadores de platino, el uso de esta técnica ha permitido identificar el tipo de especies de platino (su estado de oxidación). También se ha empleado para la identificación de diferentes especies superficiales en los distintos sistemas, las cuales son vitales para el desarrollo de la reacción, así como las diferentes interacciones existentes entre los distintos elementos de los sólidos.

IV.9.b.- Resultados.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) fue realizada en pastillas de 4 mm x 4 mm, 0.5 mm de grosor preparadas mediante presión del material en polvo y las cuales fueron desgasificadas en una precámara del instrumento a 150°C a presión reducida ($\leq 2 \times 10^{-8}$ Torr) para eliminar especies volátiles fisisorbidas. EL espectrómetro es un Leibold–Heraeus LHS10, disponible en el SCAI de la Universidad de Córdoba. La cámara principal trabaja a una presión $< 2 \times 10^{-9}$ Torr, equipado con analizador

electrónico semiesférico EA-200 MCD con una fuente de rayos-X dual. Las experiencias se realizaron con una fuente de Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) a 120 W, 30 mA usando C (1s) como energía de referencia (284.6 eV).

Para un mejor entendimiento e interpretación de las distintas especies de los espectros de XPS, para cada especie dentro de cada espectro se la ha asignado un color, y si en algunos casos, como por ejemplo en los espectros del platino, una misma especie genera dos picos (Pt 4f $_{7/2}$ y Pt 4f $_{5/2}$) en el mismo espectro, se le ha designado el mismo color a ambas señales. Así pues, y volviendo al ejemplo del platino, y más concretamente en el perfil del Pt 4f, del Pt $_m$ /ZnO-175 (Figura IV.9.b.1), se pueden observar dos líneas turquesas y dos líneas rojo vino. Las líneas turquesa corresponden a la especie Pt 0 (Pt 4f $_{7/2}$ y 4f $_{5/2}$) y las líneas de color rojo vino corresponden a la especie Pt $^{2+}$ (Pt 4f $_{7/2}$ y 4f $_{5/2}$). Este ejemplo se puede extrapolar a todas las especies estudiadas por XPS en esta memoria; para cada especie un color dentro de un espectro.

Platino soportado sobre óxido de cinc (Pt $_m$ /ZnO).

La determinación de la naturaleza y el estado de oxidación de las especies de platino (Pt 0 , Pt $^{2+}$ y Pt $^{4+}$) se realiza usando la técnica XPS, y particularmente a través del estudio de la señal emitida por los picos Pt (4f) ^{177 178 179 180}. Se conoce que la energía de ligadura para el Pt 0 se sitúa entre 70.7–70.9 y 74.0–74.1 eV para los electrones 4f $_{7/2}$ y 4f $_{5/2}$, respectivamente. Los estados oxidados, Pt $^{2+}$ y Pt $^{4+}$ muestran una energía de ligadura mayor: 72.8–73.1 eV (4f $_{7/2}$) y 76.3–76.4 eV (4f $_{5/2}$) para Pt $^{2+}$ y 74.6–74.9 eV (4f $_{7/2}$) y 78.1–78.2 eV (4f $_{5/2}$) para Pt $^{4+}$.

La Figura IV.9.b.1 muestra los perfiles XPS para el Pt (4f), el Zn (2p $_{3/2}$), y el Cl (2p) correspondientes al sólido calcinado, Pt $_m$ /ZnO-sa, así como al activado a 175°C y 400°C (Pt $_m$ /ZnO-175 y Pt $_m$ /ZnO-400 respectivamente). De igual forma, algunos de los datos más relevantes se muestran en la Tabla IV.9.b.1. Para el sólido calcinado pero sin reducir se observan señales correspondientes a dos especies de Pt diferentes: unas asociadas a Pt $^{2+}$, con máximos a 72,7 y 76,1 eV y otras asociadas a Pt $^{4+}$, con máximos a 74,7 y 78 eV, debidas a especies PtO $_2$ (74.0 eV), PtCl $_4$ (75.1 eV) o, más probablemente, a alguna especie intermedia (compuesto oxiclorado de Pt $^{+4}$) ¹⁸¹. Por otra parte, el perfil XPS del Zn, muestra dos picos entre los que se encuentra uno situado a 1021,6 eV

asociado a Zn^{+2} en ZnO , y otro a 1022,4 eV debido a una especie de Zn^{+2} más desblindada que la anterior y asociado a especies oxiclорadas de Zn. En el espectro del Cl ($2p_{3/2}$), se observan dos picos, uno con máximo a 199.7 eV, asociado a las especies de cloro dentro de los compuestos oxiclорados de cinc, y otro, cuyo máximo se sitúa en 198.2 eV, asignado a los cloruros unidos a los átomos de platino.

Al someter al sólido a un tratamiento de reducción a 175°C, el perfil XPS cambia observándose nuevas señales correspondientes a dos especies de Pt. Una de estas especies presenta señales a 70.9 y 74,2 eV y se asocia a Pt^0 , mientras que una segunda aparece a 72,1 y 75.4 eV en una zona que corresponde a especies Pt^{2+} . En el espectro del Cl ($2p_{3/2}$), siguen apareciendo dos picos, uno debido a los cloruros unidos al platino (198.2 eV) y otros pertenecientes a las especies oxiclорadas de cinc (199.9 eV.). Por lo que respecta al perfil correspondiente al Zn ($2p_{3/2}$), la proporción de ambos picos es diferente a la del sólido sin reducir, aumentado la cantidad relativa de las especies cuya señal tiene máximo a 1022,4 eV correspondiente a una especie superficial muy deficiente en electrones del tipo ZnO_xCl_y similar a lo descrito por Ammari y colaboradores para un sistema de Pt/ZnO en el que se sintetizó a partir de un precursor clorado de platino ⁸⁶.

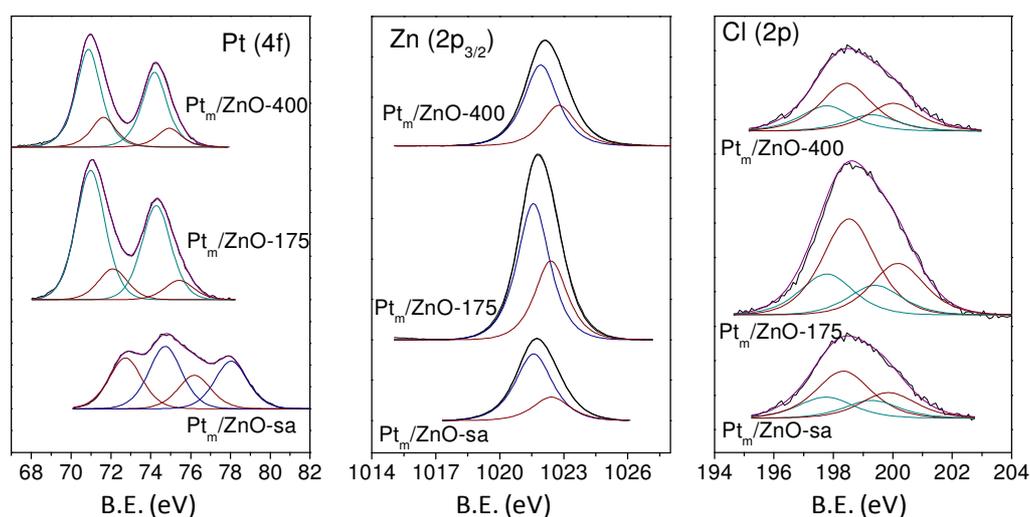


Figura IV.9.b.1. Espectro XPS del Pt (4f), Zn ($2p_{3/2}$) y Cl (2p), del Pt_m/ZnO sin reducir, reducido a 175°C y reducido a 400°C

Finalmente, cuando el sólido es reducido a 400°C las especies de Pt predominantes corresponden a Pt^0 (70,9 y 74,2 eV). No obstante, siguen observándose aunque de

forma minoritaria señales en la zona del Pt^{+2} (71,7 y 74,9 eV). La señal correspondiente al Zn ($2p_{3/2}$) cambia con respecto al catalizador reducido a 175°C , de forma que la señal asociada a la especie ZnO_xCl_y (1022,4 eV) disminuye proporcionalmente con respecto a la señal asociada al Zn^{+2} en ZnO (1021,6 eV), al igual ocurre con la señal de Cl, a 199.7 eV, que disminuye con respecto a la señal de 198.2 eV. Estas observaciones indicarían que las especies oxiclорadas de Zn van desapareciendo del soporte con el proceso de reducción a alta temperatura. En la Figura IV.9.b.2 se muestra el seguimiento de la fase gas en el proceso de reducción del catalizador mediante un espectrómetro de masas. En este seguimiento se observa también cómo a la temperatura de 110°C , se libera agua, y un pequeño pico de HCl, y a partir de ahí, comienza una pequeña deriva positiva en la relación $m/z=36$, correspondiente a una liberación de cloruros (en forma de HCl) progresiva desde el catalizador, acorde con lo descrito por otros investigadores¹ y siguiendo la siguiente reacción:

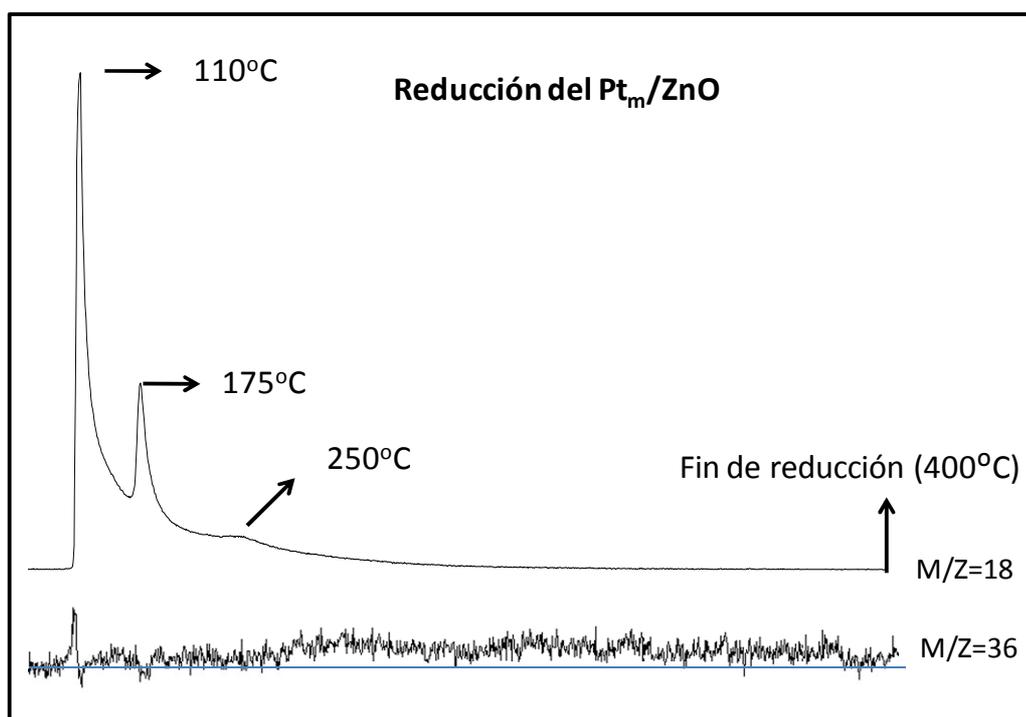
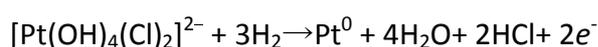


Figura IV.9.b.2. Proceso de reducción del Pt_m/ZnO seguida mediante espectrometría de masas.

Con lo descrito anteriormente, se puede intuir el camino que siguen los iones cloruro durante la reducción. En el primer proceso de reducción, en el que pasamos del

sistema Pt_m/ZnO-sa hasta el Pt_m/ZnO-175, los cloruros provenientes del precursor, que aun se encuentran unidos a los átomos de platino, pueden seguir 2 caminos:

En primer lugar podrían quedarse unidos al platino.

Los que se desligan de éste, pueden seguir dos rutas; una, en la que son eliminados fuera del sistema en el proceso de reducción, y, que se traduce en la aparición de un pico de HCl observados mediante espectrometría de masas (m/z=36) (Figura IV.9.b.2) observado a la temperatura de 110°C; y la otra posibilidad, consiste en que estos cloruros pasen a formar parte del soporte, formando las especies oxiclорadas de cinc.

En el espectro del Zn (2p_{3/2}), las especies oxiclорadas de cinc (1022.4 eV) aumentan tras el paso de reducción a 175°C. Luego, cuando sometemos el sólido a un proceso de reducción más intenso (pasando del sistema Pt_m/ZnO-175 al Pt_m/ZnO-400), al superar los 200°C, comienza una deriva positiva de la señal de los cloruros en el espectro de masas (Figura IV.9.b.2), que termina unos 15 minutos antes de que finalice el proceso de dos horas de reducción del catalizador, siendo la mayoría de estos cloruros perdidos, procedentes del soporte, dato que queda reflejado en la Tabla IV.9.b.1, donde se observa esta pérdida de especies oxiclорadas de cinc en los datos del Zn (2p_{3/2}), y también en los datos del Cl (2p_{3/2}). En éste último, se observa que la mayoría de especies clорadas perdidas provienen del soporte, puesto que la relación entre ambos picos (cloruros unidos al cinc y cloruros unidos al platino) cambia, aumentando la relación de cloruros unidos al platino con respecto a los unidos al soporte (ZnO).

Catalizador	Cl/Pt	Cl/Zn	Pt/Zn	BE Pt 4f _{7/2} (e.V.)	BE Zn 2p _{3/2} (e.V.)	BE Cl 2p _{3/2} (e.V.)
Pt_m/ZnO-sa	1.190	0.125	0.105	72.7(44.8%),	1021.6(73.9%),	198.2(31.0%),
				74.7(55.2%)	1022.4(26.1%)	199.7(69.0%)
Pt_m/ZnO-175	1.924	0.133	0.069	70.9(80.8%),	1021.6(63.3%),	198.2(29.6%),
				72.1(19.2%)	1022.4(36.7%)	199.9(70.4%)
Pt_m/ZnO-400	1.755	0.093	0.053	70.9(77.3%),	1021.6(68.7%),	198.2(35.0%),
				71.7(22.7%)	1022.4(31.3%)	199.7(65.0%)

Tabla IV.9.b.1. Binding energies de Pt, Zn, Cl, así como sus porcentajes relativos entre parentesis y relación de % atómicos superficiales entre los compuestos obtenidos mediante XPS.

Platino soportado sobre fosfatos naturales.

Los espectros de XPS para los sistemas de platino soportados sobre fosfatos naturales se muestran las Figuras que van desde la IV.9.b.3 hasta IV.9.b.12, y en las Tablas IV.9.b.2 y IV.9.b.3 se presentan los resultados numéricos de dichos espectros.

Comenzaremos por los sólidos de platino soportado sintetizados por el método deposición-precipitación modificado, en los cuales, el estudio de los distintos elementos por XPS es más sencillo.

Elemento	Pt _{m3} /NP	Pt _{m3} /NP-400	Pt _{m5} /NP	Pt _{m5} /NP-400	NP
P (2p_{3/2})	134.0(100)	134.0(100)	133.8(100)	133.9(100)	133.4(100)
O (1s)	530.9(64)	530.9(83)	530.9(81)	530.9(80)	530.9(71)
	531.8(36)	531.9(17)	532.0(19)	531.9(20)	531.8(29)
Ca (2p_{3/2})	347.4(100)	347.3(100)	347.3(100)	347.2(100)	347.3(100)
F (1s)	684.6(100)	684.6(100)	684.7(100)	684.6(100)	684.8(100)
Pt (4f_{7/2})	71.7(58)	70.4(77)	70.9(58)	70.4(74)	-
	73.7(42)	71.9(23)	73.3(21)	71.9(18)	
C (1s)	284.6(72)	284.5(81)	284.5(75)	284.4(77)	284.6(51)
	286.8(18)	286.0(12)	286.0(17)	285.9(15)	286.0(15)
	289.2(10)	288.2(7)	288.5(8)	288.2(8)	289.3(34)
Composición química superficial (%)	P - 10.7	P - 10.1	P - 9.4	P - 13.9	P - 8.2
	Ca - 19.4	Ca - 18.4	Ca - 18.5	Ca - 17.3	Ca - 19.0
	F - 6.5	F - 6.0	F - 5.6	F - 5.9	F - 5.0
	Cl - 6.4	Cl - 4.2	Cl - 6.0	Cl - 6.1	Cl - 9.3
	C - 7.9	C - 9.6	C - 10.1	C - 8.1	C - 8.1
	O - 48.5	O - 51.2	O - 49.6	O - 47.9	O - 50.4
	Pt - 0.6	Pt - 0.5	Pt - 0.8	Pt - 0.8	Pt - 0.0

Tabla IV.9.b.2. Análisis químico superficial realizado por XPS para los distintos elementos de los sólidos de platino soportado sobre fosfato natural mediante deposición precipitación modificado. Entre paréntesis se encuentran los porcentajes relativos para cada especie.

Las señales correspondientes a los elementos del soporte estudiados (Ca, P, F y C) permanecen prácticamente invariables con respecto al fosfato natural en todo momento, como puede observarse en las Figuras que van desde la IV.9.b.3 a la IV.9.b.6.

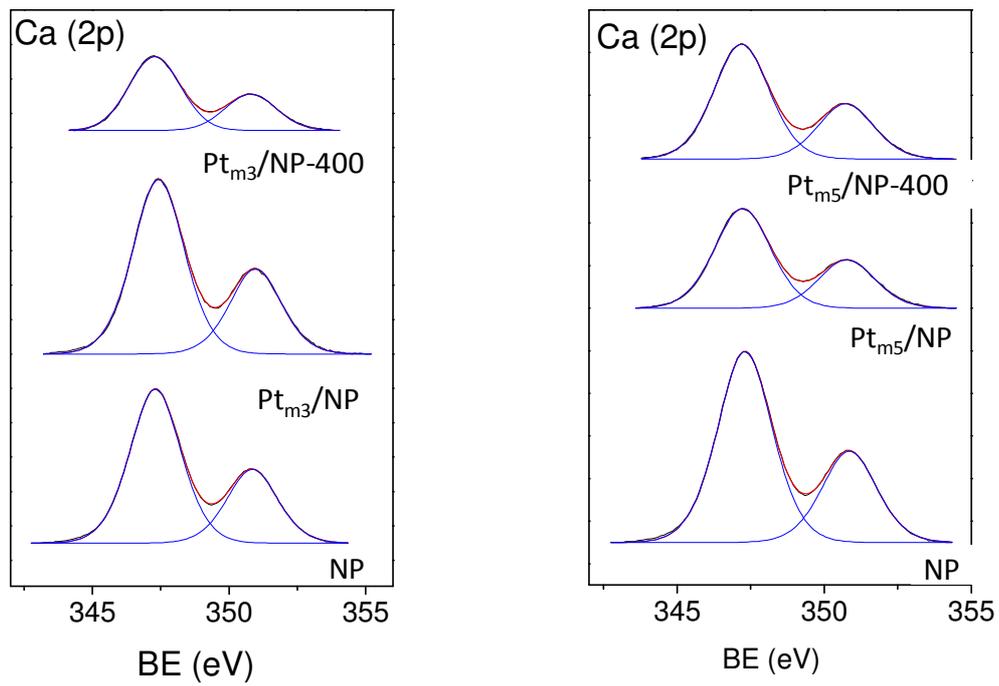


Figura IV.9.b 3. Espectros XPS para el Ca (2p) del Pt_{m3}/NP-400, Pt_{m3}/NP, Pt_{m5}/NP-400 y Pt_{m5}/NP.

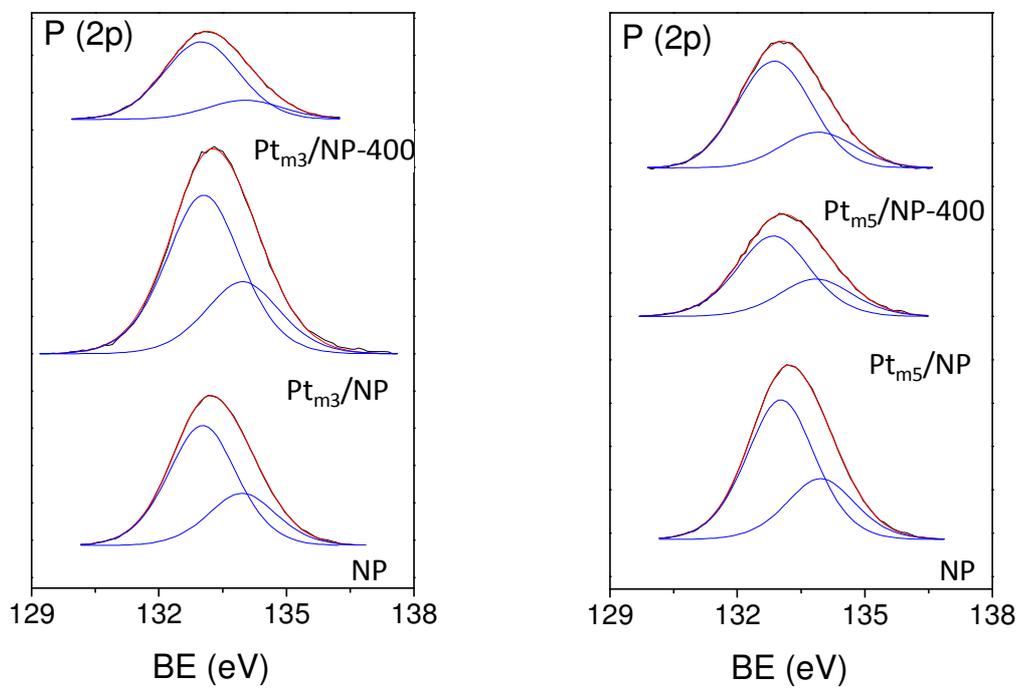


Figura IV.9.b 4. Espectros XPS para el P (2p) del Pt_{m3}/NP-400, Pt_{m3}/NP, Pt_{m5}/NP-400 y Pt_{m5}/NP.

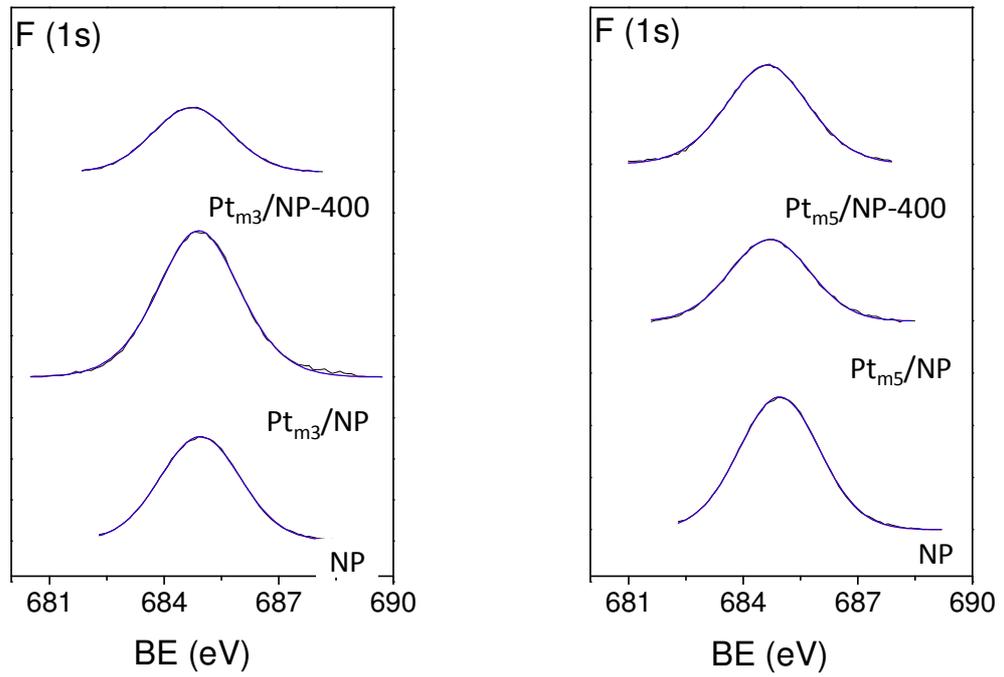


Figura IV.9.b 5. Espectros XPS para el F (1s) del Pt_{m3}/NP-400, Pt_{m3}/NP, Pt_{m5}/NP-400 y Pt_{m5}/NP.

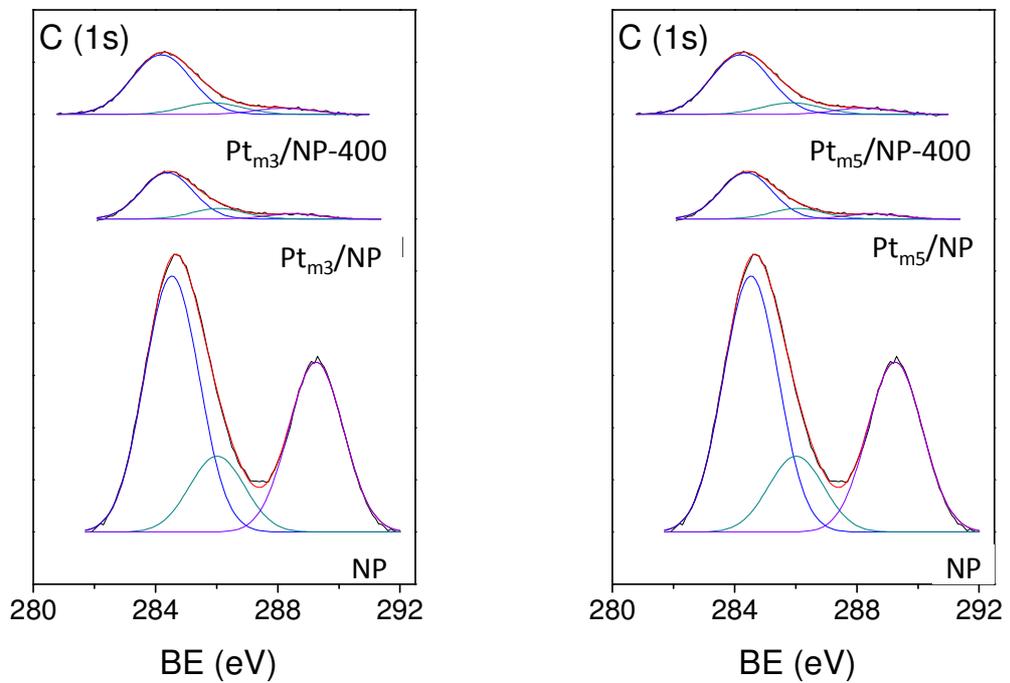


Figura IV.9.b 6. Espectros XPS para el C (1s) del Pt_{m3}/NP-400, Pt_{m3}/NP, Pt_{m5}/NP-400 y Pt_{m5}/NP.

Se puede observar cómo el platino en el sistema Pt_{m3}/NP (Figura IV.9.b.7), se encuentra en los estados de oxidación Pt^{+2} (71.7 eV) y Pt^{+4} (73.7 eV), cuando el catalizador se encuentra sin reducir. Tras reducir este catalizador a 400°C, pasamos a tener el platino como Pt^0 (70.4 eV), como ya se adelantó mediante difracción de rayos-X, y Pt^{2+} (71.9 eV).

En el sistema Pt_{m5}/NP nos encontramos con especies de Pt^0 (70.4 eV) en el sólido sin reducir, hecho observado por difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.9). También aparecen especies de Pt^{2+} (71.9 eV) y Pt^{4+} (73.4 eV). Tras reducir el sólido a 400°C, aumenta la proporción de Pt^0 en el sólido, manteniéndose también, pero en menor medida, las especies Pt^{2+} y Pt^{4+} .

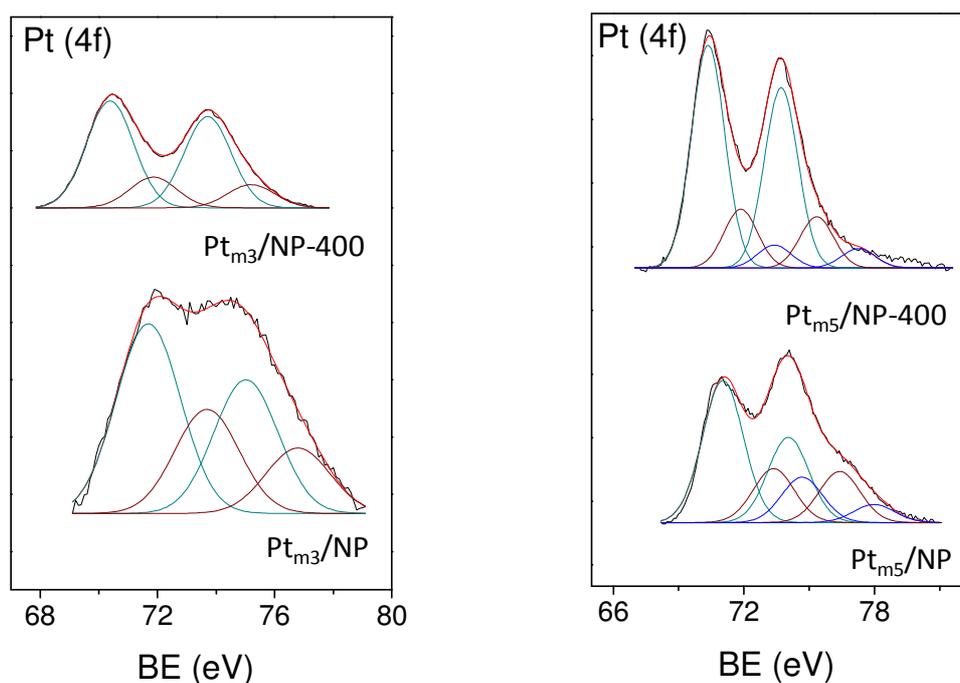


Figura IV.9.b.7. Espectros XPS para el Pt (4f) del $Pt_{m3}/NP-400$, Pt_{m3}/NP , $Pt_{m5}/NP-400$ y Pt_{m5}/NP .

El estudio de los sistemas Pt_{ix}/NP es mucho más complejo que los sistemas Pt_{mx}/NP , debido a las múltiples interacciones que tienen lugar en éstos. Para el fósforo (Figura IV.9.b.8 y Tabla IV.9.b.3) aparece una nueva señal con respecto al fosfato natural, a menor *binding energy*, situada en 130.3 eV cuando se encuentra el catalizador sin reducir. Tras la reducción, las proporciones relativas de las especies de fósforo presentes también se ven modificadas, aumentando la cantidad relativa del fósforo

que nos encontrábamos en el soporte sin tratamiento alguno. Un hecho que nos indica que la interacción que se dio inicialmente del fósforo ha remitido en parte.

Elemento	Pt _{i3} /PN	Pt _{i3} /PN-400	Pt _{i5} /PN	Pt _{i5} /PN-400	PN
P (2p _{3/2})	130.2(39)	130.0(16)	130.3(33)	130.1(21)	133.4(100)
	133.0(61)	133.5(84)	133.1(67)	132.8(79)	
O (1s)	527.4(16)	526.9(12)	527.5(12)	527.4(19)	530.9(71)
	528.6(29)	528.7(11)	528.8(40)	528.6(20)	531.8(29)
	531.0(55)	531.1(77)	531.2(48)	530.9(61)	
Ca (2p _{3/2})	344.5(35)	344.0(18)	344.5(37)	344.0(33)	347.3(100)
	347.2(65)	347.2(82)	347.2(63)	347.0(67)	
F (1s)	681.9(40)	681.3(18)	681.9(38)	681.6(30)	684.8(100)
	684.5(60)	684.6(82)	684.6(63)	684.4(70)	
Pt (4f _{7/2})	67.1(52)	66.5(29)	67.6(55)	66.9(48)	-
	69.8(32)	70.7(58)	70.8(35)	69.9(36)	
	71.9(16)	71.3(13)	72.3(10)	71.9(16)	
C (1s)	281.1(39)	280.4(26)	281.2(45)	281.0(35)	284.6(51)
	283.1(22)	282.4(13)		282.9(22)	
	284.6(25)	284.6(47)	284.6(25)	284.6(31)	286.0(15)
	286.6(8)	286.7(6)	286.4(8)	286.1(6)	289.3(34)
	289.0(6)	289.1(8)			
Composición química superficial (%)	P - 7.4	P - 8.6	P - 7.3	P - 6.6	P - 8.2
	Ca - 14.9	Ca - 16.3	Ca - 14.0	Ca - 14.3	Ca - 19.0
	F - 5.0	F - 5.0	F - 3.9	F - 6.6	F - 5.0
	Cl - 9.4	Cl - 4.0	Cl - 3.7	Cl - 2.0	Cl - 9.3
	C - 13.8	C - 15.0	C - 13.5	C - 16.7	C - 8.1
	O - 49.5	O - 46.9	O - 47.7	O - 46.0	O - 50.4
	Pt - 6.0	Pt - 4.2	Pt - 9.9	Pt - 7.6	Pt - 0.0

Tabla IV.9.b.3. Análisis químico superficial realizado por XPS para los distintos elementos de los sólidos de platino soportado sobre fosfato natural mediante impregnación. Entre paréntesis se encuentran los porcentajes relativos para cada especie.

El estudio del F (1s) (Figura IV.9.b.9), en todos los sistemas sintetizados por el método de impregnación, muestra una tendencia similar comentada para el P (2p). Al igual que ocurre con el fósforo, en el flúor aparece un nuevo pico a menor *binding energy*, que en el fosfato natural sin tratar no aparecía, situada en 681.9 eV. Al reducir el sistema, este pico se vuelve más débil en intensidad relativa y algo desplazado a menores *binding energies*, lo que puede sugerir que esta interacción se hace más intensa.

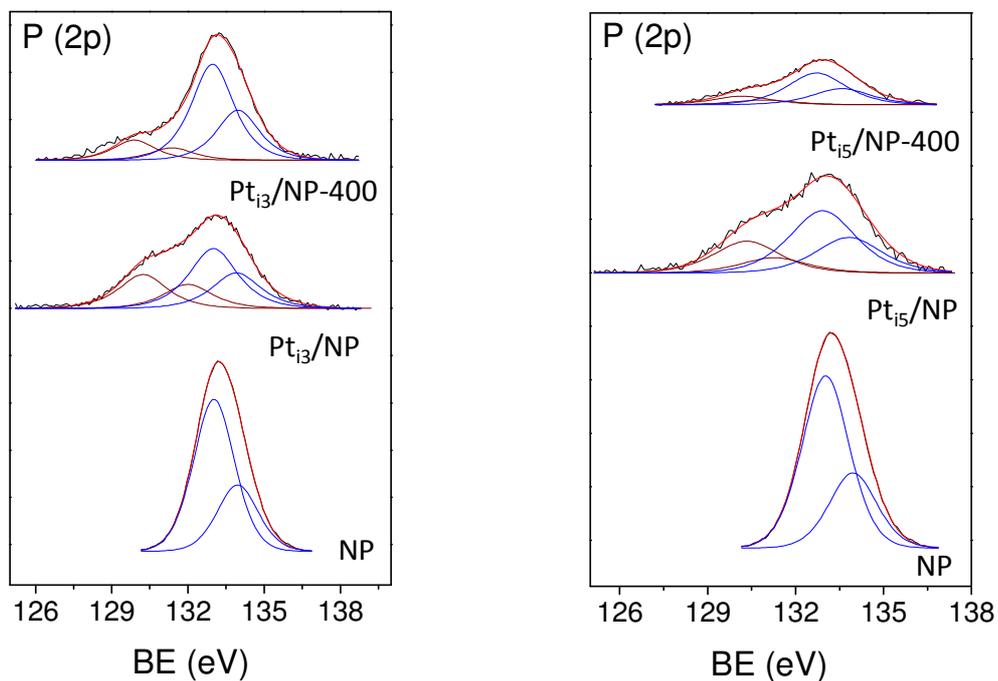


Figura IV.9.b 8. Espectros XPS para el P (2p) del $Pt_{13}/NP-400$, Pt_{13}/NP , $Pt_{15}/NP-400$ y Pt_{15}/NP .

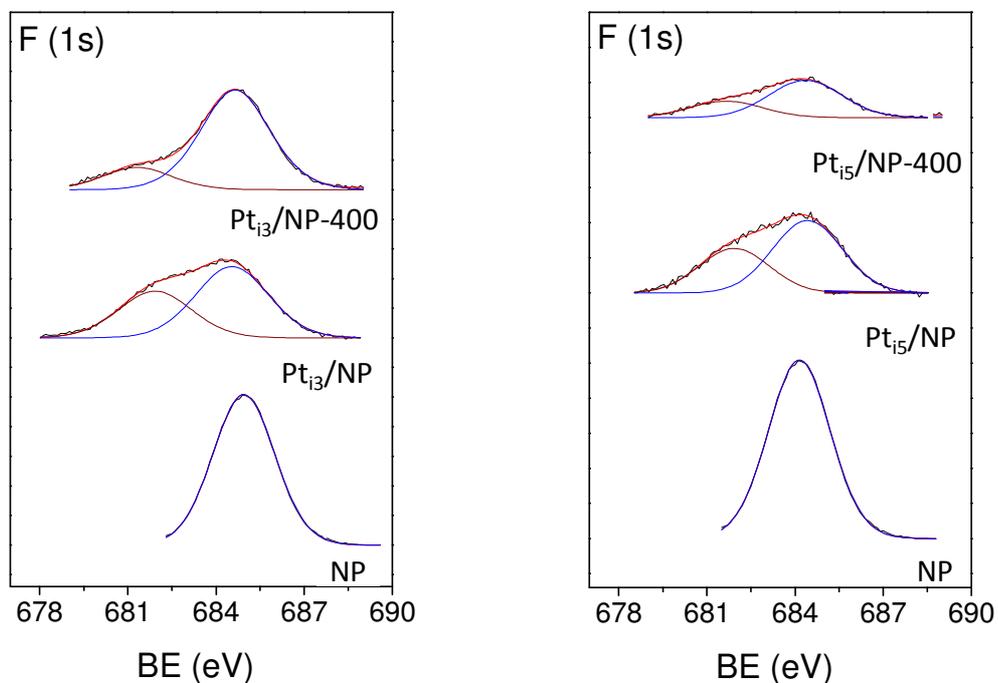


Figura IV.9.b 9. Espectros XPS para el F (1s) del $Pt_{13}/NP-400$, Pt_{13}/NP , $Pt_{15}/NP-400$ y Pt_{15}/NP .

Análogamente, en el Ca (2p) (Figura IV.9.b.10) aparece una nueva especie de calcio a más bajo *binding energy* (344.5 eV) cuando sintetizamos los sistemas por

impregnación, tanto cuando tenemos un 3% como un 5% de Pt en peso. Pero la evolución de estas especies al reducir el catalizador es diferente en ambos sistemas. En el caso del $Pt_{i3}/NP-400$ esta nueva especie disminuye en proporción con respecto al sólido sin reducir, y además, al igual que en los casos del flúor y el fósforo, sufre un desplazamiento de -0.5 eV, indicando que la interacción del calcio se hace más intensa. En el $Pt_{i5}/NP-400$, el desplazamiento es igual, de -0.5 eV, pero los cambios en las proporciones relativas de los picos con respecto al sistema sin reducir no son tan significativas.

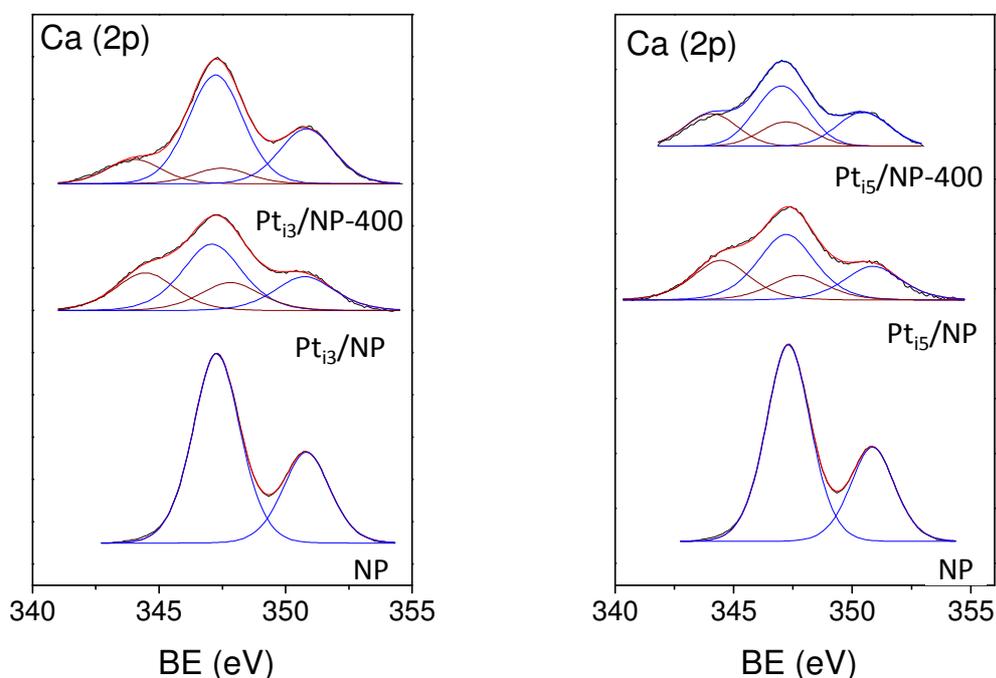


Figura IV.9.b.10. Espectros XPS para el Ca (2p) del $Pt_{i3}/NP-400$, Pt_{i3}/NP , $Pt_{i5}/NP-400$ y Pt_{i5}/NP .

En la Figura IV.9.b.11, se muestran los espectros XPS para el C (1s) correspondientes a los distintos sólidos. En el fosfato natural aparecen 3 picos para este elemento por encima de 284.6 eV, posiblemente debidos a la contaminación ambiental. Pero en los sistemas sintetizados a partir del método de impregnación, además, se observan dos picos adicionales a menores *binding energies*, uno sobre 281.0 eV y otro aproximadamente a 283.0 eV. Ambos picos, seguramente provengan de los residuos del precursor orgánico de platino (acetil acetato) y corresponden a compuestos de carbono grafitado. Estos residuos podrían ser los responsables de las interacciones, ya sea directamente, interaccionando el carbono residual del precursor con los distintos

compuestos, o indirectamente promoviendo o facilitando la interacción de los distintos elementos presentes (calcio, flúor, platino y fósforo) en el momento de la calcinación del sólido.

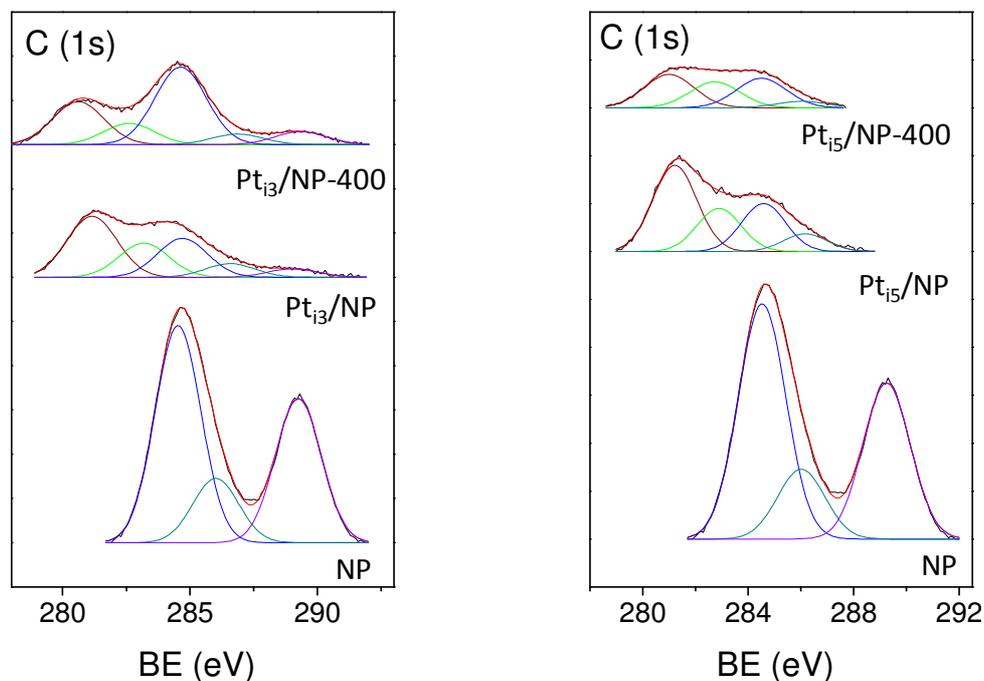


Figura V.9.b 11. Espectros XPS para el C (1s) del $Pt_{13}/NP-400$, Pt_{13}/NP , $Pt_{15}/NP-400$ y Pt_{15}/NP .

Las especies de platino presentes se muestran en la Figura IV.9.b.12. En el Pt_{13}/NP se encuentran presentes 3 especies diferentes de platino, y cuyos picos $4f_{7/2}$ aparecen 67.1, 69.8 y 71.9 eV. Los dos últimos picos pueden deberse a especies de Pt^0 y Pt^{2+} , respectivamente, aunque, la señal atribuida a Pt^0 aparece desplazada con respecto a lo descrito en bibliografía (en torno a 70.9 eV), quizás debido a algún tipo de interacción. La primera especie que aparece en el espectro, cuyo máximo está situado a 67.1 eV, se debe a una especie de platino con una alta densidad negativa. Esta especie de platino no se encuentra descrita en bibliografía.

El desplazamiento tan acusado probablemente es causado por las diferentes interacciones que se dan entre los distintos elementos dentro del sólido y descritas anteriormente. Cuando reducimos a 400°C, tanto la proporción como la posición de los picos de las diferentes especies de platino se ven modificadas, siguiendo la tónica de los elementos anteriores; la interacción que sufre el platino se hace más fuerte,

pero menos intensa, ya que, como puede observarse, el pico de Pt $4f_{7/2}$ situado a menores *binding energies* pasa de 67.1 eV a 66.5 eV, perdiendo mucha intensidad relativa respecto a las otras especies de platino. La segunda señal aparecida antes a 69.8 eV, y atribuida a especies de Pt^0 , ahora se ve desplazada a 70.7 eV; así pues, antes existía una interacción con otro elemento que desplazaba la señal a inferiores *binding energies* y dejando al platino con una densidad de carga negativa. Al reducirlo deja de existir esta interacción, quedando como Pt^0 . La otra señal de Pt $4f_{7/2}$ sobre 71.3, sigue siendo atribuible a especies de Pt^{2+} .

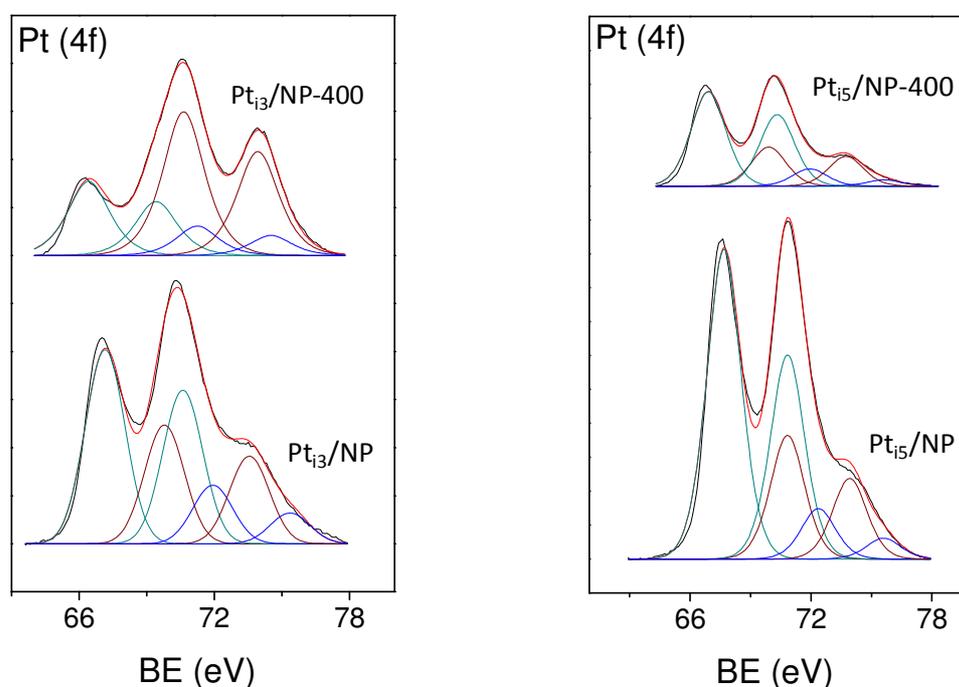


Figura IV.9.b.12. Espectros XPS para el Pt (4f) del $Pt_{13}/NP-400$, Pt_{13}/NP , $Pt_{15}/NP-400$ y Pt_{15}/NP .

En el Pt_{15}/NP nos encontramos 3 especies diferentes de platino cuyos picos del $4f_{7/2}$ se sitúan a 67.6, 70.8 y 72.3 eV. El primero de ellos, 67.6 eV, al igual que en el caso anterior indica una especie de platino con una gran densidad de carga negativa. El segundo pico situado a 70.8 eV, procede de una especie de Pt^0 , y la situada a 72.3 eV es debida a especies de Pt^{2+} . Al reducir el sólido, la primera especie de platino, se desplaza hacia valores de *binding energies* más negativos, haciendo la interacción que antes ocurría más fuerte, pero pierde en intensidad, no tanto como en el caso del Pt_{13}/NP . La segunda especie, se ve también desplazada hacia menor *binding energy*, llegando el máximo a situarse a 69.9 eV, debida a especies de platino con densidad

negativa. En este caso ha ocurrido lo contrario que en el anterior, donde esta interacción se daba cuando el sólido no se encontraba reducido y desaparecía al reducirlo, ahora esta aparece cuando se reduce. También aparece una tercera especie situada a 71.9, debida a especies Pt^{2+} .

En conclusión, en el caso de los sistemas sintetizados a partir del método deposición-precipitación modificado, el soporte no se ve afectado y las especies de platino que aparecen son “convencionales”. Por otro lado, tenemos los sistemas sintetizados por impregnación, en los cuales, sí existen diversas y complejas interacciones difíciles de determinar, especialmente, entre qué elementos se dan y su causa. No obstante, es un hecho observable que estas se dan, y que el responsable de esta serie de interacciones, posiblemente, sea el carbono proveniente del precursor metálico. En dichas interacciones se ven envueltos los distintos elementos del soporte, el carbono y el platino. Además, debido a estas interacciones, se origina una especie de platino con una gran densidad electrónica negativa. Para poder dilucidar el complejo sistema que se obtiene, se debería realizar un estudio mucho más profundo y con diferentes técnicas de caracterización, las cuales van más allá del ámbito de esta investigación y de la colaboración con el laboratorio de Química de Catálisis Orgánica y Medio Ambiente de la Universidad Hassan II-Mohammedia de Casablanca (Marruecos).

Óxido de titanio soportado sobre fosfatos naturales.

En la Tabla V.9.b.4 se muestran los datos numéricos correspondientes a los espectros XPS de la zonas del O(1s), C(1s), Ti(2p_{3/2}), F(1s), Ca(2p) y P(2p) para el fosfato natural, el óxido de titanio, el TiO₂-NP-U y el TiO₂-NP-U-900, así como las relaciones atómicas superficiales para los sólidos (P/Ca, P/Ti y P/F), en tanto por ciento. Los distintos espectros XPS son mostrados en las Figuras IV.9.b.13 y IV.9.b.14.

Si observamos la Figura IV.9.b.13, podemos ver los espectros para el Ca(2p) y el Ti(2p_{3/2}). En el calcio nos encontramos con una única especie de calcio en el fosfato natural centrada en 347.3 eV; tras la síntesis del catalizador Ti-NP-U, aparece una nueva especie de calcio a un valor inferior de *binding energy* (345.9 eV), que aumenta en proporción tras calcinarlo a 900°C. Esta segunda especie de calcio que aparece puede ser posiblemente causada por una interacción con el flúor. Como se puede

observar en la Figura IV.9.b.14, en el espectro del flúor (F1s), tenemos una especie en el fosfato natural, que se mantiene tras la síntesis (684.8 eV); pero tras la calcinación a 900°C, aparece un nuevo pico (688.4 eV), hecho que pone de manifiesto la interacción con el calcio citada anteriormente, puesto que ninguna de la otras especies sufre cambio apreciable en los espectros que pueda explicar la aparición de un nuevo entorno en el calcio que dé señal a tan bajos valores de *binding energy*.

Catalizador	Ti (2p _{3/2})	O (1s)	C (1s)	F (1s)	Ca (2p _{3/2})	P (2p _{3/2})	Relación atómica (%)		
							P/Ca	P/Ti	P/F
NP	-	530.9	284.6	684.8	347.3	133.4	0.44	-	1.54
		531.8	286.0						
			289.3						
TiO ₂ -ref	458.5	532.9	284.6	-	-	-	-	-	-
		533.9	286.5						
		535.4	288.9						
TiO ₂ -NP-U	458.2	529.8	284.6	684.8	345.9	133.2	0.43	0.69	1.20
		531.5	286.3						
		532.5	288.2						
		533.8	290.3						
TiO ₂ -NP-U-900	457.8	529.1	284.6	684.8	345.8	133.3	0.40	1.02	2.58
		530.8	286.3						
		531.6	286.3						
		533.0	290.1						

Tabla IV.9.b.4. Binding energies de Ti, O, C, F, Ca, P y relación atómica superficial del fosfato natural, TiO₂-ref, TiO₂-NP-U y TiO₂-NP-U-900.

Pero no solo el flúor sufre esta interacción con el calcio; si analizamos la relación atómica superficial (Tabla IV.9.b.4), podemos observar como la relación P/F aumenta en el catalizador Ti-NP-U-900 con respecto al catalizador Ti-NP-U, al igual que ocurre con la relación P/Ti, mientras que la relación P/Ca se mantiene constante. Así pues, el flúor no sólo interacciona con el calcio, sino que también existe algún tipo de interacción con el titanio. En esta ocasión, la interacción propuesta es la formación del TiF₄, compuesto que sublima a la temperatura de calcinación¹⁸²; por ello, las relaciones P/Ti y P/F aumentan con la temperatura. Este hecho fue observado en los ensayos ATG. Tras la finalización de la experiencia ATG del Ti-NP-U, se encontró el instrumento

impregnado de un polvo, y la capsula del ATG soldada a la sonda del instrumento; posteriormente se identificó ese polvo como TiF_4 .

En el espectro del Ti ($2p_{3/2}$) (Figura IV.9.b.13), existe un desplazamiento hacia menores *binding energies* del catalizador Ti-NP-U-900 (457.8 eV) con respecto al Ti-NP-U (458.2 eV). Este hecho puede ser por dos motivos: uno causado por la cristalización del óxido de titanio a alta temperatura, observado por difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.13) o por ATG (Figura IV.7.b.2), o por la interacción que ha sufrido el titanio con el flúor. La primera de ellas no parece ser la correcta, puesto que, si el desplazamiento es causado por la cristalización, el valor del Ti en el sólido Ti-NP-U-900, debería acercarse al valor del Ti en el TiO_2 -ref (458.5 eV), y ocurre lo contrario. Esto sugiere que el desplazamiento del titanio a menores *binding energies* es ocasionado por la interacción que ha sufrido con el flúor.

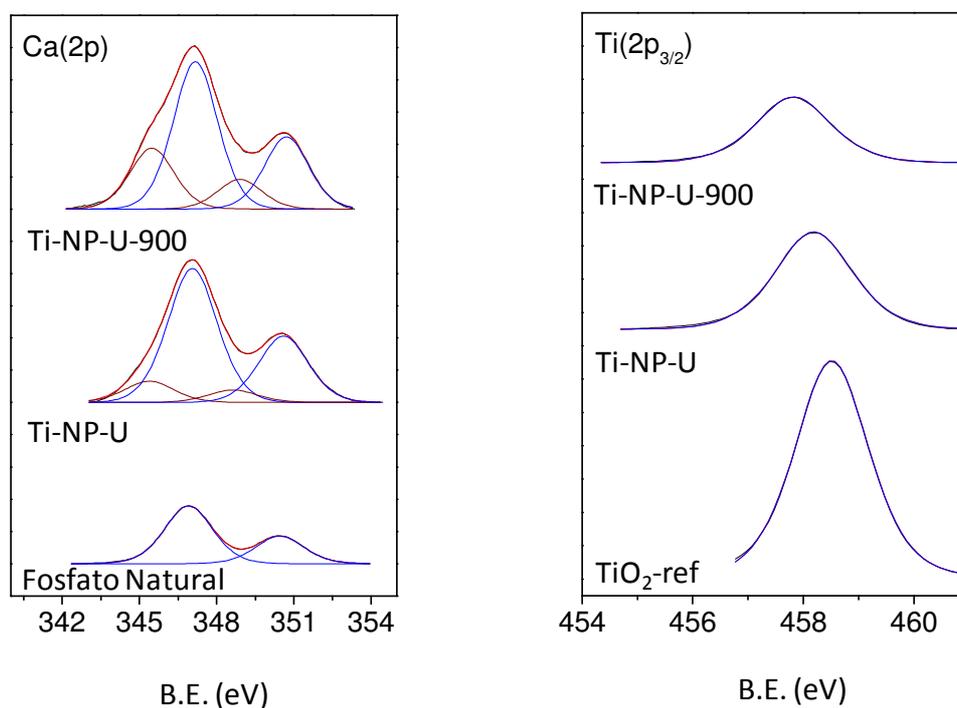


Figura IV.9.b.13. Espectros XPS para el Ca(2p) y el Ti(2p_{3/2})

El fósforo, aparentemente no sufre cambios importantes, como puede verse tanto en su espectro (Figura IV.9.b.14), como en los datos de la Tabla IV.9.b.4. Esto indicaría que el entorno químico de éste permanece constante en todo momento.

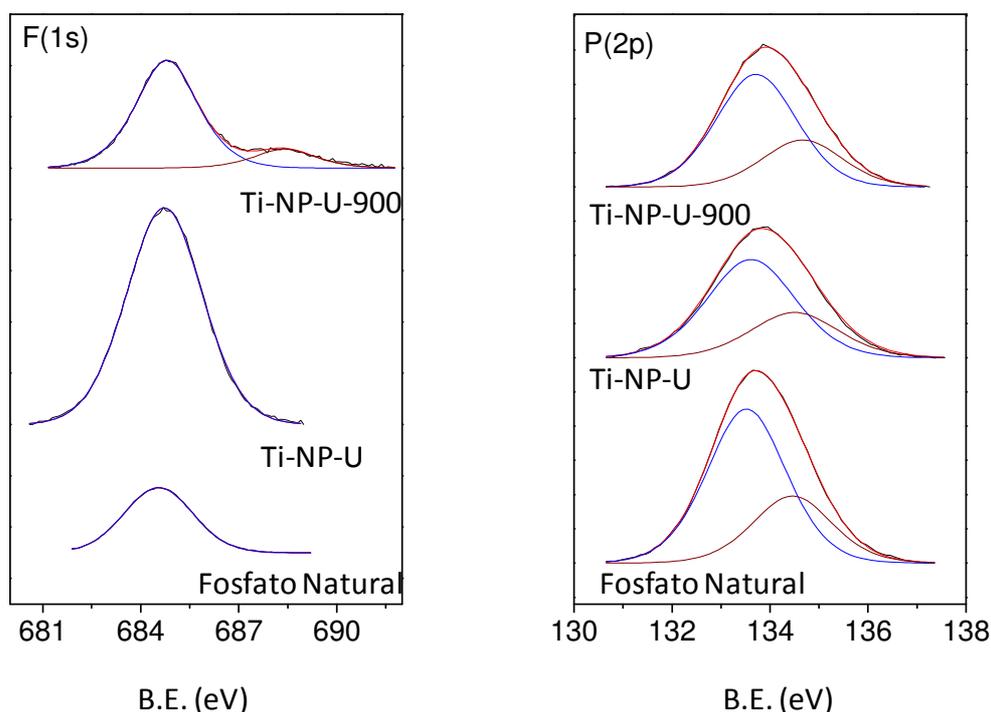


Figura IV.9.b.14. Espectros XPS para el F(1s) y el P(2p).

IV.10.- Quimisorción de Hidrógeno.

IV.10.a.- Introducción.

La quimisorción de hidrógeno fue llevada a cabo por el método dinámico de pulsos, consistente en la inyección de una cantidad precisa de gas (mezcla conocida de hidrógeno y otro gas de carácter inerte) en una corriente de gas inerte que pasa a través del catalizador, previamente reducido y limpio. El volumen de pulso se elige de manera que la saturación de la superficie metálica del catalizador no se produzca hasta la inyección de varios pulsos. El gas no adsorbido se registrará como un pico, siendo el área del mismo proporcional al volumen de gas que llega hasta el detector, que normalmente es de conductividad térmica, pero que en nuestro caso ha sido un espectrómetro de masas. Cuando varios pulsos consecutivos den lugar a picos con área constante se considera que el catalizador está saturado (Figura IV.10.a.1), siendo entonces posible determinar la cantidad de gas quimisorbido por el catalizador para formar una monocapa sobre el área metálica expuesta. El volumen de gas

quimisorbido sobre la fracción metálica del catalizador se puede calcular en función del número de pulsos inyectados y de su área de pico, mediante la relación de la ecuación IV.10.a.1.

$$V_{H_2qs} = V_{pulso} \times \left[n - \sum_i^n \frac{\text{área}_i}{\text{área}_{max}} \right] \quad (IV.10.a.1)$$

Donde n es el número de pulsos inyectados, V_{pulso} el volumen de hidrógeno, área es el área de los picos correspondientes a cada pulso total o parcialmente adsorbido y área_{max} el área correspondiente a los pulsos no adsorbidos.

La poca extensión en que se producen fenómenos de adsorción física sobre el soporte o de absorción sobre el metal, así como la rapidez y sencillez de la medida son las principales ventajas de este método frente a los métodos estáticos.

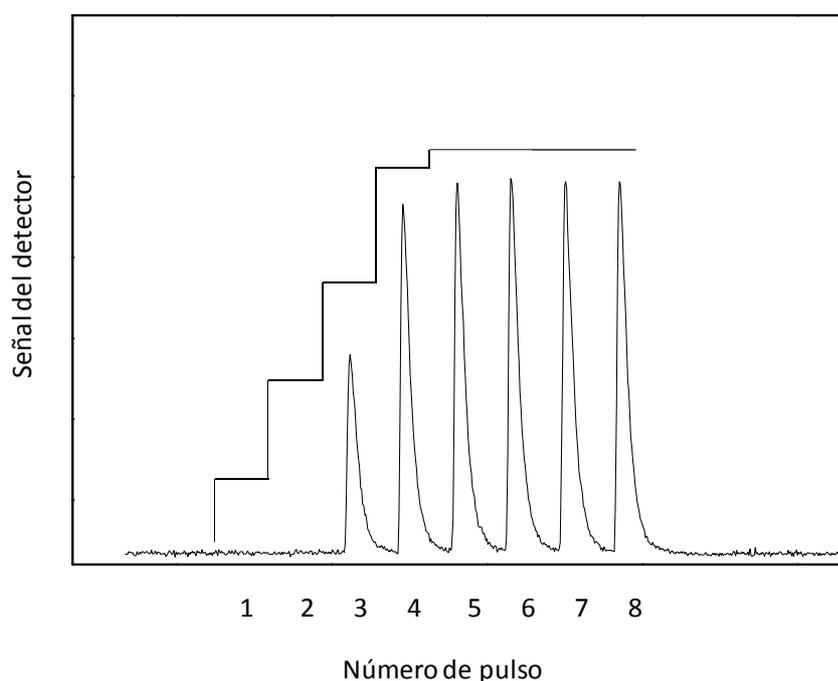


Figura IV.10.a.1. Perfil de adsorción de hidrógeno obtenido mediante la técnica de pulsos.

Para relacionar el volumen de gas quimisorbido con el área metálica específica, es necesario un conocimiento preciso de la estequiometría del proceso de adsorción (número de moléculas de gas adsorbido por átomo metálico superficial), que suele ser igual a la unidad en algunos de los gases más frecuentemente usados como adsorbatos. En el caso de la utilización de hidrógeno como adsorbato para la

determinación de superficie de platino, la estequiometría de adsorción suele ser uno o muy próximo a la unidad, en un amplio intervalo de dispersiones, pero en casos en el que el platino se encuentra muy disperso, la estequiometría se aleja de la unidad, llegando incluso tener una relación $H/Pt_s = 2.5$ ¹⁸³.

La cantidad de gas quimisorbido sobre la fracción metálica de un catalizador puede ser medida por cualquiera de los métodos presentados anteriormente y usando la estequiometría de adsorción adecuada para cada caso. A partir de aquí, el cálculo de la dispersión metálica se puede realizar mediante la ecuación IV.10.a.2.

$$D = \frac{AU}{vW} \quad (IV. 10. a. 2)$$

En esta expresión A representa el peso atómico del metal depositado, U es la cantidad de gas adsorbido en moles (de V_{H_2QS} en ecuación anterior), v es la estequiometria de adsorción y W es el peso de metal en el catalizador.

El área superficial metálica por gramo de metal puede ser determinada también a partir de la cantidad de gas quimisorbido y, a través de la ecuación IV.8.b.3 y la anterior, por medio de la expresión IV.10.a.3.

$$S_m = \frac{U}{vW} N_a \sigma \quad (IV. 10. a. 3)$$

U, v y W ya han sido definidos anteriormente, N_a es el número de Avogadro y σ es el área superficial atómica (promedio de la superficie que presenta un átomo en los diferentes planos cristalográficos de un cristal metálico).

El diámetro medio de partículas se puede calcular a partir del área superficial metálica, si tenemos en cuenta la relación entre superficie y el volumen de una partícula, expresada en la ecuación IV.8.a.3. Así, si tomamos el área superficial y el volumen de una partícula metálica por gramo de metal, tendremos la relación IV.10.a.4.

$$d = \frac{g}{S_m \rho} \quad (IV. 10. a. 4)$$

Donde g es un factor que depende de la forma de las partículas (para partículas esféricas $g=6$), S_m es el área superficial metálica y ρ es la masa específica.

IV.10.b.- Resultados.

La quimisorción se llevó a cabo a través del método de pulsos a temperatura ambiente, con un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, acoplado a un espectrómetro de masas Thermo Scientific V8 ProLab Benchtop QMS como detector. Los catalizadores fueron analizados con un flujo 40 mL/min de H₂/Ar (10/90 v/v), con una carga de sólido de 200 mg y reducidos previamente a la temperatura a la cual iban a ser utilizados en la reacción.

La quimisorción de hidrógeno fue realizada a los sistemas de platino soportados sobre fosfatos naturales por el método de impregnación. Los datos sobre la dispersión, superficie metálica y diámetro de partícula metálica para los diferentes catalizadores se muestran en la Tabla IV.10.b.1. A los demás sistemas de platino soportado no se le realizó la prueba de quimisorción de hidrógeno, ya que al tratarse de soportes parcial o totalmente reducibles, las pruebas llevarían a error, puesto que los soportes interferirían en los análisis, obteniéndose errores por exceso, ya sea por adsorción de hidrógeno por parte del soporte, o por el fenómeno de spillover.

Dependiendo del porcentaje de carga metálica en el catalizador, el sistema se comporta de una manera diferente. En los sistemas con un 3% en peso de platino nominal, nos encontramos inicialmente con un tamaño de partícula metálica de 4.3 nm, y al reducir a 400°C, las partículas de platino sufren procesos de sinterización, aumentando su diámetro de partícula metálica hasta los 6.5 nm, y consecuentemente bajando su dispersión y superficie metálica.

En los sólidos con un 5% de carga nominal en peso de platino, ocurre lo contrario al caso anterior. En el Pt_{i5}/NP el diámetro de partícula metálica es de 6.4 nm, al reducirlo, el tamaño decrece hasta los 4.6 nm y con una dispersión del 42%, la más alta de todos los sistemas de platino soportados sobre fosfatos naturales. Se trata de un comportamiento anómalo; en lugar de ocurrir una sinterización como ocurre generalmente cuando un sólido se somete a un tratamiento térmico, se produce una disgregación de las partículas. Dato extraño, ya que no sólo aumenta su dispersión cuando se trata a mayor temperatura, sino que también, es un valor muy alto de

dispersión (42%) el que presenta para la pequeña superficie específica tiene el fosfato natural ($5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Por tanto, los resultados obtenidos mediante esta técnica deberían ser tomados con cautela.

Catalizador	Dispersión (%)	S_m (m^2/g)	d_p (nm)
Pt _{i3} /NP	27	65	4.3
Pt _{i3} /NP-400	18	43	6.5
Pt _{i5} /NP	18	44	6.4
Pt _{i5} /NP-400	42	60	4.6

Tabla IV.10.b.1. Dispersión, superficie metálica (S_m) y diámetro de partícula metálica (d_p) para sistemas de platino soportado sobre fosfatos naturales obtenido mediante quimisorción de hidrógeno.

IV.11.- Espectroscopia infrarroja.

IV.11.a.- Introducción.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende entre la zona del visible y la de las microondas, tal como se muestra en la Figura IV.11.a.1.

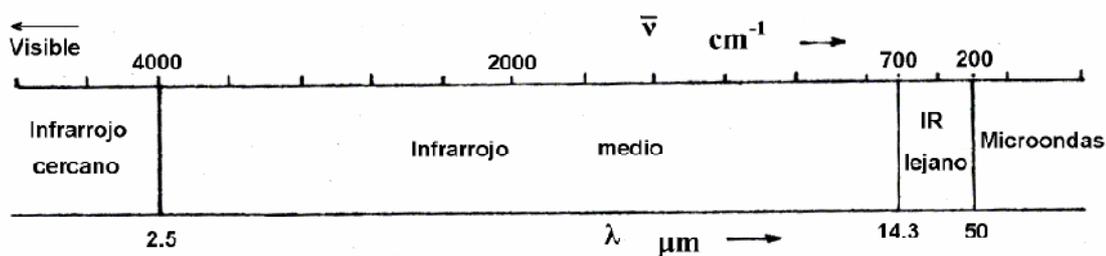


Figura IV.11.a.1. Región infrarroja del espectro electromagnético.

La sección de mayor utilidad práctica de la región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} denominada región infrarroja media. La utilización de la región IR lejana (Far Infrared, FIR), entre 650 y 200 cm^{-1} , se ha ampliado considerablemente en los últimos decenios, sobre todo para el estudio de compuestos órgano-metálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región IR cercana (Near Infrared, NIR), entre 12500 y 4000 cm^{-1} , accesible con óptica de cuarzo, donde se presentan las bandas

armónicas, ha sido utilizada para determinaciones cuantitativas pero mucho menos intensamente con fines estructurales.

Aún una molécula relativamente sencilla puede dar lugar a un espectro de absorción IR muy complejo. Puede decirse que el espectro IR caracteriza a una estructura molecular: dos moléculas diferentes deben mostrar espectros IR diferentes (a excepción de los isómeros ópticos). Esta propiedad ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos. La existencia de extensas bases de datos de espectros IR permite el uso de esta técnica acoplada a sistemas cromatográficos en la identificación y determinación rápida de componentes de mezclas orgánicas.

Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia IR en la determinación estructural.

La técnica IR se puede aplicar en determinaciones cuantitativas basadas en la ley de Beer. El cumplimiento de la ley de Beer se logra si la anchura nominal de la radiación de excitación (monocromaticidad del haz) es mucho menor que la anchura de la banda de absorción. Esta relación es con frecuencia poco favorable en IR donde las bandas de absorción son mucho más finas que en la zona UV-Vis. Pueden también presentarse problemas con la reproducibilidad de los espectros por las dificultades inherentes a la preparación de muestras en IR. No obstante, estas dificultades pueden solventarse con un trabajo más cuidadoso que el usual en las determinaciones cuantitativas en UV-Visible.

IV.11.b.- Resultados.

Los espectros de FTIR se obtuvieron trabajando con un barrido de número de onda entre $4000-200\text{ cm}^{-1}$ en un espectrofotómetro FTIR Bomem MB-100. Las muestras se prepararon mediante una mezcla con KBr en relación 5:95 peso/peso y empleando KBr como señal de compensación (Blanco).

En la Figura IV.11.b.1 se muestran los espectros infrarrojos recogidos para los sistemas de titanio soportado sobre fosfatos naturales, del TiO_2 utilizado como referencia y el del fosfato natural. El espectro realizado no arroja luz sobre las posibles interacciones entre el óxido de titanio y el fosfato natural, pues apenas se aprecia diferencia entre el soporte y los sólidos con TiO_2 soportado sobre fosfatos naturales.

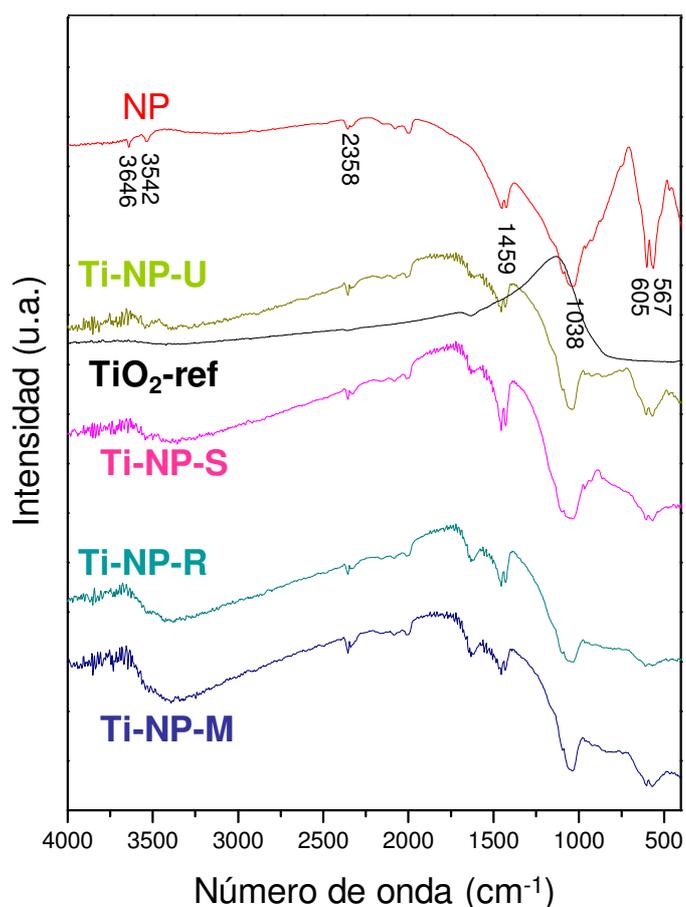


Figura IV.11.b.1. Espectros FTIR para los sistemas de titanio soportado sobre fosfatos naturales, el óxido de titanio usado como referencia y el fosfato natural.

Los fosfatos naturales exhiben bandas típicas de fosfatos a 467 ($\text{u}_2\text{PO}_4^{3-}$ flexión), 567 y 605 ($\text{u}_4\text{PO}_4^{3-}$ flexión), 1038 y 1092 cm^{-1} ($\text{u}_3\text{PO}_4^{3-}$ tensión). Las bandas a 3646 y 3542 cm^{-1} son causadas por las tensiones de los grupos hidroxilos, y la de menor número de ondas corresponde a la interacción OH-F, confirmando así la estructura de hidroxifluoroapatita¹⁸⁴. Las bandas que aparecen en 1428, 1459, 2358 y 2342 cm^{-1} son causadas por especies carbonatadas¹⁸⁵⁻¹⁸⁷. En las muestras que contienen titanio, no existe desplazamiento de las bandas de fosfatos, aunque sí un ensanchamiento en la

banda correspondiente a las vibraciones Ti-O ($400-700\text{ cm}^{-1}$)¹⁸⁸. En estos sistemas no se observan las bandas a 3646 y 3542 cm^{-1} debido al enmascaramiento que se produce a causa de la banda ancha que aparece sobre 3400 cm^{-1} , causada por los puentes de hidrógeno de los grupos OH, atribuidos a los grupos titanol observados y mencionados en UV-Vis y que aparecían sobre 250 nm .

V. Reducción de compuestos carbonílicos α,β -insaturados

V.- Reducción de compuestos carbonílicos α,β - insaturados.

En el presente capítulo se aborda la hidrogenación selectiva, en fase líquida, de crotonaldehído hacia 2-butenol (alcohol crotilico). Para ello, en primer lugar se realizaron una serie de ensayos preliminares, con distintos metales (Pd, Pt y Au) soportados sobre óxido de titanio y sintetizados mediante el método de deposición-precipitación modificado, con la finalidad de seleccionar el metal más adecuado para la obtención de 2-butenol.

Una vez seleccionado el metal, se escogieron distintos soportes metálicos parcial o totalmente reducibles, con el fin de analizar su influencia en la reacción. Así pues, en un primer paso se realizó un estudio de reducción a temperatura programada (TPR) para conocer las temperaturas en las que existía un cambio en el estado de oxidación del sólido en condiciones reductoras. En función de los perfiles TPR obtenidos, se seleccionaron determinadas temperaturas de reducción de los catalizadores para analizar la influencia del estado de reducción del catalizador y de las posibles interacciones metal-soporte en el progreso de la reacción. Una vez analizados los datos, para cada catalizador se seleccionó la temperatura de reducción para la que se obtenía un mayor rendimiento hacia 2-butenol y, en estas condiciones, se realizó un estudio de la influencia del medio de reacción (disolvente) en el proceso de reducción. En este punto, y tras analizar todos los datos anteriores, se realizó, para el catalizador seleccionado, un estudio de optimización de las variables de reacción mediante diseño factorial para obtener las condiciones óptimas de reacción, desde el punto de vista de la selectividad al alcohol insaturado. Finalmente, se abordaron ensayos de reutilización del catalizador.

V.1.- Platino soportado sobre óxidos metálicos.

Los catalizadores de platino soportado se utilizan en una gran cantidad de procesos catalíticos en la industria química y petroquímica para reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, hidrógenolisis y aromatización^{94,189,190}. El comportamiento catalítico del platino en estas reacciones depende de un gran número de factores, entre los que, el soporte juega un papel importante.

Schawn y Schultes, en el año 1930, descubrieron que los soportes podían modificar el comportamiento catalítico de la fase activa. Más tarde, a finales de los años 70, Tauster y colaboradores introdujeron el término “*interacción fuerte metal-soporte*” (SMSI) para explicar la alteración en el proceso adsorptivo de H₂ y CO que experimentaban los metales nobles de los grupos 8, 9 y 10, cuando se soportaban en óxidos parcialmente reducibles como TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅, etc..., tras ser reducidos a alta temperatura (alrededor de 500°C) ¹⁶³. Como se indicó en la sección III.1 este efecto se ha explicado sobre la base de dos fenómenos diferentes: por un lado, el cubrimiento parcial de la superficie del metal por soporte parcialmente reducido ^{164,191,192} y, por otro lado, una transferencia de carga entre el soporte parcialmente reducido y el metal ^{165,193,194}.

V.1.a.- Procedimiento experimental y ensayos preliminares.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de sacudidas PARR INSTRUMENTS Co., diseñado para trabajar a media presión. La botella de reacción empleada tiene un volumen total de 500 mL y en ella se introducen 20 mL de una disolución de crotonaldehído (0,5 M) que se desgasifica previamente sometiéndola a tratamiento durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos. Posteriormente, se añaden 100 mg de catalizador recién reducido y se coloca la botella en el reactor. Antes de comenzar la reacción, se realiza vacío el interior de la botella, se llena con hidrógeno gaseoso, se vuelve a evacuar y se llena de nuevo con hidrógeno hasta una presión de 60 psi (0.414 MPa). Se hace circular agua termostalizada a la temperatura deseada a través de una camisa alrededor de la botella de reacción, durante 15 minutos y, seguidamente, se reajusta la presión inicial a 60 psi y se comienza la reacción iniciando la agitación por sacudidas. A partir de este momento se comienza a contar el tiempo de reacción. En condiciones estándar, las reacciones se llevan a cabo durante 8 horas a una temperatura de reacción de 30 °C. En determinados casos, los tiempos de reacción, temperatura o presión han sido mayores o menores a los indicados, haciéndose constar adecuadamente este hecho en cada caso.

Cada catalizador, antes de ser introducido en la botella de reacción, se somete a un tratamiento de reducción durante 2 horas, en flujo de hidrógeno (30 mL/min) a la temperatura de reducción seleccionada.

Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases FISIONS Inst., equipado con un detector FID y una columna capilar, SUPELCOWAX 10 de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. Se realizaron rectas de calibración para cada compuesto analizado empleando para ello patrones cromatográficos comerciales. El crotonaldehído y el 2-butenol fueron cuantificados como suma de los isómeros Z y E, siendo el isómero E, el mayoritario en todos los casos.

Se determinó la conversión molar (%) para cada catalizador y condiciones de reacción, así como las diferentes selectividades a butanal, 2-butenol y 1-butanol, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% S_i = \frac{\text{mmol de Compuesto}_i}{\text{mmol de Crotonaldehído convertidos}} \times 100$$

Una vez establecido el objetivo general de este trabajo, maximizar la selectividad a alcohol insaturado (2-butenol) en la hidrogenación catalizada en fase líquida de crotonaldehído, los ensayos preliminares han estado encaminados a tener una toma de contacto con la reacción, así como las selectividades y actividades intrínsecas de diversos catalizadores basados en Pd, Pt y Au. Para ello, se sintetizaron una serie de catalizadores de Pd, Pt y Au soportados sobre TiO_2 , siguiendo el método de síntesis de deposición-precipitación modificado, descrito en la sección III.3. Estos catalizadores fueron ensayados en la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida, obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura V.1.a.1.

El catalizador Pd_m/TiO_2 -400 se mostró muy activo en la reducción del doble enlace C=C, aunque fue incapaz, en las condiciones de trabajo, de reducir el enlace C=O. Como resultado, tras 8 horas de reacción se redujo el 100% del crotonaldehído, con un 100% de selectividad a butanal (reducción selectiva del C=C). El catalizador Au_m/TiO_2 -400 no se mostró activo en el proceso de hidrogenación de crotonaldehído en las condiciones de reacción ensayadas (fase líquida, baja temperatura y media presión). Finalmente, el catalizador Pt_m/TiO_2 -400 se mostró moderadamente activo en el

proceso de reducción (16% de conversión tras 8 horas de reacción) aunque, a diferencia del Pd y Au, fue el único metal capaz de reducir el enlace C=O conduciendo a una selectividad del 21% a butanol (producto de reducción del C=C y C=O) y, lo que es más importante, un 6% de selectividad a alcohol insaturado (reducción selectiva del C=O). En consecuencia, y por ser el único metal estudiado que mostró algo de selectividad hacia producto deseado, se seleccionó el Pt para abordar el estudio de la reducción selectividad del crotonaldehído a 2-butenol.

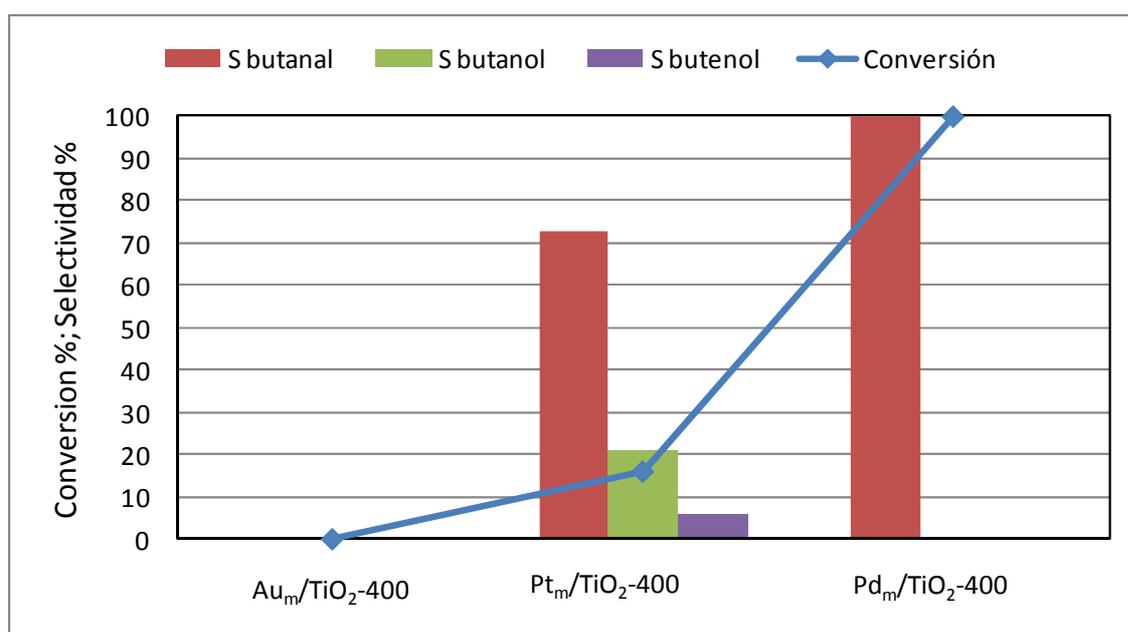


Figura V.1.a.1- Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida. "Screening" inicial de metales. Condiciones de reacción: 20 mL disolución 0,5 M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 100 mg de catalizador reducido a 400 °C, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 30 °C de temperatura de reacción. Tiempo de reacción: 8 horas.

V.1.b.- Influencia de la temperatura de reducción del catalizador.

Tras elegir el metal con el que se va realizar el estudio, se seleccionaron distintos óxidos metálicos parcial o totalmente reducibles en los que soportar el platino, con el fin de estudiar la influencia del soporte en general y las interacciones metal-soporte en particular. Los soportes seleccionados se muestran en la tabla III.1.

En esta sección, todos los catalizadores fueron sintetizados por el método de deposición-precipitación modificado (sección III.3). Para estudiar el efecto del soporte, en el primer paso se optó por un estudio de la temperatura de reducción de catalizador y su influencia en la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación

de crotonaldehído. Para ello cada catalizador, antes de ser introducido en la botella de reacción, se somete a un tratamiento de reducción durante 2 horas, en flujo de hidrógeno (30 mL/min) a la temperatura de reducción seleccionada. Respecto a las temperaturas de reducción, todos los catalizadores fueron reducidos a 400 °C, independientemente de la selección de otras temperaturas de reducción, basadas en los resultados de los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) (Sección IV.4, Tabla IV.4.b.1). Los ensayos catalíticos se han realizado empleando como disolvente 1,4-dioxano y siguiendo el procedimiento y condiciones descritos en la sección V.1.a.

Los resultados obtenidos en la hidrogenación selectiva en fase líquida de crotonaldehído se resumen en la Tabla V.1.b.1 y en las Figuras V.1.b.1 a V.1.b.6.

CATALIZADOR	Tª de Reducción (°C)	Conversión (%)	%Sel. Butanal	%Sel. 1-Butanol	%Sel. 2-butenol
Pt _m /ZrO ₂	477	20	86	10	5
	400	50	76	23	2
	317	2	83	12	6
	180	36	84	10	6
Pt _m /ZnO	400	1	68	9	23
	175	1	25	0	75
Pt _m /SnO ₂	400	3	89	7	4
	290	1	75	0	25
	190	0.1	46	16	38
Pt _m /Fe ₂ O ₃	400	2	58	17	25
	130	20	56	29	15
Pt _m /Fe ₃ O ₄	400	3	59	12	30
	250	21	88	0	12
	180	4	37	1	62
Pt _m /TiO ₂	800	1	61	20	18
	400	16	73	21	6
	290	1	75	0	25
	190	1	84	0	16
	55	2	98	0	2

Tabla V.1.b.1.- Influencia de la temperatura de reducción del catalizador sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación catalítica en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5 M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30 °C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

Catalizador Pt_m/ZrO_2 .

En la Figura V.1.b.1 se muestran los resultados obtenidos para el catalizador Pt_m/ZrO_2 reducido a 477, 400, 317 y 180 °C. En dicha Figura se observa que aunque la conversión conseguida tras 8 horas de reacción varía entre un 2 y un 50%, la selectividad a alcohol insaturado es similar en todos los casos (del orden del 2-6%). No se observa, por tanto, una influencia clara de la temperatura de reducción en lo referido a selectividades, aunque sí con respecto a la actividad catalítica. Por tanto, se selecciona la menor temperatura de reducción (180 °C) para ensayos posteriores, al obtenerse la mejor relación selectividad-actividad. Según el perfil TPR de este sólido, esta temperatura es suficiente para reducir el Pt incorporado al catalizador (Figura IV.4.b.1).

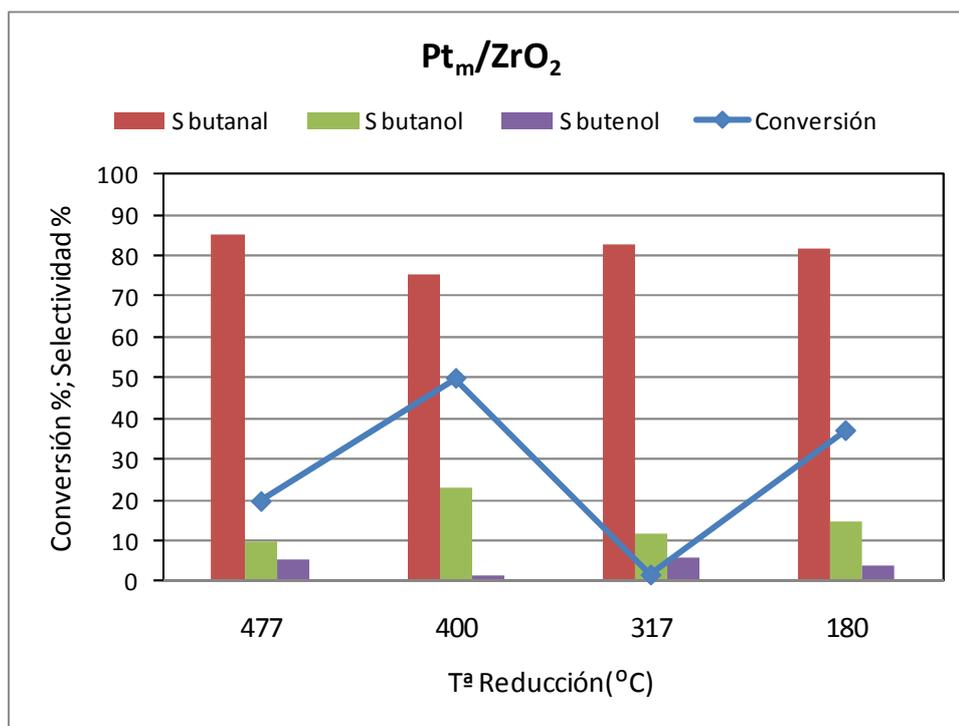


Figura V.1.b.1.- Influencia de la Temperatura de reducción del catalizador Pt_m/ZrO_2 sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

Catalizador Pt/ZnO .

La Figura V.1.b.2, correspondiente al sólido Pt_m/ZnO , muestra que este catalizador es muy poco activo en el proceso —la conversión es del orden del 1%

independientemente de la temperatura a la que el catalizador ha sido reducido— aunque la selectividad mostrada hacia el alcohol insaturado es elevada, especialmente en el catalizador reducido a 175 °C (75% de selectividad a 2-butenol). En principio, la presencia de la aleación PtZn detectada en los difractogramas de rayos-X del catalizador reducido a 400°C (Figura IV.5.b.4), tiene un efecto negativo sobre la selectividad a alcohol insaturado, si se comparan los resultados con el catalizador reducido a 175 °C, para el que no se detectó la anterior aleación. Estos resultados parecen no estar de acuerdo con los descritos en la bibliografía por Touroude y colaboradores ^{1,86}. En cualquier caso, será la temperatura de reducción más baja (175 °C) la elegida para posteriores experiencias por su excelente selectividad a 2-butenol.

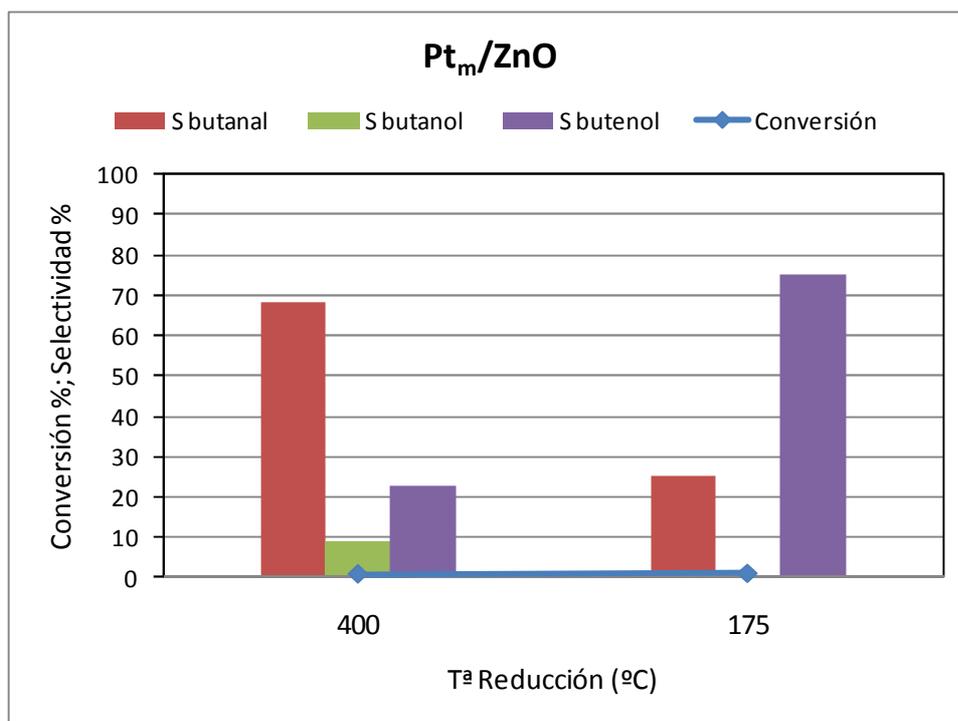


Figura V.1.b.2.- Influencia de la Temperatura de reducción del catalizador Pt_m/ZnO sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

Catalizador Pt/SnO_2 .

En lo que respecta al catalizador Pt_m/SnO_2 reducido a 400, 290 y 190 °C (Figura V.1.b.3) los resultados indican que un aumento en la temperatura de reducción del catalizador conduce a un ligero aumento en la actividad catalítica aunque asociado a una clara

pérdida de selectividad hacia el alcohol insaturado. En este sentido, tras la reducción a 190 °C, el Pt_m/SnO₂ muestra una selectividad a 2-butenol del 38% pero con una conversión residual del 0.1%. Los mejores resultados se consideran que son los del catalizador reducido a 290 °C que muestra una conversión de 1% con una selectividad a 2-butenol del 25%. Es interesante mencionar en este punto que los estudios de difracción de rayos-X del catalizador Pt_m/SnO₂-290 (Figura IV.5.b.5) muestran la existencia tanto de Pt⁰ como de la aleación Pt-Sn.

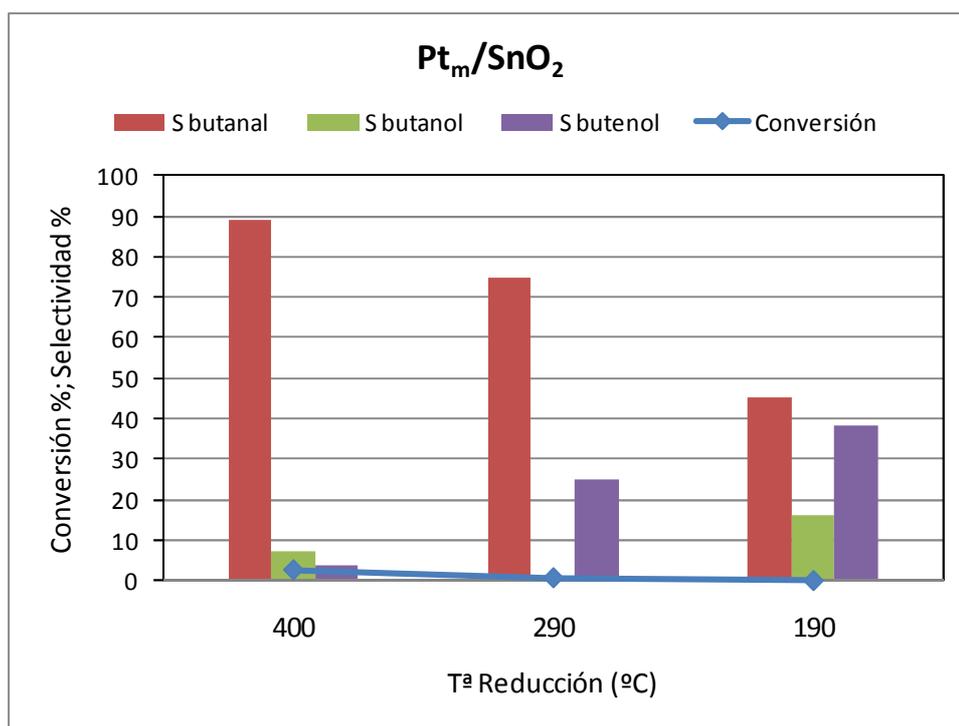


Figura V.1.b.3.- Influencia de la Temperatura de reducción del catalizador Pt_m/SnO₂ sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

Catalizador Pt/Fe₂O₃.

En la Figura V.1.b.4, se observan los resultados obtenidos para el catalizador Pt_m/Fe₂O₃ reducido a 400 y 130 °C. Se observa que el catalizador reducido a baja temperatura se muestra mucho más activo que el reducido a 400 °C, aun manteniendo un nivel de selectividad a 2-butenol aceptable (%S_{2-BUTENOL} = 15%). Según los resultados presentados en las reducciones a temperatura programada (Figura IV.4.b.3) y de difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.1) para este catalizador, el tratamiento a 130 °C

conduce a la reducción del Pt presente en el catalizador, junto con un proceso parcial de reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Este proceso, no es completo puesto que, según el perfil TPR, la reducción completa se da a temperaturas del orden de 220 °C. Para pruebas posteriores se selecciona el catalizador $\text{Pt}_m/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -130.

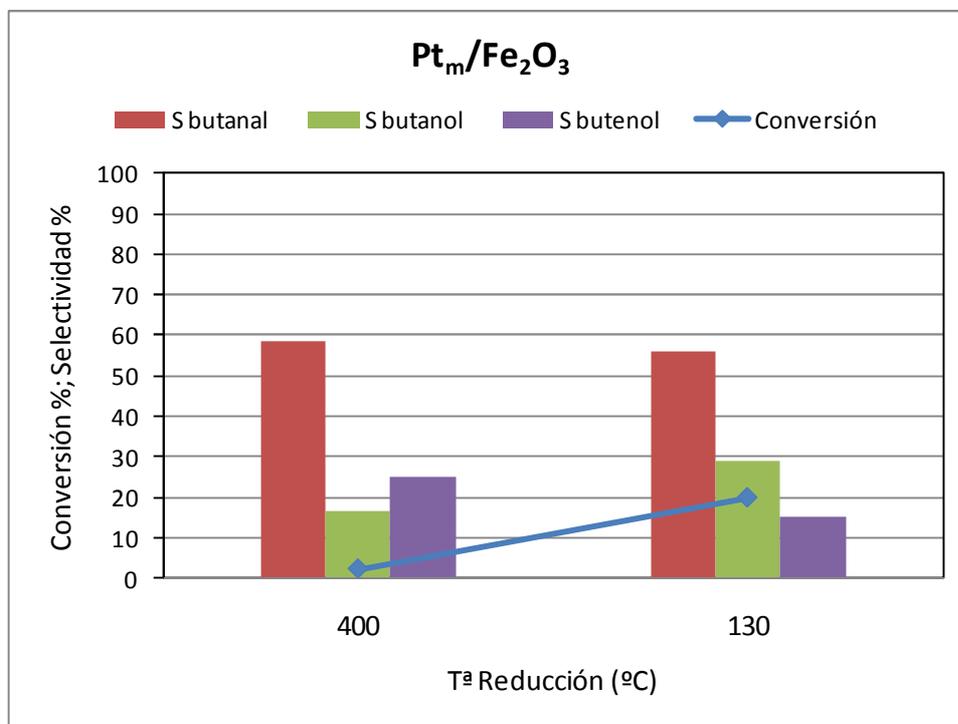


Figura V.1.b.4.- Influencia de la Temperatura de reducción del catalizador $\text{Pt}_m/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

Catalizador $\text{Pt}_m/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

En la Figura V.1.b.5 se muestran los resultados obtenidos para el catalizador $\text{Pt}_m/\text{Fe}_3\text{O}_4$ reducido a 400, 250 y 180 °C. En dicha Figura se observa que se alcanza la mayor conversión a una temperatura de reducción intermedia (250 °C) aunque con un nivel de selectividad a 2-butenol relativamente pobre (12%). Por otro lado, el catalizador reducido a baja temperatura, se muestra como el más adecuado para el proceso al dar un 62% de selectividad aunque presente sólo un 4% de conversión. Así, el sistema seleccionado para estudios posteriores el $\text{Pt}_m/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -250

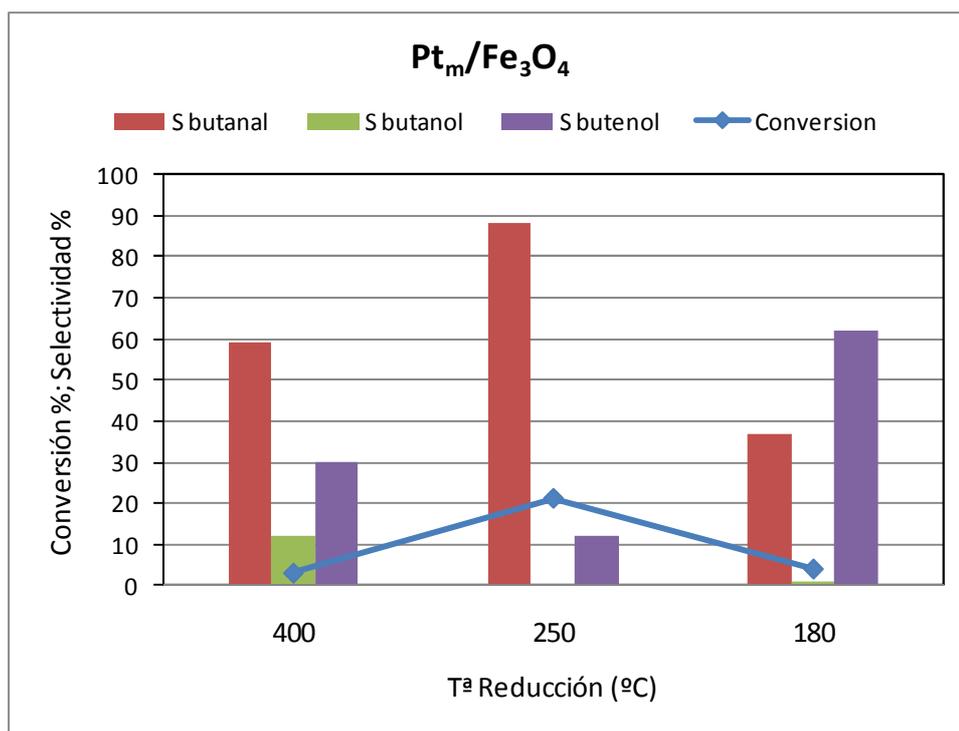


Figura V.1.b.5.- Influencia de la Temperatura de reducción del catalizador Pt_m/Fe_3O_4 sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

Catalizador Pt_m/TiO_2 .

En lo que respecta al catalizador Pt_m/TiO_2 reducido a 800, 400, 290 y 180 °C (Figura V.1.b.6) los resultados indican que la mayor conversión tras 8 horas de reacción corresponde al catalizador Pt_m/TiO_2 -400 aunque el nivel de selectividad es el más bajo (un 6%). Por otro lado, el catalizador Pt_m/TiO_2 -290 es el más selectivo (25%) aunque para un nivel de conversión del 1%. El catalizador seleccionado para pruebas posteriores es el Pt_m/TiO_2 -400.

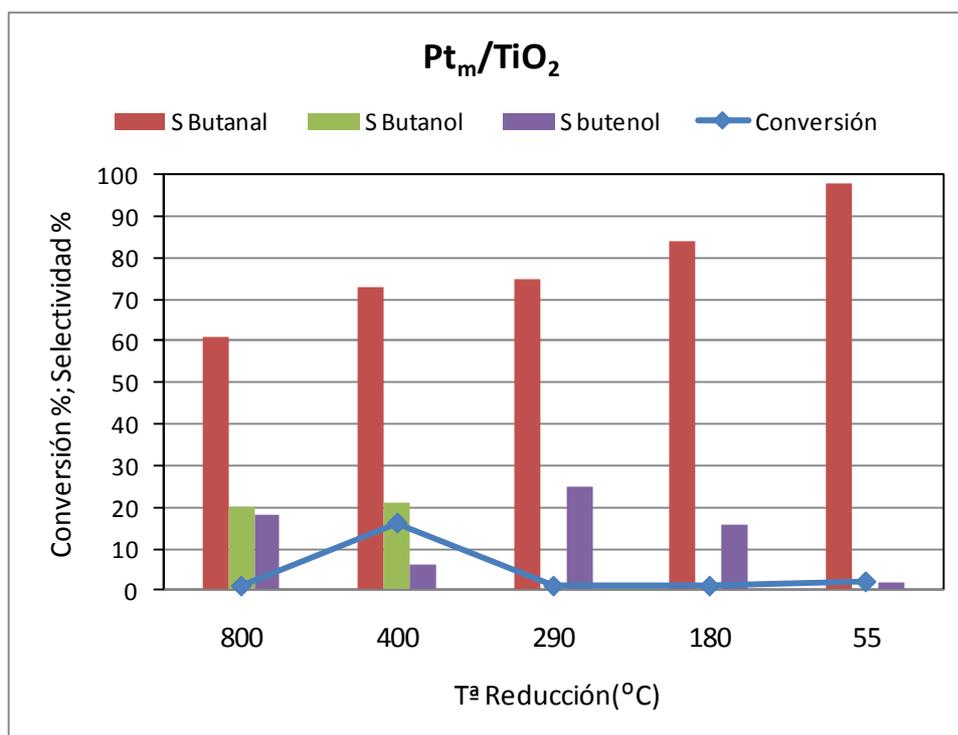


Figura V.1.b.6.- Influencia de la Temperatura de reducción del catalizador Pt_m/TiO_2 sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura dada. Tiempo de reacción, 8 horas.

V.1.c.- Influencia del disolvente.

Una vez seleccionada una temperatura de reducción por catalizador, se procedió a estudiar la influencia del disolvente en la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación en fase líquida de crotonaldehído. Los ensayos anteriores se realizaron con 1,4-dioxano como disolvente.

El 1,4-dioxano se considera un disolvente polar aprótico que muestra una excelente miscibilidad con agua. Posee una constante dieléctrica baja ($\epsilon_r = 2.21$), un momento dipolar relativamente bajo ($\mu = 1.5 \times 10^{30}$ Cm) y un parámetro empírico normalizado para la polaridad de disolvente de $E_T^N = 0.164$, en una escala de 0 a 1 (para tetrametilsilano y agua, respectivamente)^{195,196}. El número dador (*donor number*, DN) es una medida de la basicidad de Lewis del disolvente, es decir, de su capacidad para donar un par de electrones. Así, para el 1,4-dioxano, el $DN^N = 0.38$ en una escala entre 0 y 1 lo que indica que posee propiedades dadoras debidas a los pares de electrones sin compartir de los oxígenos. Por otro lado, el *número aceptor* (*acceptor number*, AN)

o capacidad del disolvente para aceptar un par de electrones es bastante bajo ($AN = 10.8$)¹⁹⁵. Finalmente, se trata de un disolvente cuya capacidad de formar puentes de hidrógeno mediante donación de éste es nula (al ser aprótico) aunque su capacidad de formar puentes de hidrógeno mediante aceptación de un hidrógeno es relativamente alta debido a sus pares de electrones sin compartir. Estas propiedades se cuantifican mediante los parámetros α (donador de hidrógeno) y β (aceptor de hidrógeno) introducidos por Kamlet-Taft¹⁹⁵. Los valores de estos parámetros para el dioxano son $\alpha = 0.00$ y $\beta = 0.37$.

CATALIZADOR	Disolvente	%Conv.	%Sel. Butanal	%Sel. 1-Butanol	%Sel. 2-Butenol
Pt_m/ZrO₂-180	1,4-dioxano	37	82	12	4
	1,4-dioxano/agua	36	84	10	6
	1,4-dioxano/agua/H ⁺	13	94	6	0
	1,4-dioxano/agua/OH ⁻	47	83	7	10
Pt_m/ZnO-175	1,4-dioxano	1	25	0	75
	1,4-dioxano/agua	11	5	0	96
	1,4-dioxano/agua/H ⁺	12	8	0	92
	1,4-dioxano/agua/OH ⁻	13	5	0	95
Pt_m/SnO₂-290	1,4-dioxano	1	75	0	25
	1,4-dioxano/agua	1	44	0	56
Pt_m/Fe₂O₃-130	1,4-dioxano	20	56	29	15
	1,4-dioxano/agua	3	19	0	81
	1,4-dioxano/agua/H ⁺	2	44	2	55
	1,4-dioxano/agua/OH ⁻	4	35	0	65
Pt_m/Fe₃O₄-250	1,4-dioxano	21	88	0	12
	1,4-dioxano/agua	2	49	0	51
	1,4-dioxano/agua/H ⁺	1	40	0	60
	1,4-dioxano/agua/OH ⁻	6	30	0	70
Pt_m/TiO₂-400	1,4-dioxano	16	73	21	6
	1,4-dioxano/agua	10	73	0	27
	1,4-dioxano/agua/H ⁺	69	88	5	7
	1,4-dioxano/agua/OH ⁻	15	83	7	11

Tabla V.1.c.1.- Influencia del disolvente sobre la actividad y selectividad del proceso de hidrogenación catalítica en fase líquida de crotonaldehído. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura indicada. Tiempo de reacción, 8 horas

Los alcoholes se excluyeron como disolventes para el estudio, debido a la posible formación de acetales y hemiacetales de los compuestos carbonílicos ¹⁹. Las variaciones estudiadas en el disolvente han consistido en emplear mezclas 1,4-dioxano/agua, en proporción 1:1, así como añadir a esta mezcla cantidades moderadas de ácido (CH_3COOH , $\text{pH}_{\text{final}} = 3.5$) o de base (KOH , $\text{pH}_{\text{final}} = 13.0$). Los resultados obtenidos en la hidrogenación de crotonaldehído se muestran, agrupados por catalizador, en la Tabla V.1.c.1.

En las Figuras V.1.c.1 hasta la V.1.c.6 se muestran, asimismo, los datos en forma gráfica, para cada catalizador tras 8 horas de reacción.

Pt_m/ZrO₂-180.

La observación más relevante para el catalizador Pt_m/ZrO₂-180 (Figura V.1.c.1), se da cuando empleamos la mezcla dioxano/agua/H⁺ como disolvente, para la que se obtiene una reducción muy considerable de la actividad catalítica y, especialmente, de la selectividad a 2-butenol que cae a cero. Al emplear dioxano/agua la conversión no cambia aunque sí lo hace la selectividad a alcohol insaturado, que aumenta de un 4 a un 6%. Finalmente, los mejores resultados se obtienen para el sistema dioxano/agua/OH⁻ que conlleva un aumento de la conversión hasta el 47% con un nivel de selectividad a 2-butenol del 10%.

Pt_m/ZnO-175.

Para el catalizador Pt_m/ZnO-175 (Figura V.1.c.2) la influencia del disolvente es muy acusada, tanto en lo que respecta a la conversión como a la selectividad hacia alcohol insaturado. La adición de agua al medio de reacción conlleva un aumento de la conversión desde un 1% hasta valores del 11-13% ya sea en medio neutro, acidificado o alcalinizado. De la misma forma, la selectividad a 2-butenol, que ya era elevada para este catalizador en dioxano (75%) aumenta espectacularmente tras la adición de agua, alcanzándose niveles del 92% (medio ácido), 95% (medio básico) y 96% (medio neutro).

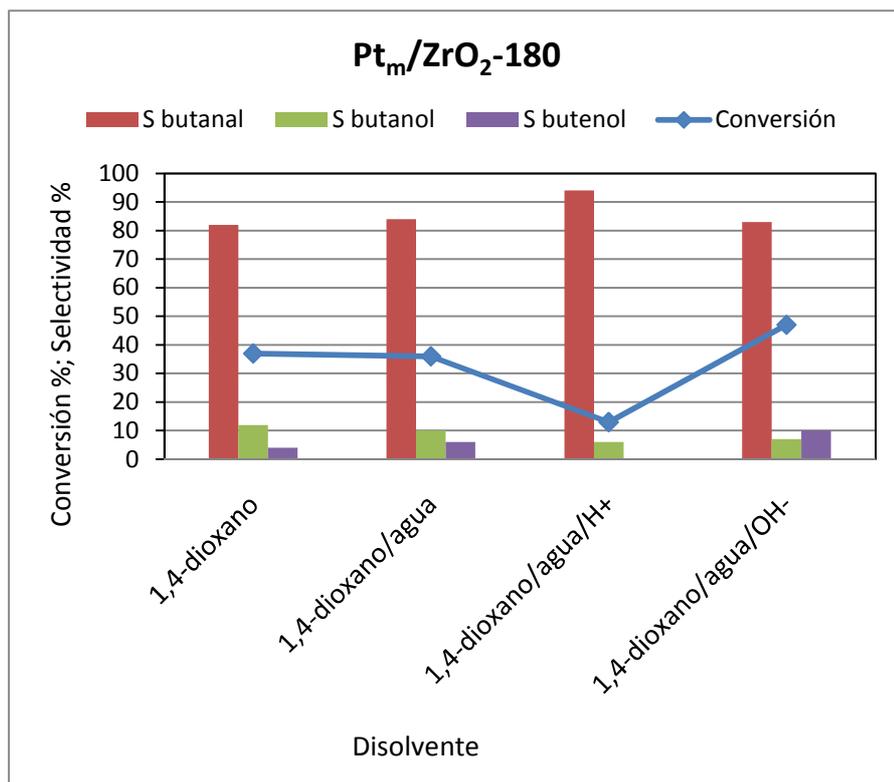


Figura V.1.c.1. Influencia del disolvente en la hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehído. Conversión, selectividad y rendimiento a 2-butenol obtenido para cada uno de los disolventes.

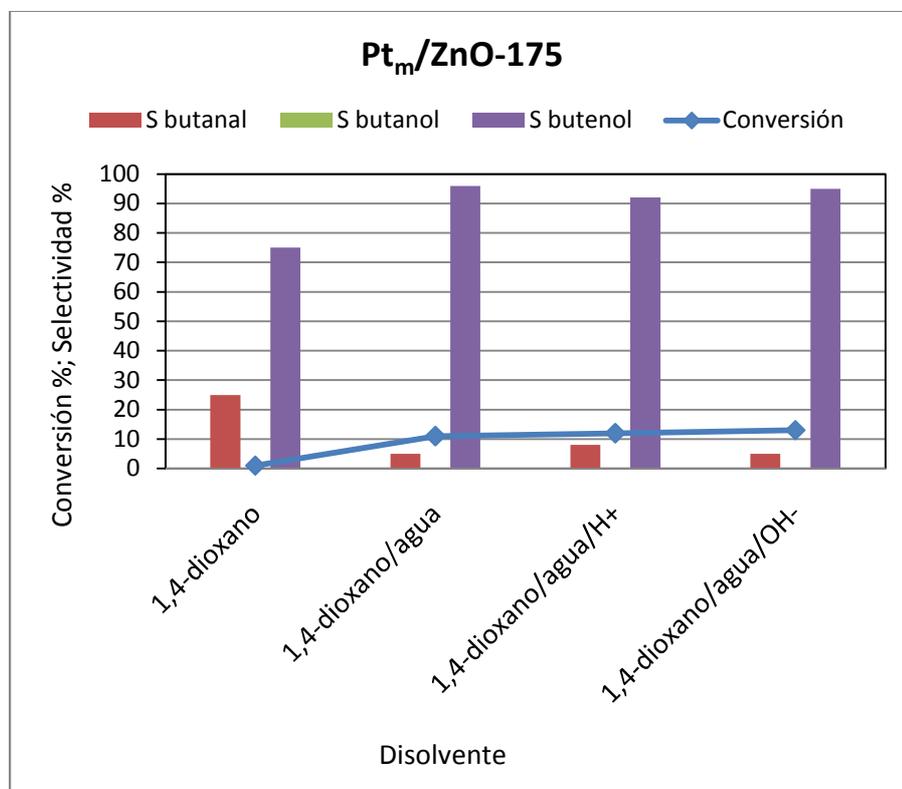


Figura V.1.c.2. Influencia del disolvente en la hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehído. Conversión, selectividad y rendimiento a 2-butenol obtenido para cada uno de los disolventes.

Pt_m/SnO_2 -290.

Para este catalizador, Pt_m/SnO_2 -290 (Figura V.1.c.3), los ensayos en el sistema dioxano/agua proporcionaron conversiones molares similares al dioxano puro, que no pasaron del 1%. Por otro lado, cuando se acidificó y alcalinizó el medio, no se detectó reacción.

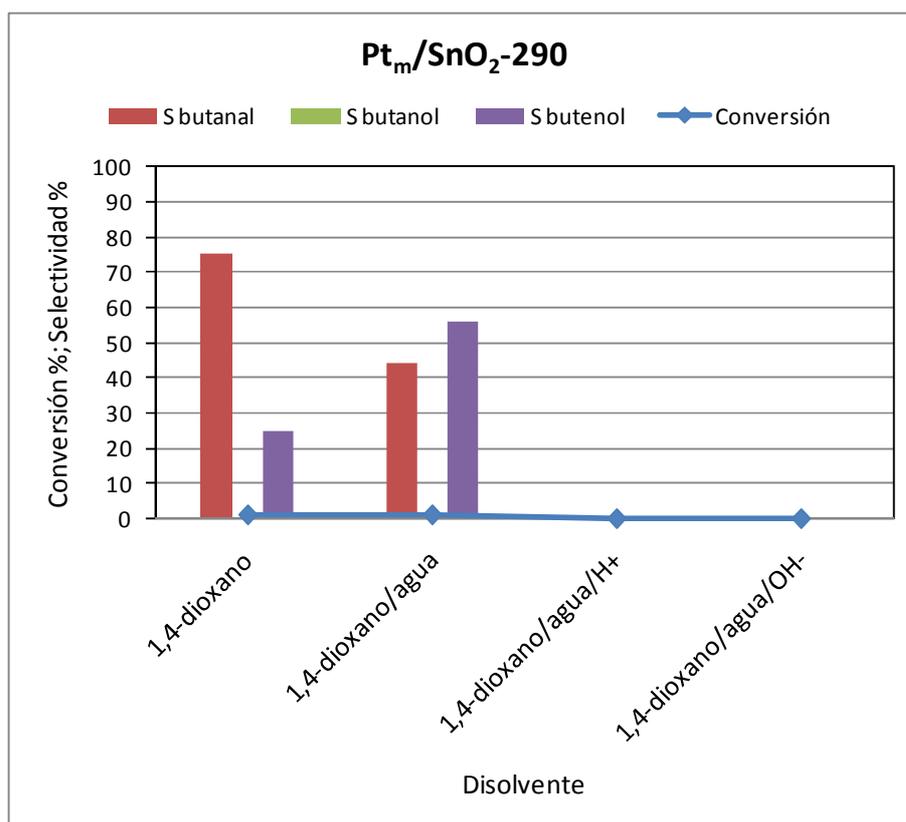


Figura V.1.c.3. Influencia del disolvente en la hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehído. Conversión, selectividad y rendimiento a 2-butenol obtenido para cada uno de los disolventes.

 Pt_m/Fe_2O_3 -130.

Cuando se utiliza el Pt_m/Fe_2O_3 -130 (Figura V.1.c.4), la adición de agua al medio de reacción ha conllevado, un descenso drástico en la conversión molar, pasando del 20% en dioxano al 2-3% con mezclas dioxano/agua. No obstante las selectividades al alcohol insaturado han aumentado con la adición de agua hasta niveles del 81%. Tanto la acidificación, como la alcalinización del medio, no suponen grandes cambios respecto a la conversión, aunque si conlleva una disminución significativa en la selectividad, hasta niveles del 55% cuando se encuentra en medio ácido y del 65% cuando se puso medio básico.

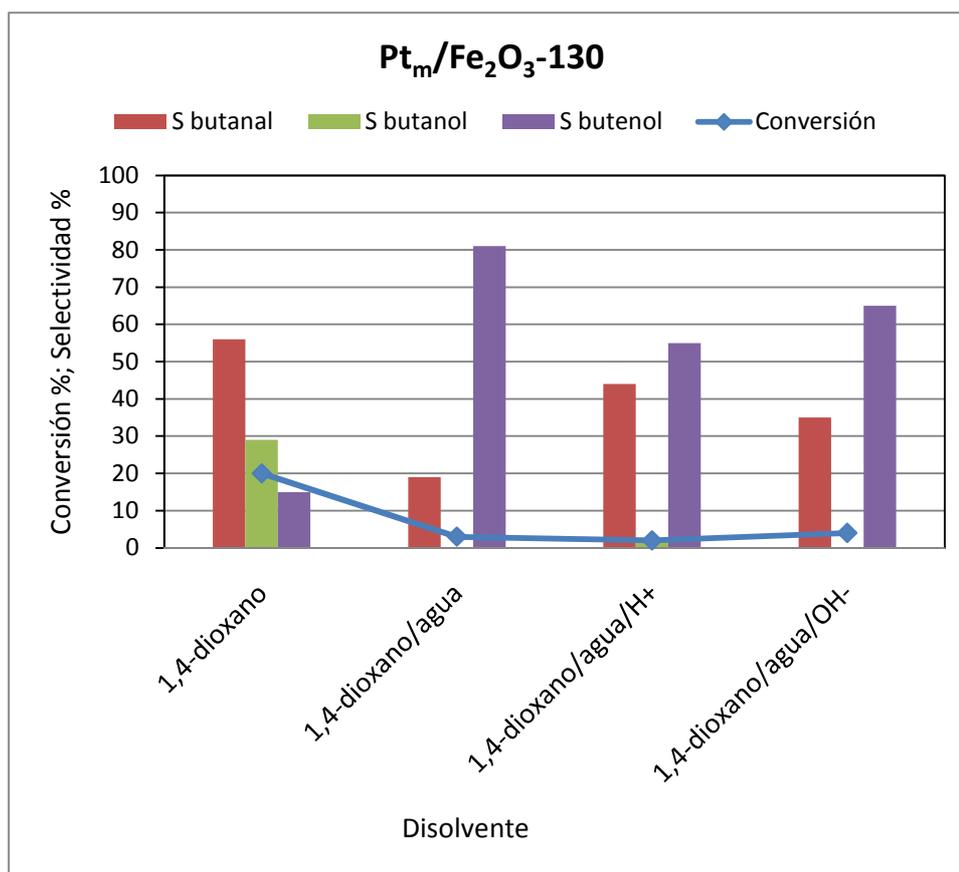


Figura V.1.c.4. Influencia del disolvente en la hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehído. Conversión, selectividad y rendimiento a 2-butenol obtenido para cada uno de los disolventes.

Pt_m/Fe₃O₄-250.

Al igual que ocurre sobre el catalizador anterior, en el Pt_m/Fe₃O₄-250 (Figura V.1.c.5) la conversión baja drásticamente al añadir agua al medio de reacción pasando del 21% en dioxano al 6%, 2% y 1% en dioxano/agua/OH⁻, dioxano/agua y dioxano/agua/H⁺, respectivamente. No obstante, la selectividad a 2-butenol aumenta considerablemente alcanzándose valores del 70% para la mezcla disolvente dioxano/agua/OH⁻.

Pt_m/TiO₂-400.

Sobre Pt_m/TiO₂-400 (Figura V.1.c.6), al pasar del 1,4-dioxano a la mezcla dioxano/agua, se produce una disminución de la conversión pero, al igual que en los casos anteriores, asociada a un aumento de la selectividad a alcohol insaturado hasta al 27%. Por otro lado, es muy notorio el aumento de la conversión obtenida para la mezcla disolvente dioxano/agua/H⁺, que alcanza el 69% tras 8 horas de reacción, aunque con una selectividad a 2-butenol de tan solo el 7%.

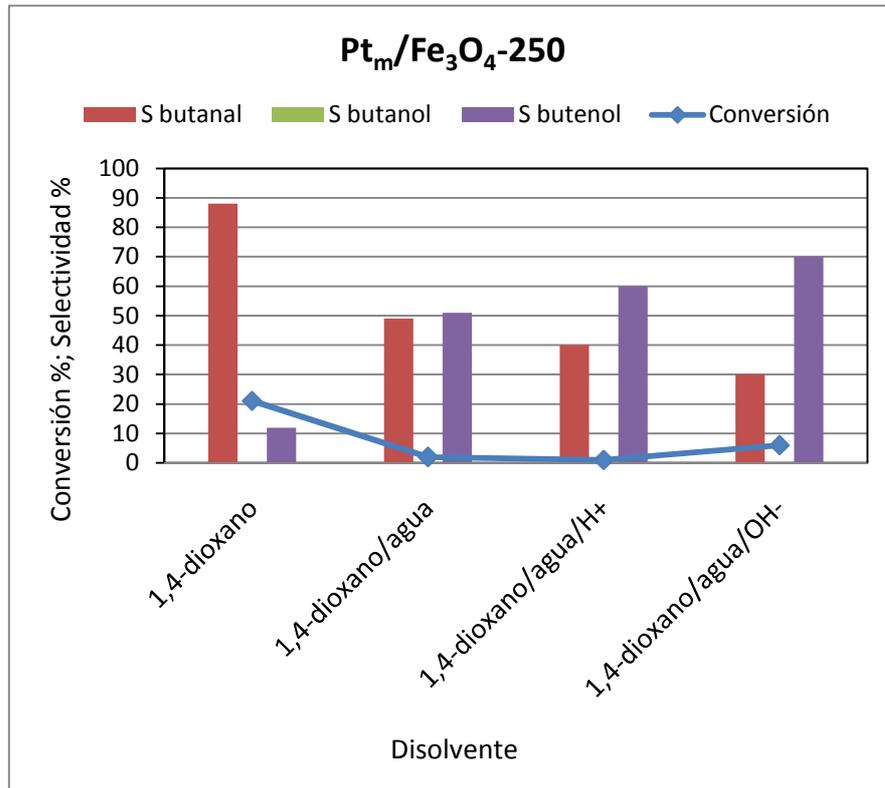


Figura V.1.c.5. Influencia del disolvente en la hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehído. Conversión, selectividad y rendimiento a 2-butenol obtenido para cada uno de los disolventes.

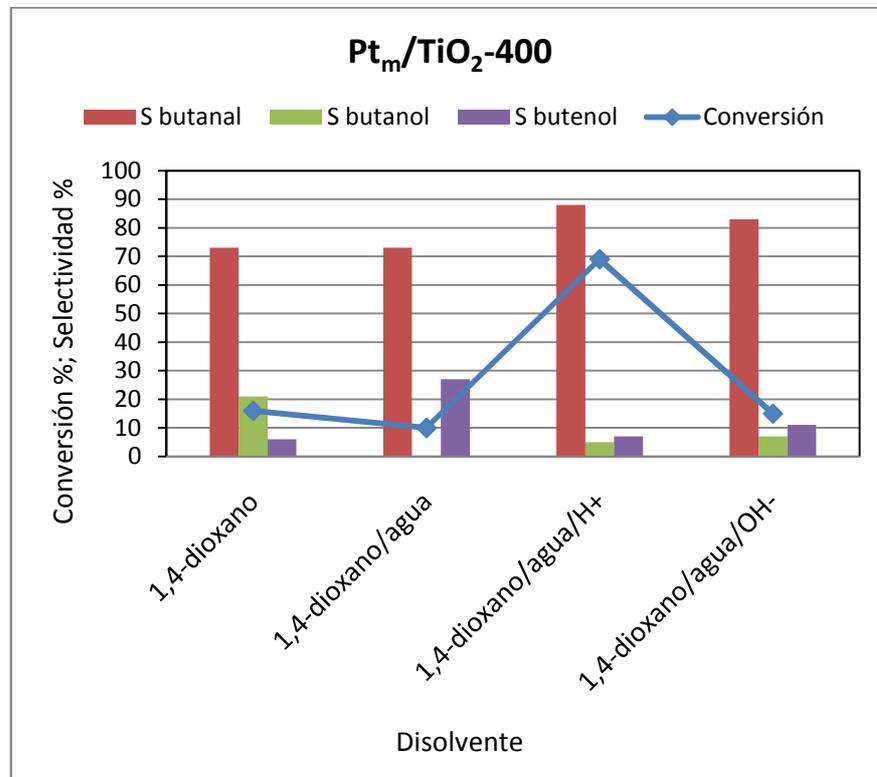


Figura V.1.c.6. Influencia del disolvente en la hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehído. Conversión, selectividad y rendimiento a 2-butenol obtenido para cada uno de los disolventes.

En resumen, desde un punto de vista global, la adición de agua al medio de reacción suele conducir a un aumento del rendimiento a alcohol insaturado, con la excepción de los catalizadores soportados sobre óxidos de hierro, Pt_m/Fe_2O_3-130 y Pt_m/Fe_3O_4-250 . No obstante, para estos catalizadores se produce la disolución del soporte en medio acuoso, lo que podría responder a las bajas conversiones obtenidas en este medio. De una forma más específica, cuando se añade KOH al medio de reacción (Dioxano/Agua/OH⁻) se suelen obtener los mejores rendimientos a 2-butenol, especialmente para los catalizadores Pt_m/ZrO_2-180 y $Pt_m/ZnO-175$. Únicamente se obtienen los mejores rendimientos para la reacción en medio ácido con el catalizador Pt_m/TiO_2-400 .

En cualquier caso, los beneficios obtenidos en el rendimiento a alcohol insaturado tras la incorporación de aditivos (ácido acético y NaOH) al medio de reacción, no compensa los perjuicios medioambientales que esta adición conlleva, con lo que en lo sucesivo, no se añadirá ningún tipo de aditivo al medio de reacción.

V.1.d.- Estudio previo del proceso de reducción del Pt_m/ZnO .

Tras los estudios de influencia de soporte y disolvente, y a la vista de los resultados obtenidos, se concluye que el Pt_m/ZnO es el catalizador que mejor resultado ha proporcionado en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído a 2-butenol, siendo el medio de reacción estudiado más adecuado la mezcla agua/dioxano (relación 1:1 v/v).

Una vez establecidas las anteriores condiciones, se procedió a realizar un estudio exhaustivo de la reacción llevada a cabo empleando Pt_m/ZnO como catalizador, en busca de un aumento del rendimiento a 2-butenol.

En primer lugar, se realizó un estudio de la influencia de la temperatura de reducción, con tres estados de reducción del sólido diferentes, utilizando las mejores condiciones obtenidas en los estudios previos (60 psi de presión inicial de hidrógeno, 30°C de temperatura de reacción y agua-dioxano (1:1 v/v) como disolvente).

Las temperaturas estudiadas fueron 175°C y 400°C, aunque también se ensayó el sólido sin reducción previa ($Pt_m/ZnO-sa$). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.1.d.1. En el caso del el sólido sin reducir, la reacción conduce a un 5,5% de

conversión y un 54% de selectividad hacia el alcohol insaturado; cuando es reducido a 175°C, tanto la selectividad de alcohol insaturado como la actividad aumentan, llegando a un 10.6% de conversión y alcanzando una alta selectividad al producto deseado (95%, 2-butenol), y un TOF de $4.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cuando el sólido se reduce a 400°C, la selectividad se mantiene muy alta (94%, 2-butenol), pero la actividad, y con ello el TOF decrece drásticamente hasta un 4,7% de conversión y un TOF de $2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Catalizador	TOF(10^{-3} s^{-1})	Conversión (%)	2-butenol (%)	Dispersión (%)	dp (nm)	$S_m(\text{m}^2/\text{g})$
Pt_m/ZnO-sa	-	5.5	54	-	-	-
Pt_m/ZnO-175	4.3	10.6	95	56	1.6	101.3
Pt_m/ZnO-400	2.3	4.7	94	50	2.1	85.6

Tabla V.1.d.1. Actividad (% conversión y TOF) y selectividad hacia 2-butenol, así como la dispersión, tamaño medio de partícula (dp) y superficie metálica (S_m) obtenidos por TEM. El cálculo del TOF se realizó a través de la ecuación: $\text{TOF} = (V(\text{mmol}/\text{sgPt})/S(\text{m}^2/\text{gPt})) * 8 * 10^{-20} * N_{AV} * 10^{-3}$.

CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en una mezcla dioxano/agua (1:1), 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura indicada. Tiempo de reacción, 8 horas

Esta variación de actividad en el Pt_m/ZnO cuando se reduce a diferentes temperaturas, puede ser asociada a varios causas, que se detallan a continuación, en base a la caracterización de los catalizadores realizada previamente (sección IV).

1.- *Tamaño de la partícula de platino.* No es el factor que más influye en este caso, debido a que el aumento del tamaño de partícula metálica cuando el sólido se reduce a temperaturas superiores es muy pequeño (Figura IV.8.b.3), como para provocar que la actividad disminuya aproximadamente un 50%.

2.- *Formación de la aleación Pt-Zn.* La formación de esta aleación en nuestros catalizadores reducidos a 400°C, se observa tanto por difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.4) como mediante XPS (Figura IV.9.b.1). En bibliografía ⁸⁶, esta aleación se describe como fundamental para obtener altas selectividades hacia alcohol insaturado, conservando el sólido su actividad. Sin embargo, en nuestro caso, aunque la selectividad sí se mantiene constante cuando se forma la aleación, la actividad decrece. Así pues, si existiera algún beneficio debido a la formación de la aleación, éste

tendría un menor peso sobre la actividad que otros efectos negativos que se producen tras activar el sólido a altas temperaturas.

3.- *Especies ZnO_xCl_y* . Las especies oxiclорadas de cinc son sitios ácidos de Lewis que se forman a causa de los cloruros provenientes del precursor metálico (H_2PtCl_6). Estos sitios facilitarían el anclaje de la molécula de crotonaldehído por el grupo carbonilo, aumentando la actividad catalítica, ya que facilitan la adsorción de la molécula, y la selectividad hacia alcohol insaturado, ya que la molécula se adsorbe por el grupo carbonilo (Figura V.1.d.1).

Puesto que parece probable que la formación de estas especies influya de forma decisiva en el comportamiento catalítico de los sólidos en la reacción, a continuación proponemos un posible mecanismo de actuación por el que las mismas ejercerían esta influencia.

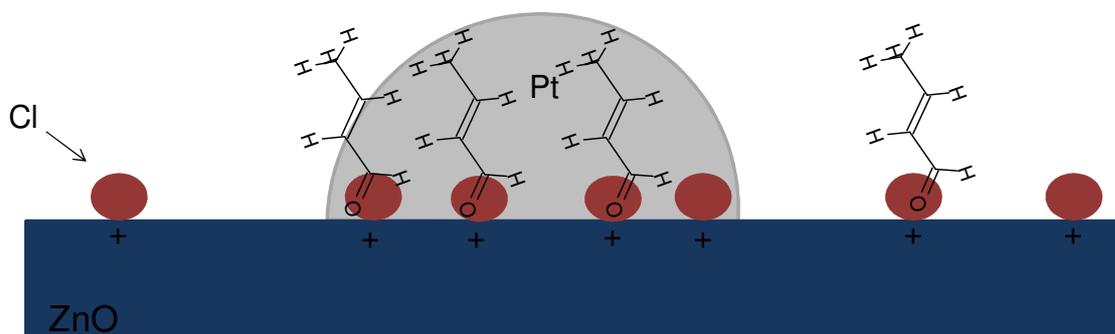
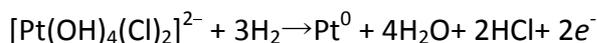


Figura V.1.d.1. Simulación de la actuación de los especies oxiclорadas de cinc sobre el crotonaldehído.

A través de los datos de la Tabla IV.9.b.1, correspondientes al estudio XPS de los catalizadores de Pt_m/ZnO , se puede seguir el movimiento y la situación de los iones cloruro en el sólido. Analizando el proceso de reducción del catalizador, a diferentes temperaturas se observa que:

1) Durante el proceso de reducción del sistema Pt_m/ZnO -sa a Pt_m/ZnO -175, (reducción a 175 °C) la relación Cl/Zn aumenta de 0.125 a 0.133 lo que implica un aumento en el contenido de Cl en el soporte, por tanto de las especies oxiclорadas de cinc. Este aumento es debido a la migración de iones cloruros desde la partícula de platino hacia

el ZnO, debido al desprendimiento de HCl durante la reducción, como se muestra en la siguiente reacción descrita por Consonni y colaboradores ¹:



En cualquier caso, no todos los cloruros pasan al soporte, sino que también parte es eliminado del sistema en forma de HCl, como se comprobó en el seguimiento del proceso de reducción mediante espectrometría de masas ($m/z=36$). En este se vislumbra un pequeño pico de iones cloruro cuando se alcanza la temperatura de 110°C (Figura IV.9.b.2).

2) Durante el proceso de reducción del sólido a 400°C, desde el Pt_m/ZnO-175 a Pt_m/ZnO-400, continúa apreciándose la pérdida paulatina de HCl mediante espectrometría de masas ($m/z=36$). El espectro XPS del cinc proporciona una información interesante al respecto (Figura IV.9.b.1). La proporción de los picos de XPS para las especies oxiclорadas de cinc (BE, 1022.4 eV.) (tabla IV.9.b.1), pasa del 36,7% a 175°C hasta un 31,3% tras la reducción a 400°C lo que parece indicar que las especies clорadas que se pierden durante el proceso de reducción provienen en parte del soporte.

Otro dato de interés, se observa en la relación Pt/Zn obtenida mediante XPS (tabla IV.9.b.1). El sólido reducido a baja temperatura muestra una relación Pt/Zn=0.133, mientras que al reducirlo a 400°C, esta relación baja a 0.053, indicando una posible decoración de la partícula de Pt por parte del soporte.

Globalmente, el estudio realizado mediante XPS muestra que la reducción 400 °C provoca una pérdida de iones cloruro, mayoritariamente del soporte cercano a la partícula de Pt. Esta pérdida estaría causada o relacionada con un proceso de decoración de las partículas de Pt por el soporte, así como con la formación de la aleación PtZn. La destrucción de las especies oxiclорadas de cinc tras la reducción a alta temperatura sería negativa para la reacción, al desaparecer los centros de anclaje de la molécula de crotonaldehído a través del grupo carbonilo, que facilitaban su hidrogenación selectiva a 2-butenol.

Teniendo en cuenta todo lo descrito, se obtuvo un perfil de reacción completo en las mejores condiciones de reacción encontradas, con el catalizador $Pt_m/ZnO-175$ que es el que proporciona el mejor rendimiento a 2-butenol, en la mezcla disolvente Dioxano/Agua. El avance de la reacción con el tiempo se presenta en la Figura V.1.d.2 donde se muestra el perfil de distribución de productos a diferentes tiempos de reacción.

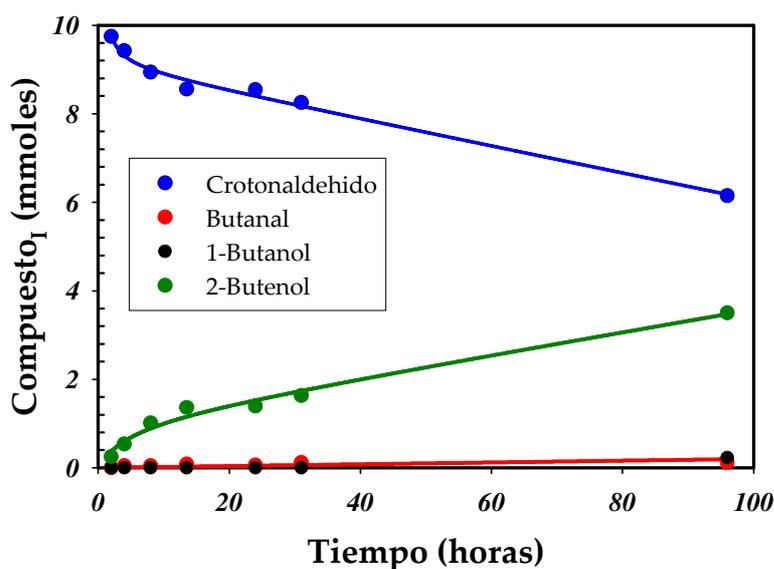


Figura V.1.d.2. Perfil de distribución de productos obtenido para el catalizador Pt_m/ZnO reducido a $175^\circ C$, en condiciones de reacción óptimas. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución 0.5M de crotonaldehído en 1,4-dioxano/agua (1:1), $30^\circ C$ de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt_m/ZnO recién reducido a $175^\circ C$.

El perfil muestra que la conversión aumenta progresivamente con el tiempo no dando el catalizador signos de desactivación y alcanzándose una conversión cercana al 40% tras 96 horas de reacción. En todo momento la selectividad a 2-butenol es muy elevada, situándose entre el 91 y el 96% a lo largo de todo el proceso de reducción selectiva de crotonaldehído. En este sentido se trata de una excelente selectividad a un nivel de conversión muy aceptable, muy difícil de alcanzar con catalizadores de platino en unas condiciones de reacción tan suaves ($30^\circ C$ de temperatura de reacción y 60 psi de presión inicial de hidrógeno).

V.1.e.- Análisis multivariable de las condiciones de reacción.

Es posible que las comparaciones entre los distintos tratamientos de la reacción se vean afectadas de manera sustancial por las condiciones en las que ocurren. Con frecuencia, las interpretaciones claras de los efectos para un factor de tratamiento deben tomar en cuenta los efectos de los otros factores. Para investigar más de un factor a la vez, se ha desarrollado un tipo especial de diseño de tratamientos de tratamientos denominado *diseño factorial*¹⁹⁷.

El diseño factorial consiste en realizar todas las combinaciones posibles de los niveles de varios factores. Los diseños factoriales producen experimentos más eficientes, pues cada observación proporciona información sobre todos los factores, y es factible ver las respuestas de un factor en diferentes niveles de otro factor en el mismo experimento. La respuesta a cualquier factor observado en diferentes condiciones indica si los factores actúan en las unidades experimentales de manera independiente. La interacción entre factores ocurre cuando su actuación no es independiente.

Con respecto a las condiciones de operación, son múltiples las que afectan en gran medida a la actividad y la selectividad del proceso catalizado. En este trabajo se optimiza la temperatura de reacción, la presión inicial de hidrógeno y el medio de reacción, consideradas, a nuestro juicio, las variables experimentales más importantes. El catalizador seleccionado para el estudio ha sido el Pt_m/ZnO, siendo en nuestro caso el que mejor resultado ha demostrado en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído y su temperatura de reducción, queda fijada en 175°C, ya que se ha demostrado que es la temperatura de reducción que conduce a los mejores resultados de conversión y selectividad hacia el alcohol insaturado.

En la construcción de la matriz de diseño experimental y el análisis de los resultados, se ha empleado el paquete estadístico "Statgraphics Plus 5.1". El diseño de la matriz se ha aleatorizado para eliminar posibles errores de influencia en la respuesta por parte de otras covariables no observadas. El diseño factorial se expresa como $\{3^2 \times 4^1\}$, es decir, 2 factores (variables) con 3 niveles y un factor (variable) con 4 niveles, desarrollándose 36 pruebas. La matriz de diseño llevada a cabo se muestra en la Tabla V.1.e.1. El sistema de reacción y todas las operaciones previas a ésta fueron las

mismas que utilizadas anteriormente, mientras que el tiempo de reacción se estableció en 8 horas.

Presión	Disolvente	Temperatura	Conversión	mmol 2-butenol
1	-0.333333	0	4.4	0.37
1	1	1	19.1	1.75
-1	-0.333333	-1	0.94	0.07
0	0.333333	0	8.1	0.74
-1	-1	1	0.62	0.02
1	1	0	14.3	1.28
1	-0.333333	-1	0.77	0.06
0	-0.333333	1	5	0.38
1	-1	1	1.2	0.08
1	-0.333333	1	11.2	0.92
1	0.333333	1	13.26	1.11
0	-0.333333	0	3.7	0.3
-1	1	0	17.2	1.42
0	1	1	18	1.63
0	-0.333333	-1	1.1	0.09
1	1	-1	8.9	0.82
-1	-1	-1	0.4	0.02
-1	0.333333	1	11.8	0.98
1	-1	-1	0.43	0.02
0	1	-1	5.5	0.5
0	0.333333	-1	3.7	0.31
-1	0.333333	0	6.4	0.53
1	0.333333	0	10	0.84
-1	-0.333333	1	5	0.39
-1	-1	0	0.22	0.01
-1	-0.333333	0	1.4	0.11
0	1	0	14.3	1.3
0	-1	1	1.35	0.08
0	0.333333	1	10.25	0.88
0	-1	-1	0.31	0.01
1	0.333333	-1	4.4	0.38
0	-1	0	0.3	0.01
-1	1	1	14.25	1.3
-1	0.333333	-1	3	0.25
-1	1	-1	5.5	0.5
1	-1	0	0.4	0.02
1	-0.333333	0	4.4	0.37
Temperatura	Presión	Disolvente		
-1	20°C	-1	20psi	0%H ₂ O
0	50°C	0	50psi	33%H ₂ O
1	80°C	1	80psi	66%H ₂ O
				100%H ₂ O

Tabla V.1.e.1. Matriz de diseño. Niveles estudiados para cada factor.

El proceso de búsqueda de los niveles óptimos del factor se conoce como optimización. No obstante, antes de comenzar con un proceso de optimización se determinan los factores y las interacciones que afectan de manera importante a la respuesta: es también importante conocer qué factores tienen escaso o ningún efecto, de manera que no se desperdicien ni tiempo, ni otros recursos en experimentos innecesarios.

Como se ha comentado antes, para el diseño factorial se seleccionó el sistema con los mejores resultados en el estudio previo de activación del catalizador, el Pt_m/ZnO-175, y teniendo en cuenta la influencia de 3 factores. Los factores incluidos en el diseño factorial son: *Presión inicial de hidrógeno* (factor A) con tres niveles (20, 50 y 80 psi), *Disolvente* (Factor B) con 4 niveles (0, 33, 66 y 100 % contenido en agua) y *Temperatura de reacción* (Factor C) con tres niveles (20, 50 y 80 °C) (Tabla V.1.e.1). Se ha eliminado la observación n° 13, de valores Presión= 20 psi, Disolvente= 100% H₂O, Temperatura= 50°C, Conversión= 17.2% y mmoles de 2-butenol= 1.42 ya que distorsionaba los resultados.

Los datos obtenidos son evaluados por un *Análisis de Varianza* (test ANOVA) (Tabla V.1.e.2) a un nivel de significación del 1%. En primer lugar, en el estudio de la conversión, tras eliminar los factores e interacciones que no son significativos se obtuvo que el disolvente es el factor más significativo, exhibiendo un efecto positivo, es decir, al aumentar la variable (contenido en agua), aumenta el valor de la respuesta estudiada (conversión molar de crotonaldehído). Después del disolvente, la variable más influyente es la temperatura y por último la presión, que casi no tiene influencia en la reacción, como se puede ver en el valor del parámetro Razón-F (cuanto mayor sea el valor de este parámetro, más peso tiene en la reacción). También se ha de indicar que aparece un factor denominado BC, este factor carece de significado químico, pero es necesario para poder simular un modelo matemático que se ajuste lo más posible a la realidad.

En la Figura V.1.e.1, se muestra gráficamente la significación obtenida por el análisis ANOVA de las distintas variables, a través del *Diagrama de Pareto* (este diagrama mide la influencia de las variables; cuanto mayor sea el tamaño de la barra, mayor influencia tiene sobre la respuesta estudiada). Todas las barras que superen la línea azul que

cruza verticalmente a la gráfica tienen un valor estadísticamente significativo. En este caso, como hemos eliminado con anterioridad todos los factores que no son significativos, todas las barras sobrepasan la línea azul.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Presión	31.1416	1	31.1416	17.69	0.0002
B:Disolvente	658.108	1	658.108	373.73	0.0000
C:Temperatura	241.174	1	241.174	136.96	0.0000
BC	73.7587	1	73.7587	41.89	0.0000
Error total	52.8271	30	1.7609		
Total (corr.)	1072.83	34			

Tabla V.1.e.2. Test ANOVA para la conversión. Siendo Gl los grados de libertad, Razón-F el valor que marca el peso del factor dentro de la respuesta y Valor-P un parámetro que indica si su valor numérico es estadísticamente significativo.

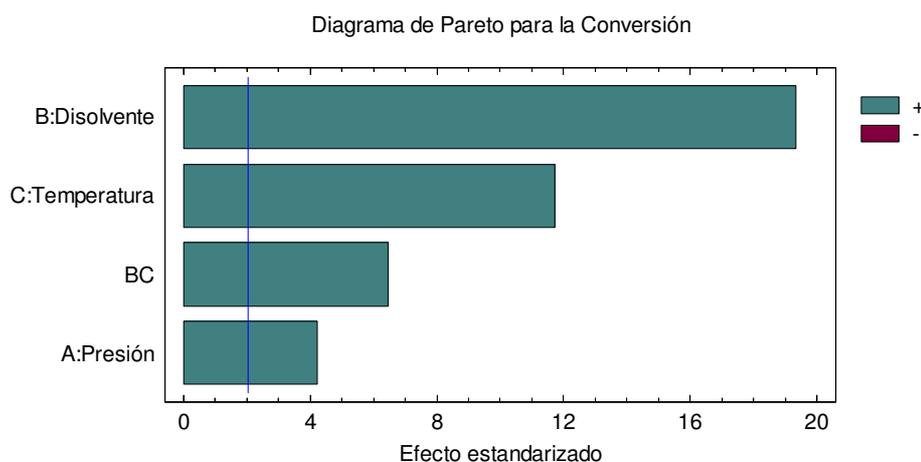


Figura V.1.e.1. Diagrama de Pareto para la conversión molar de crotonaldehído.

A través de una simulación obtenida con la respuesta instrumental en función de todos los factores, podemos analizar el avance de la reacción. Las gráficas resultantes (en forma de superficies de respuesta) se muestran en la Figura V.1.e.2.

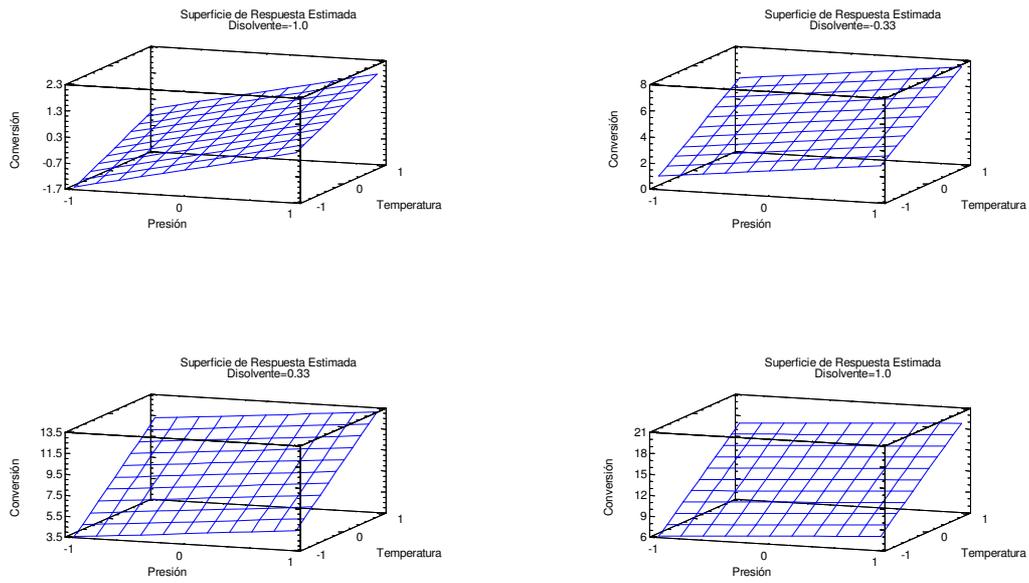
En las superficies de respuesta obtenidas para diferentes valores del disolvente (presión vs temperatura), podemos observar un dato de interés. Al tiempo que aumenta la proporción de agua en el medio de reacción, la pendiente que produce la presión de hidrógeno va disminuyendo, lo que indicaría que conforme más proporción

de agua existe en el medio, menor influencia tiene la presión inicial de hidrógeno en el sistema. Esto puede ser debido a un aumento de la solubilidad del hidrógeno en medio acuoso, por lo que se necesitará una menor presión para alcanzar la misma concentración de hidrógeno en la fase líquida.

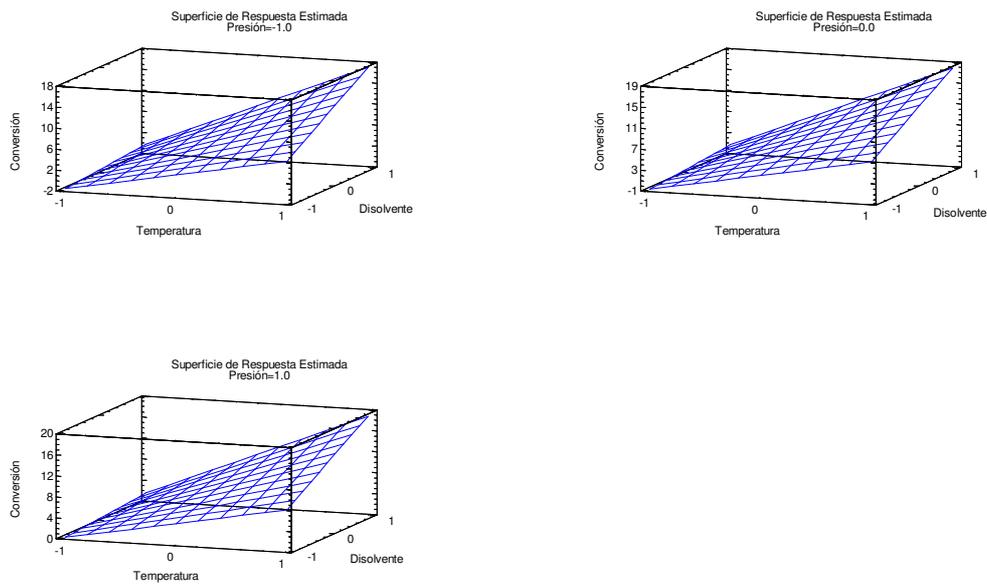
Al contrario ocurre con la temperatura, a mayor proporción de agua en el medio de reacción, la temperatura va ganando mayor relevancia en la reacción. Dicho de otra forma, un aumento de la temperatura de reacción es más efectivo (determinante) cuando la reacción transcurre en agua pura que cuando transcurre en 1,4-dioxano. Esta observación podría estar relacionada con una posible interacción entre el agua y el crotonaldehído que sería más intensa al aumentar la temperatura.

Con respecto a la superficies de respuesta donde se representa temperatura frente a disolvente para diferentes valores de presión, el dato observable más relevante es la mayor pendiente (influencia) que presenta el perfil del disolvente con respecto a la temperatura para todos los valores de presión y que ya fue adelantado al presentar el diagrama de Pareto, donde se observa claramente que el disolvente tiene mayor influencia en la reacción que la temperatura.

En conclusión, podemos afirmar que, en general y como era de esperar, existe un aumento de la conversión conforme se van endureciendo las condiciones experimentales de temperatura y presión inicial de hidrógeno. Por otro lado, la presencia de 100% agua en el medio de reacción conduce asimismo a una mejora de la conversión. Así, los mejores resultados respecto a la conversión molar de crotonaldehído predichas por el modelo (Conversión=19.7) se dan cuando la reacción tiene lugar en 100% agua como medio de reacción (disolvente=1), 80 psi de presión inicial de hidrógeno (presión=1) y 80°C de temperatura de reacción (temperatura=1).



(a) Presión vs. Temperatura para diferentes valores de disolvente



(b) Temperatura vs. Disolvente para diferentes valores de presión.

Figura V.1.e.2. Superficies de respuesta para la conversión molar de crotonaldehído.

La Figura V.1.e.3 compara los valores experimentales (observados) frente a los valores pronosticados por el modelo propuesto. La proximidad de las observaciones a la línea diagonal indica la idoneidad del modelo desarrollado.

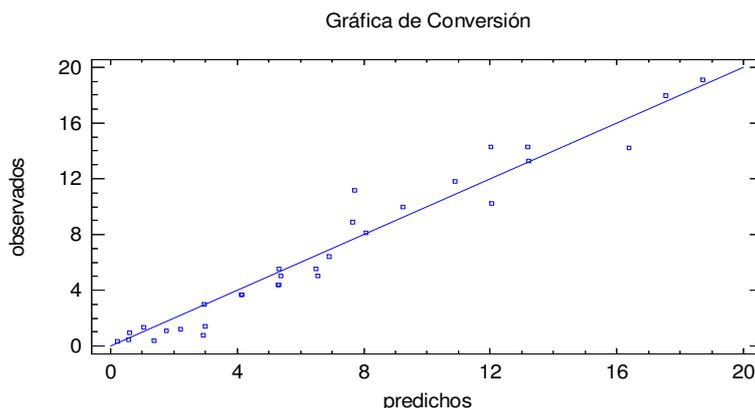


Figura V.1.e.3. Gráfica de valores observados frente a estimados por el modelo propuesto. R^2 (ajustada por g.l.) = 95.043%

Para comprobar que ninguna variable no observada haya influido en el proceso, se analizan los residuos con respecto al número de reacción. En la Figura V.1.e.4 se muestra este tipo de análisis, y como se puede observar los residuos se encuentran al azar, tanto por encima como por debajo de la línea, sin seguir ningún tipo de patrón, lo que indica que no existe ninguna variable ajena al estudio que haya influido en los resultados obtenidos.

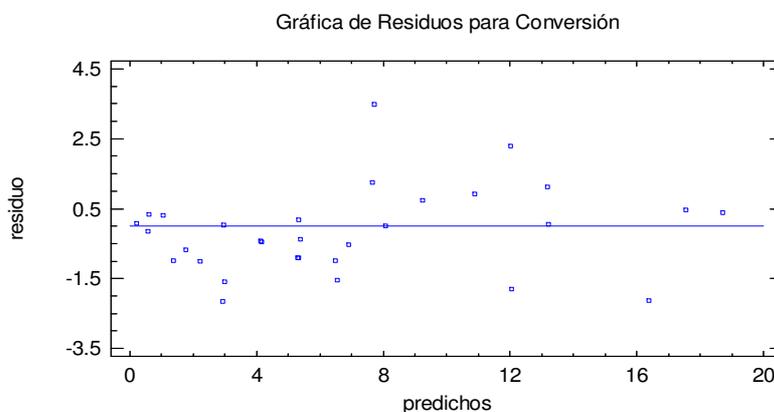


Figura V.1.e.4. Residuos frente a número de reacción.

Un tratamiento similar se ha realizado analizando el rendimiento a 2-butenol (mmoles de 2-butenol producidos). Tras eliminar del modelo los factores e interacciones que no son significativos al nivel de significación del 1%, los factores significativos son, al igual que en la conversión, el disolvente seguido de temperatura y presión, como se observa al aplicar el test ANOVA (Tabla V.1.e.3). En la Figura V.1.e.5, se muestra, gráficamente, la significación obtenida de las distintas variables por el análisis ANOVA, a través del correspondiente diagrama de Pareto.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Presión	0.238219	1	0.238219	19.65	0.0001
B:Disolvente	5.65399	1	5.65399	466.41	0.0000
C:Temperatura	1.755	1	1.755	144.78	0.0000
BB	0.0742375	1	0.0742375	6.12	0.0194
BC	0.638021	1	0.638021	52.63	0.0000
Error total	0.351545	29	0.0121222		
Total (corr.)	8.80844	34			

Tabla V.1.e.3. Tabla ANOVA para los mmoles de 2-butenol. Siendo GI los grados de libertad, Razón-F el valor que marca el peso del factor dentro de la respuesta y Valor-P un parámetro que indica si su valor numérico es estadísticamente significativo.

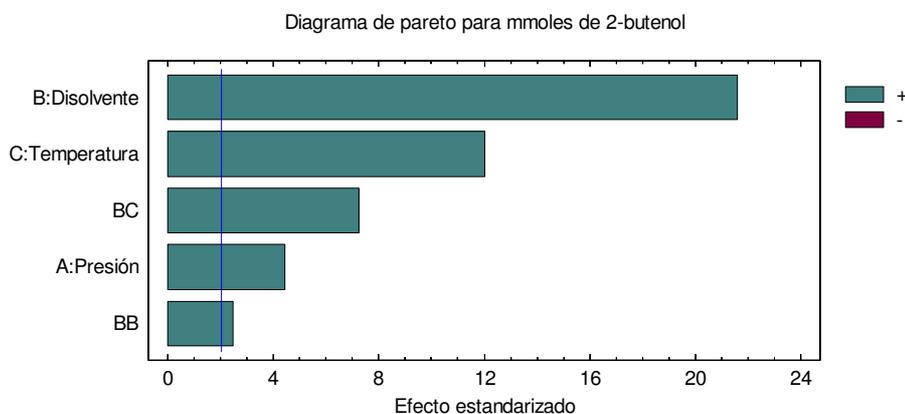


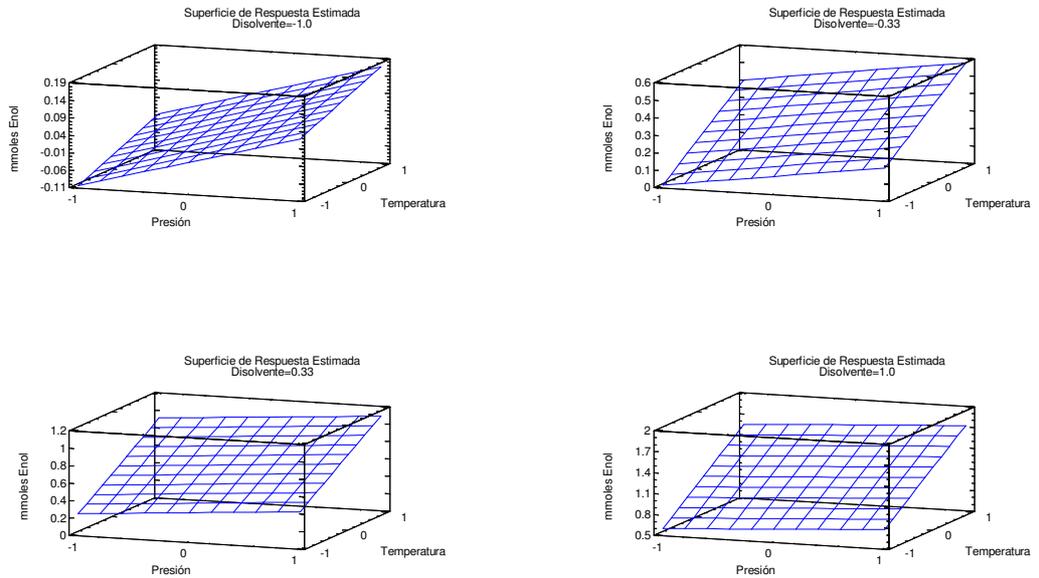
Figura V.1.e.5. Diagrama de Pareto para la producción de mmoles de butenol.

A través de la simulación obtenida con la respuesta instrumental en función de todos los factores, podemos analizar el rendimiento de la reacción a 2-butenol. Las gráficas resultantes (superficies de respuestas) se muestran en la Figura V.1.e.6.

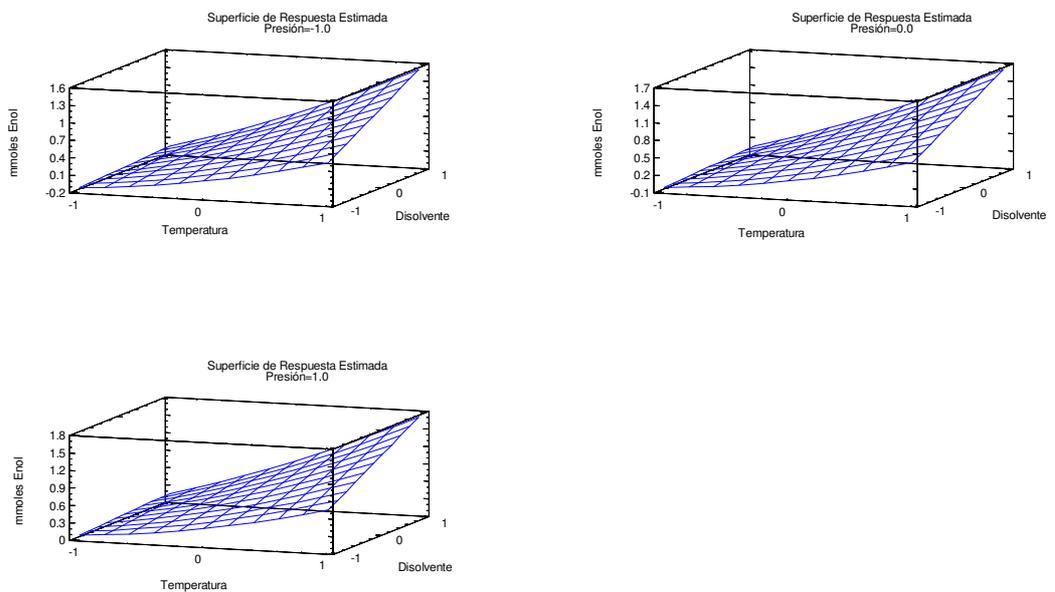
Como el diagrama de Pareto predijo, el disolvente vuelve a ser el factor más determinante. Las superficies de respuestas *temperatura vs disolvente* para distintos valores de presión inicial de hidrógeno (Figura V.1.e.6b), indican que el disolvente es el parámetro que tiene una mayor influencia (pendiente de la curva) en la producción de 2-butenol.

Las curvas de *presión vs temperatura* para distintos valores de disolvente (Figura V.1.e.6.a) indican que la influencia de la presión inicial de hidrógeno sobre la producción de alcohol insaturado es mayor cuando tenemos dioxano puro como disolvente. Por otro lado, a medida que se adiciona agua al medio de reacción, la

influencia de la presión inicial de hidrógeno disminuye, llegando a ser casi insignificante cuando el medio de reacción es agua pura. De nuevo podemos asociar este efecto a la mayor solubilidad del hidrógeno en agua, respecto al valor en dioxano, como hemos argumentado para el estudio de la conversión.



(a) Presión vs. Temperatura para diferentes valores de disolvente.



(b) Temperatura vs. Disolvente para diferentes valores de presión.

Figura V.1.e.6. Superficies de respuesta para producción de mmoles de 2-butenol

El punto óptimo, obtenido mediante el modelo generado, se encuentra cuando se tiene 100% agua (disolvente=1) como medio de reacción, 80 psi presión inicial de hidrógeno (presión=1) y 80°C de temperatura de reacción (temperatura=1). En este punto se alcanza una producción de 2-butenol de 1.78 mmoles.

La Figura V.1.e.7 compara los valores experimentales (observados) frente a los valores pronosticados por el modelo propuesto. La proximidad de las observaciones a la línea indica la idoneidad del modelo.

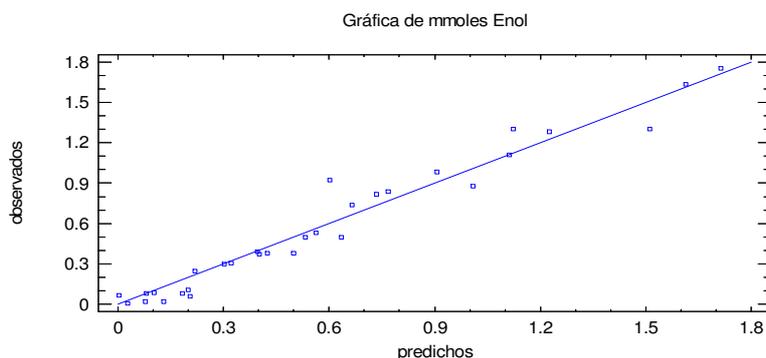


Figura V.1.e.7. Grafica de valores observados frente a estimados por el modelo propuesto. R^2 (ajustada por g.l.) = 95.307%

Al igual que con la conversión, también se representaron los valores de los residuos frente a su número de reacción para los mmoles de 2-butenol obtenidos (Figura V.1.e.8), para asegurarnos de que ninguna variable no observada influyese en el estudio. Como se puede observar, los residuos se encuentran tanto por encima como por debajo de la línea, sin llegar a seguir un patrón. Así pues, y del mismo modo que con la conversión, ninguna variable fuera del estudio ha influido en el análisis.

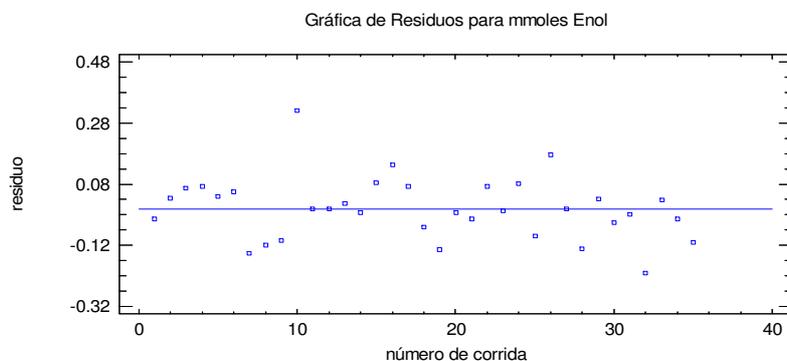


Figura V.1.e.8. Residuos frente a número de reacción.

El estudio multivariable realizado concluye que el factor más influyente, tanto en actividad como en producción de 2-butenol es el disolvente, consiguiéndose los mejores resultados cuando tenemos como disolvente agua pura. Para intentar profundizar en las razones de su influencia, se ha realizado un estudio de la interacción entre el disolvente y el reactivo, (2-butenal) mediante FT-Raman. Para ello, se prepararon mezclas del 0%, 30%, 50% y 70% y 100% v/v de agua en dioxano, todas ellas 0,5 M en crotonaldehído.

Para estas disoluciones se obtuvo el espectro raman (FT-Raman), con un equipo Perkin Elmer System 2000 NIR FT-Raman equipado con un laser Nd:YAG como fuente de radiación. La potencia de láser fue de 500 mW acumulando 64 scans a una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros fueron recogidos y se acotaron a la zona de interés, entre 1600 y 1750 cm^{-1} , debido a que ahí se encuentran las bandas correspondientes a los enlaces C=C y C=O, como puede verse en la Figura V.1.e.9.

Las bandas correspondientes al intervalo de 1640 - 1645 cm^{-1} son producto del enlace C=C, y como puede observarse, la posición no se ve afectada por el medio que le rodea.

No obstante, donde si existen grandes cambios, que resultan muy interesantes desde el punto de visto de la reacción, es en la zona de 1675 - 1695 cm^{-1} , donde se encuentra la banda correspondiente al enlace C=O. Cuando analizamos el crotonaldehído solo, la banda aparece a 1685 cm^{-1} mientras que en disolución 0.5 M en dioxano puro, la banda se ve desplazada 10 cm^{-1} , trasladando el máximo hasta 1695 cm^{-1} indicándonos un fortalecimiento del enlace carbonílico. Lo contrario ocurre al añadir cantidades crecientes de agua en la disolución. Conforme va aumentado el porcentaje de agua en la disolución, la banda se va desplazando hacia menores números de onda. Así pues, en las disoluciones con 30%, 50%, 70% y 100 % de agua, el máximo se ve desplazado hasta 1688 , 1681 , 1679 y 1676 cm^{-1} respectivamente. Este desplazamiento nos indica que existe una interacción entre substrato y disolvente, consiguiendo el agua un debilitamiento del enlace C=O, y por ello una menor energía del enlace y una más fácil hidrogenación de éste. A mayor proporción de agua en el disolvente, más intenso es el efecto observado, concordando estos resultados con los obtenidos en el estudio multivariable anterior (superficies de respuesta, Figuras V.1.e.2 y V.1.e.6) donde se

observó que un aumento en la proporción de agua en el medio de reacción conlleva un aumento en la producción de 2-butenol. Este debilitamiento del enlace C=O estaría relacionado con la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo carbonilo del crotonaldehído y el agua, como se encuentra descrito en bibliografía¹⁹⁸.

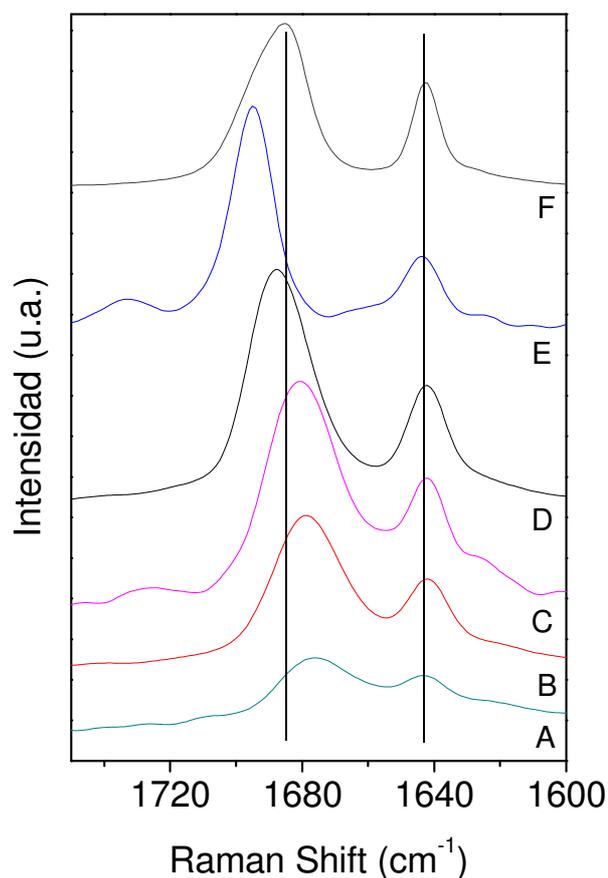


Figura V.1.e.9. Espectros FT-Raman de disoluciones de crotonaldehído 0.5 M en mezclas 0% (E), 30% (D), 50% (C), 70% (B) y 100%(A) v/v de agua en dioxano. El espectro F es del crotonaldehído puro.

V.1.f.- Reutilización del Pt_m/ZnO en condiciones óptimas de reacción.

Los ensayos de reutilización del catalizador se realizaron en las condiciones más favorables para la producción de 2-butenol, obtenidas del análisis multivariable (80 °C, 80 psi y 100% H₂O). Se realizaron varias reacciones para cada nivel de reutilización, conservando los sólidos separados de cada una de ellas hasta que el análisis cromatográfico confirmaba que la reacción era concordante con todas las demás y no había ocurrido alguna anomalía. Si en la reacción los datos obtenidos no eran concordantes con los demás, el sólido de esta reacción era desechado y no se utilizaba para el siguiente paso, pero si todos los datos eran concordantes, los sólidos de este

nivel se mezclaban y se utilizaba para las reacciones del siguiente nivel de reutilización. Los datos mostrados en cada nivel son el resultado de la media aritmética de todas las reacciones realizadas en ese nivel, expresados en % sobre el resultado del catalizador fresco.

Después de cada reacción, el sólido recuperado fue filtrado y lavado con agua una primera vez, y una segunda vez lavado con diclorometano. Luego, el sólido recuperado de los lavados fue secado en una mufla a 110 °C durante 10 horas. Antes del uso posterior, el catalizador es reducido en las mismas condiciones descritas.

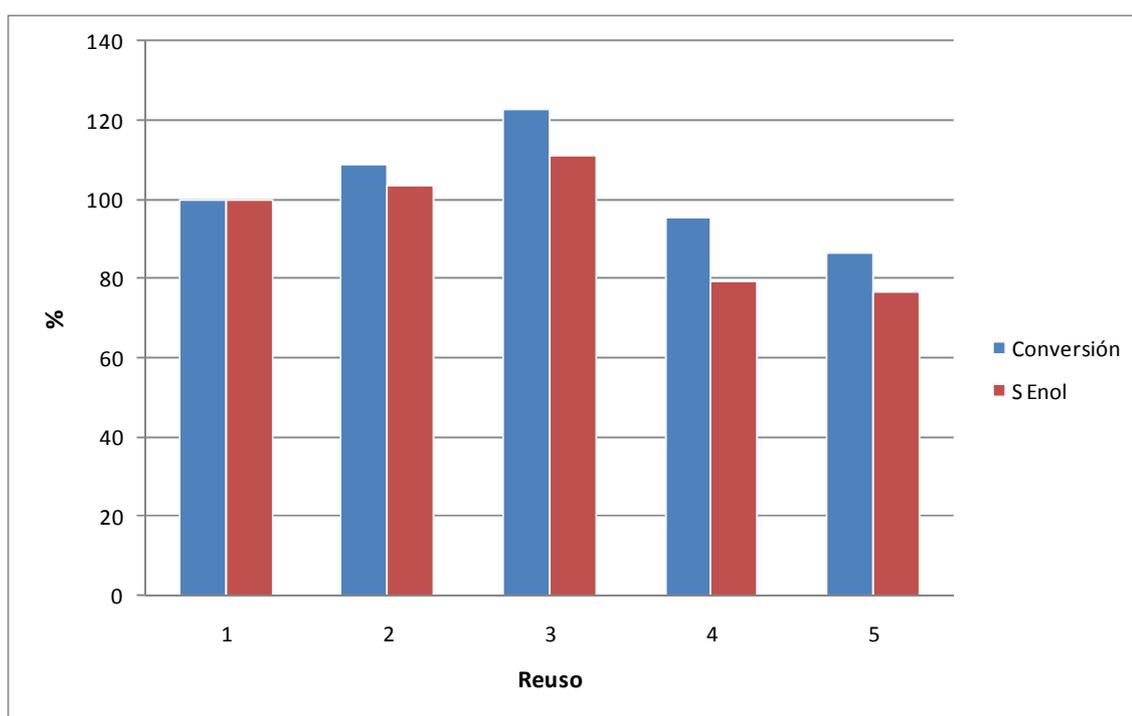


Figura V.1.f.1 Conversión y selectividad hacia 2-butenol correspondiente al $Pt_m/ZnO-175$ en la hidrogenación del crotonaldehído tras 1, 2, 3, 4 y 5 usos. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución (100% agua) 0.5M de crotonaldehído, 80°C de temperatura de reacción, 80 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a 175°C.

A los resultados de conversión y selectividad a 2-butenol del ensayo con el catalizador fresco (primer uso) se les asigna un valor del 100%. En el segundo uso, tanto la conversión como la selectividad hacia el producto deseado aumentan un 9 y un 3% respectivamente con respecto al primero, mientras que en el tercer uso el aumento con respecto al primero es del 22% respecto a la conversión y del 11% de la selectividad. A partir de este uso, en el siguiente nivel de utilización tanto la selectividad como la conversión decaen, hasta un 95% la conversión y un 86% la

selectividad. En el último paso de reutilización, continúa la tendencia decreciente, bajando hasta un 86% la conversión y un 76% la selectividad con respecto al primer uso (Figura V.1.f.1).

Se analizaron mediante ICP-MS las disoluciones resultantes, posteriores al filtrado del catalizador de las reacciones de hidrogenación de crotonaldehído tras cada uso, en busca de Pt en disolución (procedente de procesos de lixiviado), mostrándose los datos obtenidos en la tabla V.1.f.1. En ninguno de los casos se observa lixiviación importante por parte del platino hacia la disolución, siendo el peor de los casos la primera utilización del catalizador, donde se detectan 0,0056 mg de platino en la disolución (un 0,11 % del total). La suma de los 5 análisis realizados de las disoluciones por ICP-MS, uno para cada uso consecutivo del catalizador, dio como resultado que 0,01012 mg de platino se habían lixiviado a la disolución, lo que supone una pérdida del 0,2024 % del platino total tras 5 usos del sólido. Se trata de una cantidad insignificante, por lo que se puede asegurar que la pérdida de platino por lixiviación durante la reacción es casi nula.

Numero de uso	1	2	3	4	5	Total
mg de Pt detectados	0,00560	0,00062	0,00132	0,00036	0,00222	0,01012

Tabla V.1.f.1. Platino (mg) detectado en la disolución de reacción tras el filtrado de ésta, mediante ICP-MS

Una vez comprobado que no existe pérdida de Pt por lixiviación durante las reacciones, se procedió a profundizar en la interpretación sobre el comportamiento catalítico del catalizador en el proceso de reutilización, mediante las técnicas de HAADF y XPS.

Mediante HAADF se observa un crecimiento del tamaño medio de la partícula de platino en el primer uso, manteniéndose prácticamente constante tras las reutilizaciones, como puede observarse en la Figura V.1.f.2 y V.1.f.3. Como consecuencia, quedaría descartado un aumento del diámetro de partícula de platino como posible explicación del comportamiento del catalizador a lo largo de las reutilizaciones.

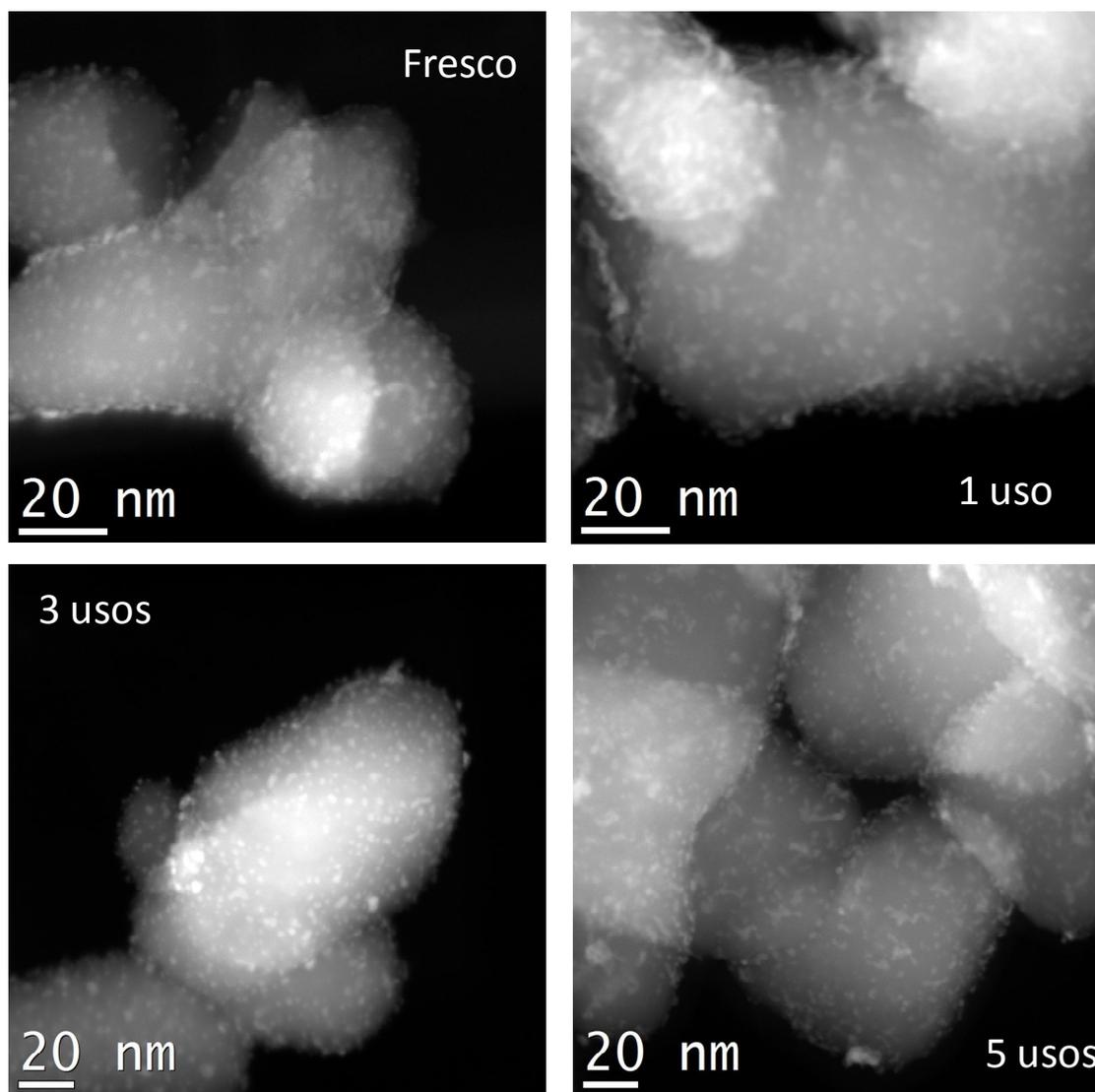


Figura V.1.f.2. Microfotografías obtenidas mediante la técnica HAADF del $Pt_m/ZnO-175$ tras varios usos.

Mediante XPS, se puede observar cómo la proporción de las especies oxiclорadas de cinc va variando conforme se va reutilizando el catalizador (Figura V.1.f.4). Por otro lado, el perfil XPS correspondiente al Pt se muestra prácticamente invariable a lo largo de las reutilizaciones (Figura V.1.f.5), por lo que quizás esta variación de las especies ZnO_xCl_y pueda explicar el cambio en el comportamiento catalítico en las diferentes reutilizaciones.

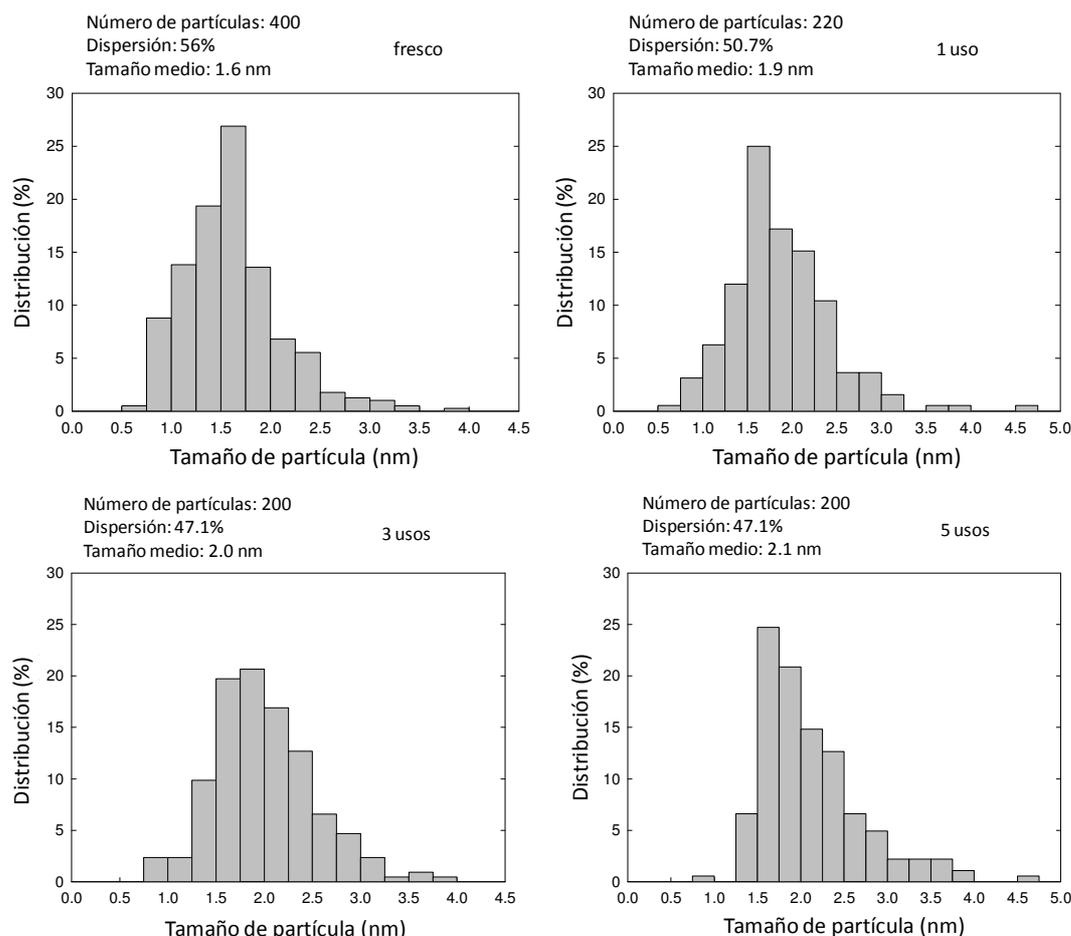


Figura V.1.f.3. Histograma para el tamaño de partícula de los diferentes usos del $Pt_m/ZnO-175$.

En la Figura V.1.f.4 se muestran los espectros del Zn ($2p_{3/2}$) correspondientes al catalizador tras 0, 1, 2, 3, 4 y 5 usos. De igual manera se recogieron los espectros XPS para el Pt (4f) (Figura V.1.f.5). Debajo de cada espectro se encuentran los datos de las componentes obtenidas tanto para el Pt (4f) como para el Zn ($2p_{3/2}$).

Comenzando con el análisis del Zn ($2p_{3/2}$), observamos que el primer pico y mayoritario en todos los casos, está situado a 1021.6 eV, correspondiente al ZnO (soporte), y el segundo atribuido a las especies oxiclорadas de cinc formadas durante el proceso de síntesis del catalizador, se sitúa a 1022.4 eV. Como puede observarse, la intensidad del pico correspondiente a las especies oxiclорadas de cinc, va disminuyendo tras las sucesivas reutilizaciones del sólido en la reacción, al tiempo que sufre un leve desplazamiento hacia mayores "binding energies" pasando de un valor inicial de 1022.4 hasta 1023.4 eV. Una hipótesis sobre este desplazamiento, podría ser el hecho de que en los primeros espectros tenemos contribución de especies oxiclорadas

cercanas a la partícula de platino y también de las que no se encuentran tan cercanas a ésta. Conforme el catalizador se va utilizando en reacciones sucesivas, sólo van quedando las especies cercanas a la partícula metálica, y por ello este desplazamiento queda estabilizado a partir del 3 uso. Las especies oxiclорadas de cinc van desapareciendo del catalizador con cada uso debido a la lixiviación de los cloruros hacia la disolución, independientemente de la situación de éstos (ya se encuentren cercanos a la partícula de platino o lejos de ésta, en el soporte).

Una posible explicación para que únicamente vayan quedando en la superficie las especies clорadas cercanas al platino, estaría basada en los resultados obtenidos en el seguimiento del proceso de reducción mediante espectrometría de masas (Figura IV.9.b.2), junto con los resultados de XPS (Figuras IV.9.b.1, V.1.f.4 y V.1.f.5).

En la Figura IV.9.b.1 se encuentra el espectro XPS para el Cl (2p). Se pueden distinguir dos tipos de cloro, unos unidos al soporte (199.7 eV) que son los cloruros que forman parte de las especies oxiclорadas de cinc, y otro tipo, cuyo máximo se sitúa en 198.2 eV, y que se debe a los cloruros que están formando parte de la partícula de platino. Con cada uso, las especies oxiclорadas de cinc se van perdiendo (Figura V.1.f.4), ya sea por lixiviación o en el proceso de reducción previo a la reacción, quedando únicamente las especies cercanas al platino. Debido a que las partículas metálicas actúan como “fuente de cloruros”, cada reducción libera parte de los cloruros que se encuentran en la partícula de platino que pasan hacia el soporte, fijándose en las inmediaciones de ésta y generando nuevas especies oxiclорadas de cinc. Por ello, con cada uso, solamente van quedando las especies cercanas a la partícula de Pt. Las especies oxiclорadas de cinc que se encuentran en el soporte, más o menos lejanas de la partícula metálica, se van perdiendo sin llegar a regenerarse. Así pues, las especies oxiclорadas de cinc cercanas al platino, no disminuirán hasta que prácticamente todo el cloruro sea eliminado de las partículas de platino.

El estudio XPS del Pt (4f) se muestra en la Figura V.1.f.5. Las especies de platino no cambian durante el proceso de reutilización del catalizador. En todos los espectros, nos encontramos con Pt^{2+} sobre 72 eV y Pt^0 (70.9 eV), a excepción del catalizador en el 4 y 5 uso, donde el Pt^0 se desplaza -0.2 eV (70.7 eV), quizás debido a la menor carga de cloruros que va quedando en la partícula metálica tras las reutilizaciones.

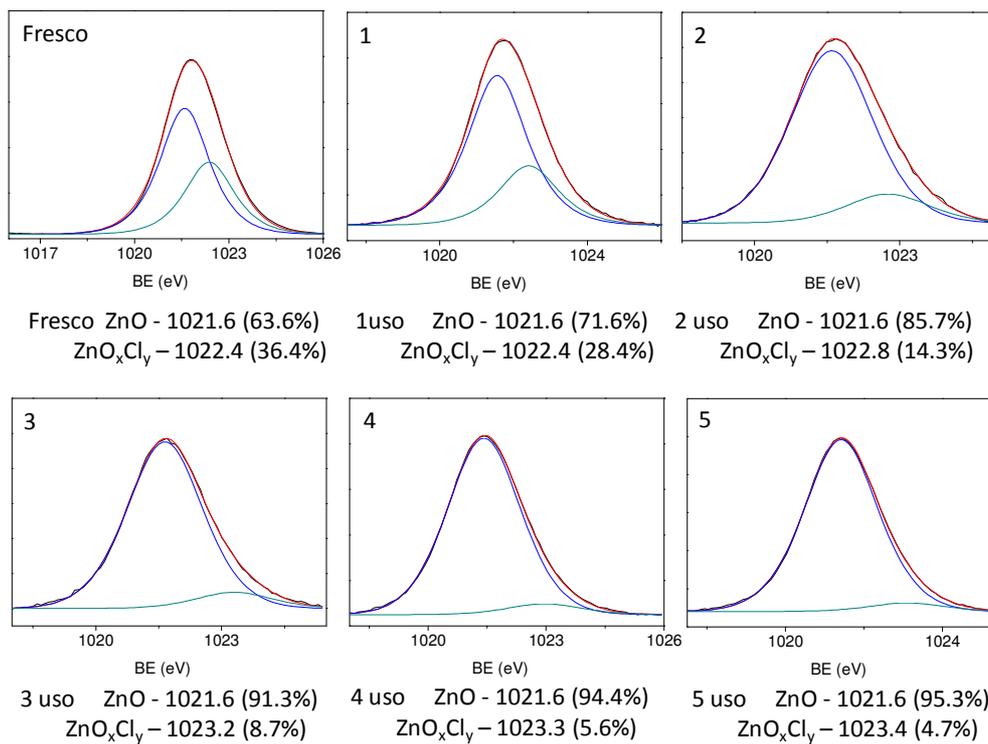


Figura V.1.f.4. Espectros XPS y datos del Zn ($2p_{3/2}$) para el $Pt_m/ZnO-175$ tras sucesivas reacciones (0, 1, 2, 3, 4 y 5).

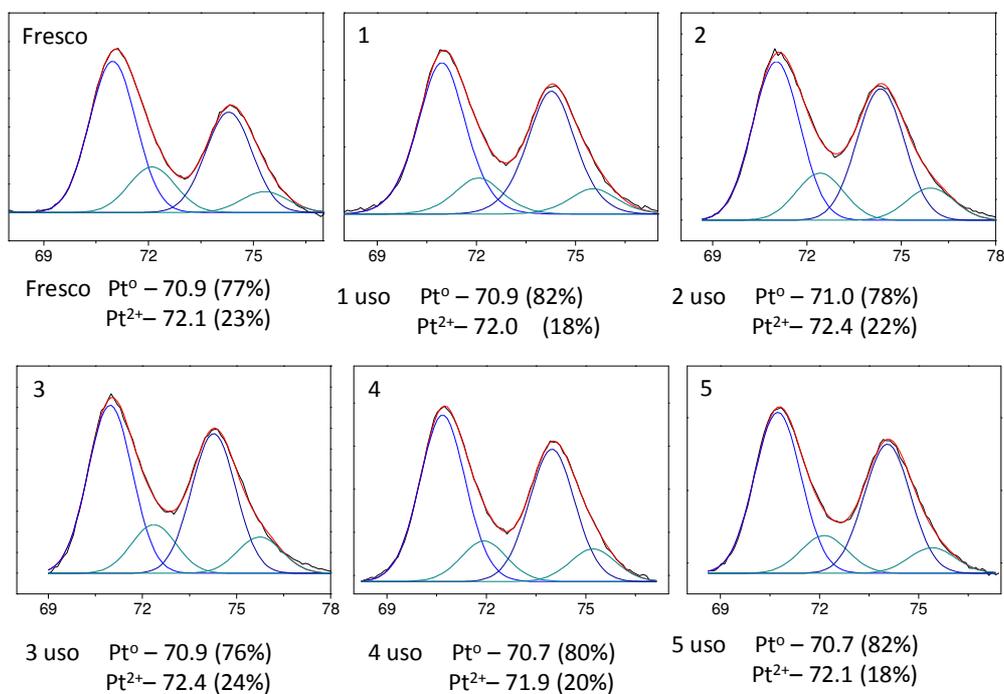


Figura V.1.f.5. Figura IV.9.b.2. Espectros XPS y datos del Pt ($4f$) para el $Pt_m/ZnO-175$ tras sucesivas reacciones (0, 1, 2, 3, 4 y 5).

En la Figura V.1.f.6 se muestran, gráficamente, las rutas que seguirían los cloruros dentro del catalizador, a lo largo de los procesos de reducción a distinta temperatura y de las sucesivas etapas de reutilización, extraídos de la discusión de los resultados de XPS. En la parte superior, se muestran las diferencias del catalizador cuando se reduce a diferentes temperaturas. Tras reducirlo a 400°C, la partícula de platino aumenta de tamaño con respecto a 175°C, sufriendo una cierta decoración por parte del soporte. Como consecuencia, la concentración de especies oxiclорadas de cinc cercanas a la partícula de platino es inferior que cuando el catalizador se reduce a 175°C. Como se ha explicado anteriormente, estos cambios son negativos para la hidrogenación selectiva del crotonaldehído a alcohol insaturado.

En la parte inferior de dicha Figura, se muestran los espectros XPS del Zn(2p_{3/2}) y, de manera visual, se representan las conclusiones comentadas anteriormente y basadas en los resultados de XPS. En el primer uso, el tamaño de la partícula aumenta, como se ha observado por HRTEM, manteniéndose constante en los demás pasos de reutilización. También se observa una pérdida de la especie oxiclорadas de cinc del soporte, aunque se mantienen relativamente constantes las situadas en las inmediaciones de la partícula de platino, como se ha descrito anteriormente. Del mismo modo, este proceso ocurre durante el segundo y tercer uso, donde las especies oxiclорadas de cinc disminuyen, aunque en las inmediaciones de la partícula de platino se mantienen prácticamente constantes, puesto que la partícula de platino sigue actuando como fuente de cloruros. Sin embargo, a partir del tercer uso, la partícula de platino va quedando limpia de cloruros, y comienza a bajar el número de especies oxiclорadas situadas en las inmediaciones de ésta.

Por ello, la actividad catalítica va en aumento durante los primeros usos, ya que la partícula de platino va dejando de estar envenenada por los cloruros, siendo más activa, y con la misma cantidad de especies oxiclорadas en sus alrededores que con los usos anteriores por lo que sigue siendo muy selectiva. A partir del tercer uso, el número de especies oxiclорadas en los alrededores del platino comienza a disminuir, y con ello, la selectividad y la actividad catalíticas se resienten, a causa de la disminución progresiva de las especies oxiclорadas de cinc cercanas a la partícula de Pt.

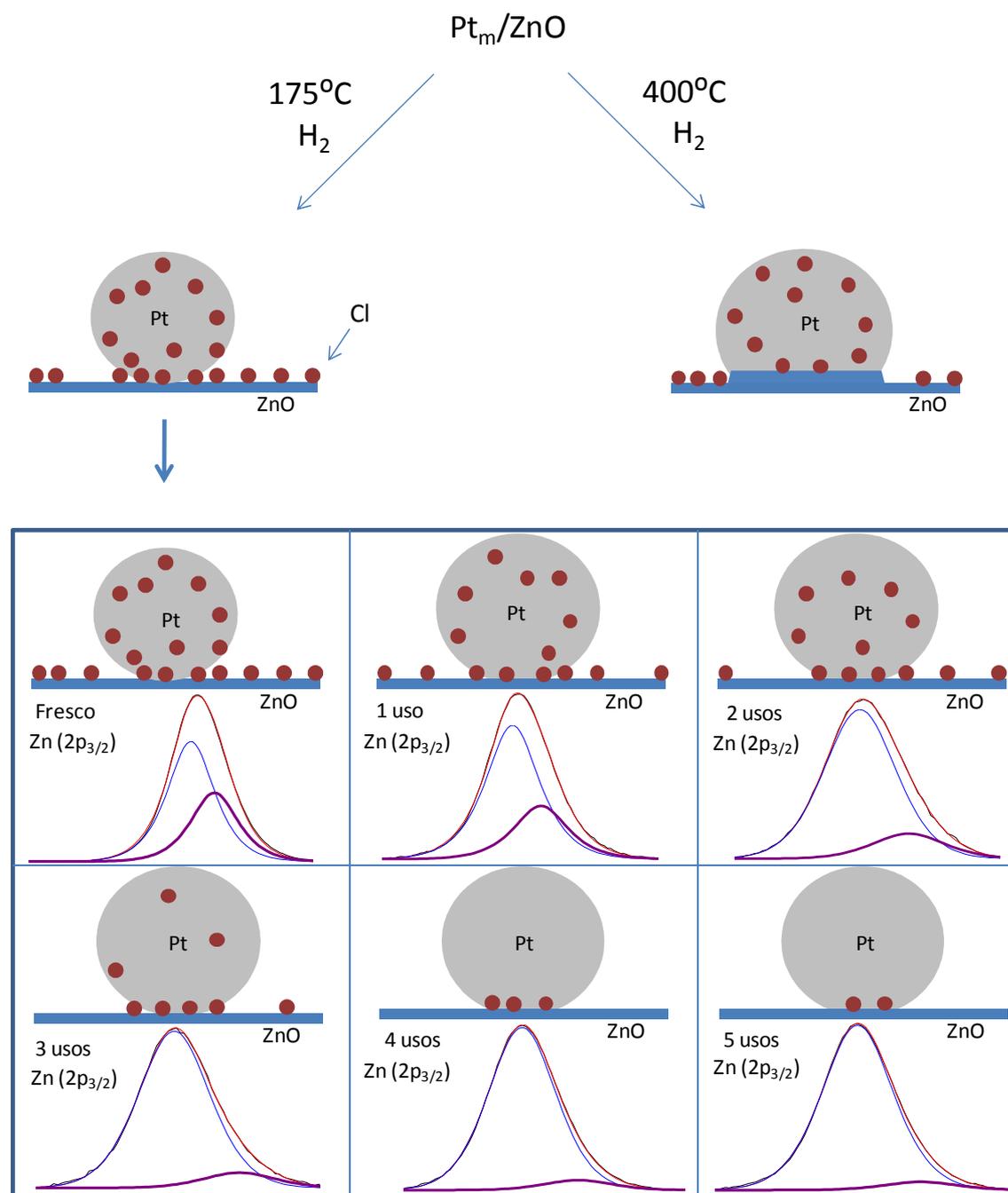


Figura V.1.f.6. Esquema del proceso propuesto de los cambios que ocurren en el Pt_m/ZnO tras su utilización y reducción a diferente temperatura.

Una última prueba de difracción de rayos-X se realizó para comprobar el estado cristalino de la partícula de platino tras las diferentes reutilizaciones. En la Figura V.1.f.7 se muestra el difractograma en la zona correspondiente al Pt^0 , para el Pt_m/ZnO -175 tras 1, 3 y 5 usos. Como puede observarse, la banda con cada uso se va haciendo más aguda, hecho promovido por dos motivos: el aumento del tamaño de partícula metálica (descartado por HAADF) o un aumento de cristalinidad del metal. La segunda

opción es más plausible, y que concuerda con los datos obtenidos por XPS. Quizás el aumento de cristalinidad esté causado por la eliminación de los cloruros presentes en el platino con cada uso, como ya se postuló en el estudio de XPS.

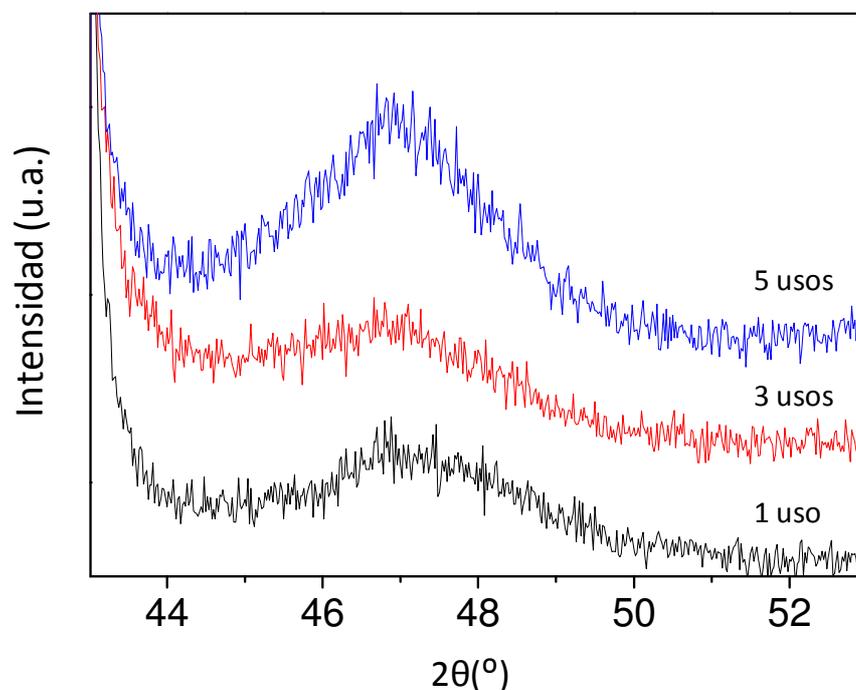


Figura V.1.f.7. Diffractogramas para el $Pt_m/ZnO-175$ tras varios usos.

V.2.- Platino soportado sobre fosfatos naturales.

Marruecos posee el 75 por ciento de las reservas de fosfatos del mundo. Es el mayor exportador mundial (28% del mercado mundial) y el tercer país productor (20% de la producción mundial). A pesar de que los fosfatos se utilizan principalmente en la industria de fertilizantes, estos han sido utilizados con éxito como catalizadores (ya sean solos o convenientemente modificados) en una amplia gama de reacciones orgánicas. Algunos ejemplos son la utilización de estos fosfatos en diversas reacciones tales como la de Michael ¹⁹⁹, Knoevenagel ²⁰⁰ y Claysen-Schmidt ²⁰¹ o transesterificación ²⁰².

En esta sección se intentará explorar la posibilidad de ampliar las aplicaciones de los fosfatos naturales de Marruecos mediante la incorporación de platino y paladio y su

utilización como catalizador. Los sistemas resultantes se pondrán a prueba en fase líquida para la hidrogenación selectiva de crotonaldehído.

V.2.a.- Ensayos preliminares.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr en las siguientes condiciones de reacción: 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y una mezcla H₂O/dioxano (1:1 v/v) como disolvente, una concentración de 0,5 M de crotonaldehído y 100 mg de catalizador reducido justo antes del momento de su utilización en la reacción.

En un primer paso, se realizó la hidrogenación del crotonaldehído con platino y platino-paladio soportado sobre los fosfatos naturales, sintetizados por el método de impregnación, descrito anteriormente (Sección III.4). Se utilizaron diferentes temperaturas de reducción del catalizador (sin reducción previa, 200, 400 y 800°C). Los datos obtenidos para estas reacciones se muestran en la tabla V.2.a.1.

Los catalizadores bimetálicos, ya sean reducidos o no antes de la reacción, muestran una selectividad nula hacia alcohol insaturado, por ello quedaron descartados para el estudio posterior. Los catalizadores sintetizados únicamente con platino, mostraron una selectividad y una conversión dependiente del pretratamiento recibido. Las mayores selectividades encontradas corresponden al sólido reducido a 200 y 800°C, mostrando un 64% y 85% de selectividad hacia alcohol insaturado, respectivamente aunque con valores de conversión bastante bajos (11% y 3%, respectivamente). Por otro lado, cuando se emplea en la reacción el catalizador sin reducir y reducido a 400°C, los valores de conversión rondan el 45% y las selectividades a 2-butenol el 42%.

Haciendo un análisis conjunto de selectividad y conversión, nos encontramos que los mejores resultados se obtienen en las reacciones donde se utiliza el sólido sin reducción previa y al ser reducido a 400°C, siendo en los dos casos, muy semejantes.

Por ello para ensayos posteriores, donde se estudiarán la influencia de la temperatura de reducción y la carga metálica presentes en el catalizador, se selecciona al platino como metal para la reacción, utilizando el catalizador sin reducir y reducido a 400°C.

Catalizador	Conversión (%)	S butanal (%)	S butanol (%)	S butenol (%)
Pt _{i5} -Pd _{i5} /NP-800	0	0	0	0
Pt _{i5} -Pd _{i5} /NP-400	36	100	0	0
Pt _{i5} -Pd _{i5} /NP-200	39	100	0	0
Pt _{i5} -Pd _{i5} /NP	100	100	0	0
Pt _{i5} /NP-800	3	8	7	85
Pt _{i5} /NP-400	41	47	11	42
Pt _{i5} /NP-200	11	26	10	64
Pt _{i5} /NP	45	46	14	40

Tabla V.2.a.1. Conversión y selectividad de los distintos productos de los catalizadores de platino y platino-paladio soportados sobre fosfatos naturales y reducidos a diferentes temperaturas. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución (agua/dioxano 1:1 v/v). 0.5M de crotonaldehído, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura indicada.

V.2.b.- Influencia de la temperatura de reducción del catalizador.

En la Figura V.2.b.1 se muestran los resultados obtenidos para la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida mediante Pt soportado en fosfatos naturales mediante distintos métodos de síntesis, reducidos a 400°C y sin reducir. También se observan las diferencias en la actividad catalítica cuando se soporta distinta carga metálica sobre los fosfatos naturales (3 y 5% de Pt, en peso).

Existen grandes diferencias entre ambos métodos de síntesis (impregnación y deposición-precipitación modificado). Catalíticamente hablando, los mejores resultados, tanto en conversión como en selectividad hacia alcohol insaturado, vienen dados por los catalizadores sintetizados por el método de impregnación.

En la serie de deposición-precipitación modificado, la selectividad hacia 2-butenol, es casi inexistente; solamente se obtienen cantidades pobres de alcohol insaturado cuando se utilizan los catalizadores sin reducir. Las conversiones tampoco son destacables; el mejor resultado se obtiene utilizando el sistema Pt_{m5}/NP, obteniendo un 18 % de conversión con un 7% de selectividad a 2-butenol.

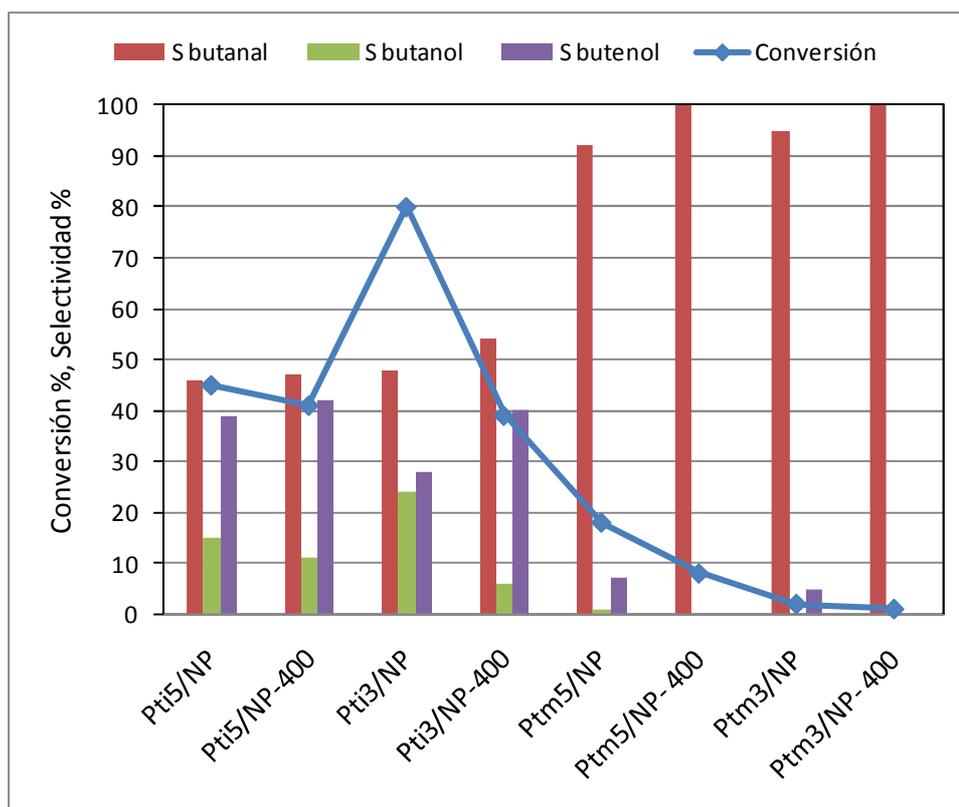


Figura V.2.b.1. Hidrogenación de crotonaldehído por Pt soportado en fosfatos naturales. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución (agua/dioxano 1:1 v/v). 0.5M de crotonaldehído, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador de Pt recién reducido a la temperatura indicada.

Por lo que respecta a los catalizadores sintetizados por impregnación, con respecto a la conversión, siempre es mayor cuando se utiliza el catalizador sin reducir, mientras que por el contrario, las mejores selectividades se obtienen cuando se emplea el catalizador reducido. Para el Pt_i5/NP y Pt_i5/NP-400 obtenemos una conversión similar, 45 y 41 % respectivamente, al igual que la selectividad, 39 y 42 % respectivamente. En el Pt_i3/NP y el Pt_i3/NP-400 sí existen grandes diferencias en la actividad; mientras el Pt_i3/NP-400 convierte un 39% del crotonaldehído inicial con una selectividad hacia 2-butenol del 40%, el Pt_i3/NP tiene una conversión del 80%, pero tan solo con un 28% de selectividad hacia 2-butenol.

Para explicar estos comportamientos catalíticos entre sólidos sintetizados por el método de impregnación, analizaremos los datos obtenidos en la caracterización mediante DRX, TEM y XPS, presentados en la sección IV.5.b, IV.8.b y IV.9.b.

En las Figuras IV.5.b.9 y IV.5.b.10 se muestran los difractogramas correspondientes los sistemas de platino soportado sobre fosfatos naturales reducidos y sin reducir. Como se ha comentado en la sección IV.5.b, determinar las propiedades morfológicas de las partículas metálicas de platino en este soporte mediante difracción de rayos-X es bastante difícil, a consecuencias de los dos picos que aparecen en las cercanías de la zona de difracción del plano hkl (1 1 1) del platino. No obstante, se puede extraer una ligera idea de las diferencias existentes entre los distintos catalizadores, aunque no conduzca a resultados concluyentes.

En la tabla IV.10.b.1 se muestran los datos del diámetro de partícula metálica, dispersión y superficie metálica obtenidos mediante quimisorción de hidrógeno. El Pt_{i3}/NP-400 y el Pt_{i5}/NP tienen semejante tamaño de partícula, 6.5 y 6.4 nm respectivamente, mientras el Pt_{i3}/NP y el Pt_{i5}/NP-400 son semejantes entre sí, 4.3 y 4.6 respectivamente. No obstante este último dato es contradictorio puesto que la reducción a mayores temperaturas, generalmente suele conducir a un mayor tamaño de partícula metálica.

En la Figura IV.8.b.5 se muestran las microfotografías obtenidas por TEM, en las cuales ninguna partícula de platino se visualiza con claridad. Así pues, no se puede obtener información útil a través de esta técnica, y no pudimos confirmar los datos obtenidos mediante quimisorción de hidrógeno.

También se realizó microscopía HAADF (Figura IV.8.b.6) al Pt_{i3}/NP, para intentar observar las partículas de platino sobre la superficie. A través de esta técnica sí se pudo observar el tamaño medio de partícula de platino, de alrededor de 4 nm, en concordancia con los datos obtenidos mediante quimisorción de hidrógeno, que pronosticaban un diámetro medio de partícula de platino de 4.3 nm, lo que parece indicar que los diámetros de partículas obtenidos son fiables. En cualquier caso, el diámetro de partícula de platino y el comportamiento catalítico no guardan relación alguna.

Los datos de XPS fueron asimismo, discutidos en la sección IV.9.b. Las diferencias entre los sistemas sintetizados mediante los distintos métodos de síntesis están claras; primero la cantidad de platino superficial es mucho mayor en los sólidos de la serie de

impregnación; y segundo, las interacciones entre los distintos elementos que se dan en los sistemas de esta serie (impregnación) son beneficiosas para la reacción, aunque la explicación y su papel en lo que respecta a la actividad catalítica no queda claro, como se puso de manifiesto en la sección IV.9.b.

En conjunto, sí existen diferencias estructurales entre los distintos sólidos. Comparando los distintos catalizadores con el Pt₁₃/NP, el mejor en cuanto a rendimiento de 2-butenol, se observa un conjunto y combinación de interacciones entre los distintos elementos de la superficie que, junto al menor tamaño de partícula, parecen ser las óptimas para este mejor rendimiento hacia alcohol insaturado. No obstante, no encontramos razones suficientes ni claras para poder definir y determinar, cuál de estas interacciones o factor es el más determinante dentro de los catalizadores, para poder explicar el comportamiento catalítico.

V.2.c.- Influencia de la adición de distintos cloruros metálicos al medio de reacción.

Para el estudio de la influencia de la adición de distintos cloruros metálicos en el medio de reacción, se seleccionó el Pt₁₃/NP, que mostró los mejores rendimientos de 2-butenol en el apartado anterior. En la Figura V.2.c.1 se muestran los datos obtenidos para la hidrogenación del crotonaldehído en fase líquida en función del efecto de los diferentes cloruros metálicos añadidos.

Los cloruros utilizados en el estudio han sido FeCl₂, FeCl₃, CoCl₂, ZnCl₂ NiCl₂. En la Figura V.2.c.1 se han ordenado los distintos cloruros metálicos conforme a orden decreciente de los radios iónicos de sus cationes. Obtenemos un máximo de conversión cuando se utiliza el cloruro de níquel (II), aunque es el que menor selectividad a 2-butenol presenta. Por otro lado tenemos el cloruro de hierro (II), cuya selectividad hacia alcohol insaturado es la mayor de los cloruros puesto a estudio.

Existe una tendencia dependiente del radio iónico, tanto en selectividad hacia 2-butenol, como en conversión. Tenemos un máximo de conversión cuando tenemos un catión con un radio iónico de 69 picómetros, Ni²⁺, decreciendo ésta tanto para radios mayores como inferiores, aunque en mayor medida cuando disminuye el radio catiónico. De forma análoga, en la selectividad tenemos un mínimo cuando se utiliza

Ni^{2+} como catión (69 picómetros), aumentando la selectividad tanto cuando crece el radio, como cuando disminuye. No obstante, al aumentar el radio catiónico el aumento de selectividad es mucho más pronunciado que al disminuir.

El caso más óptimo estudiado para la producción de 2-butenol, consiste en el uso del Fe^{2+} como catión.

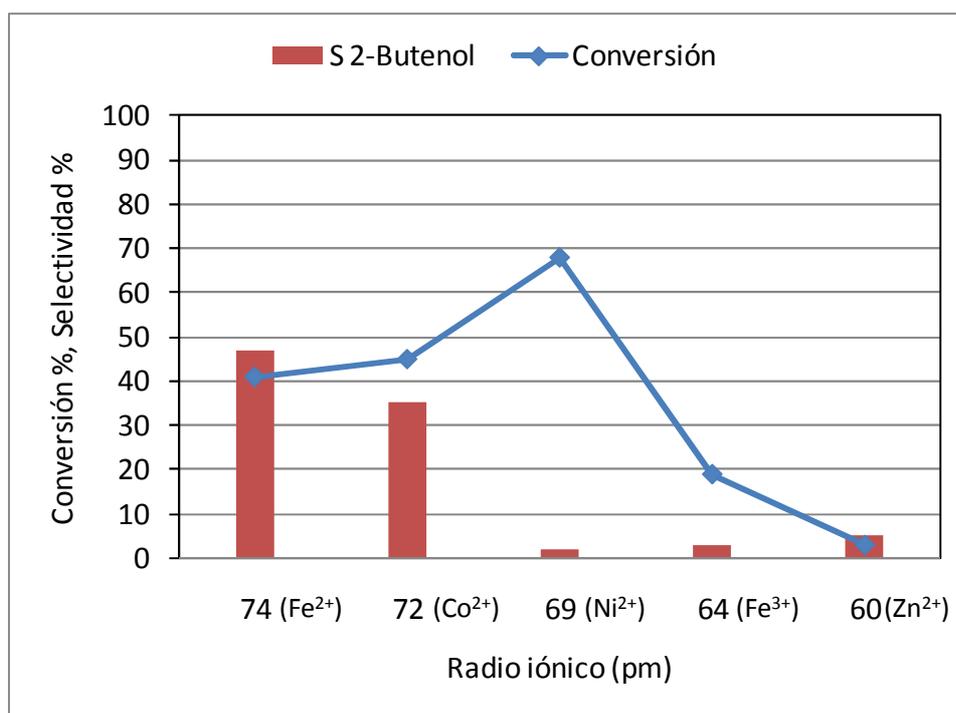


Figura V.2.c.1. Resultados de la adición de distintos cationes metálicos a la hidrogenación de crotonaldehído utilizando Pt_{13}/NP como catalizador. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución (agua/dioxano 1:1 v/v). Relación atómica Pt:M 1:1. 0.5M de crotonaldehído, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador.

En la Figura V.2.c.2 se muestra la optimización de la cantidad de cloruro ferroso que se añade a la mezcla de reacción. La relación entre Fe:Pt no afecta en gran medida a la conversión, aunque sí a la selectividad. Los mejores resultados de selectividad hacia alcohol insaturado, se obtienen para una relación Fe:Pt= 0.5, alcanzándose el 70 % de selectividad hacia 2-butenol.

Con la adición de cloruros y su posterior optimización, hemos conseguido un leve aumento en el rendimiento de la reacción hacia alcohol insaturado, desde los 0,28 mmoles/h de 2-butenol hasta los 0,3 mmoles/h de 2-butenol obtenidos tras la adición de FeCl_2 (Fe:Pt= 0.5). En cualquier caso, lo más importante es el aumento de

selectividad que se ha conseguido, pasando de menos del 30% inicial hasta el 70% final.

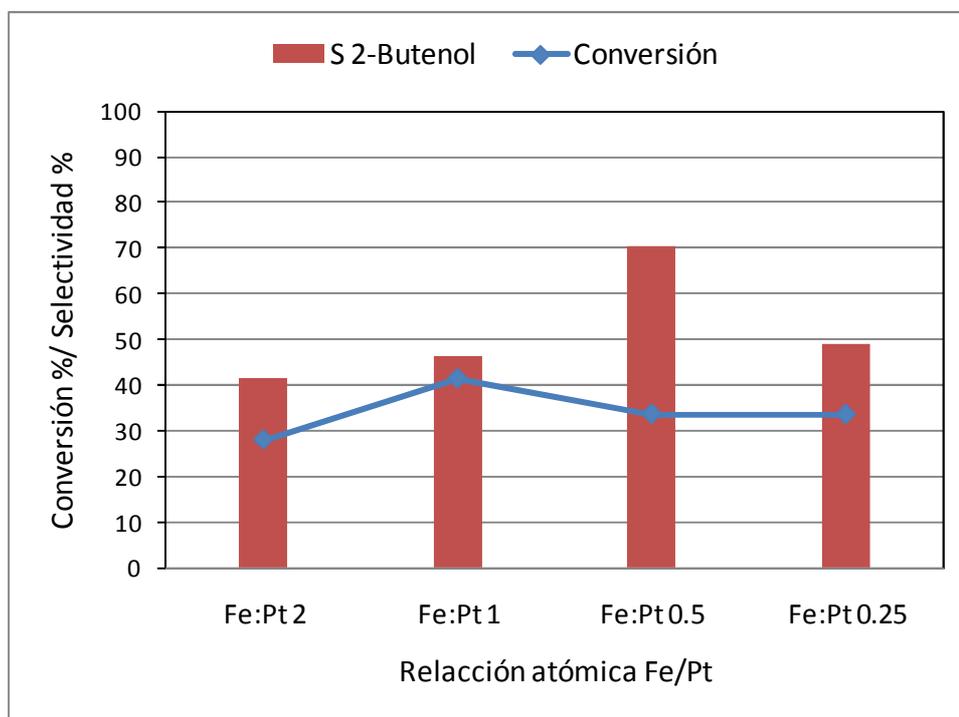


Figura V.2.c.2. Conversión y selectividad hacia alcohol insaturado utilizando como aditivo el cloruro ferroso en distinta relación atómica Fe/Pt. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución (agua/dioxano 1:1 v/v). 0.5M de crotonaldehído, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador.

V.2.d.- Reutilización.

La reutilización del catalizador Pt₁₃/NP se realizó utilizando las mismas condiciones que las reacciones anteriores. Después de cada reacción el sólido recuperado por centrifugación, fue lavado primero con agua, y una segunda vez lavado con diclorometano. El sólido recuperado de los lavados fue secado en una mufla a 110°C durante 10 horas.

En la Figura V.2.d.1 se ve cómo la actividad catalítica decae bruscamente tras el primer uso, pasando, desde el 100% de actividad del primer uso, a tener un 36% de la actividad inicial; mas aun, en el 3er uso la actividad es solo del 18% de la inicial. Esto no ocurre con la selectividad hacia alcohol insaturado, que va decayendo, pero no de manera tan acusada.

En resumen, los ensayos de reutilización en los fosfatos naturales conducen a resultados muy negativos, tanto para la actividad del catalizador, donde tan solo con el 3er uso la actividad decae más de un 80% con respecto a la inicial, sino como con respecto a la selectividad hacia alcohol insaturado, donde en su tercer uso se encuentra por debajo del 10%.

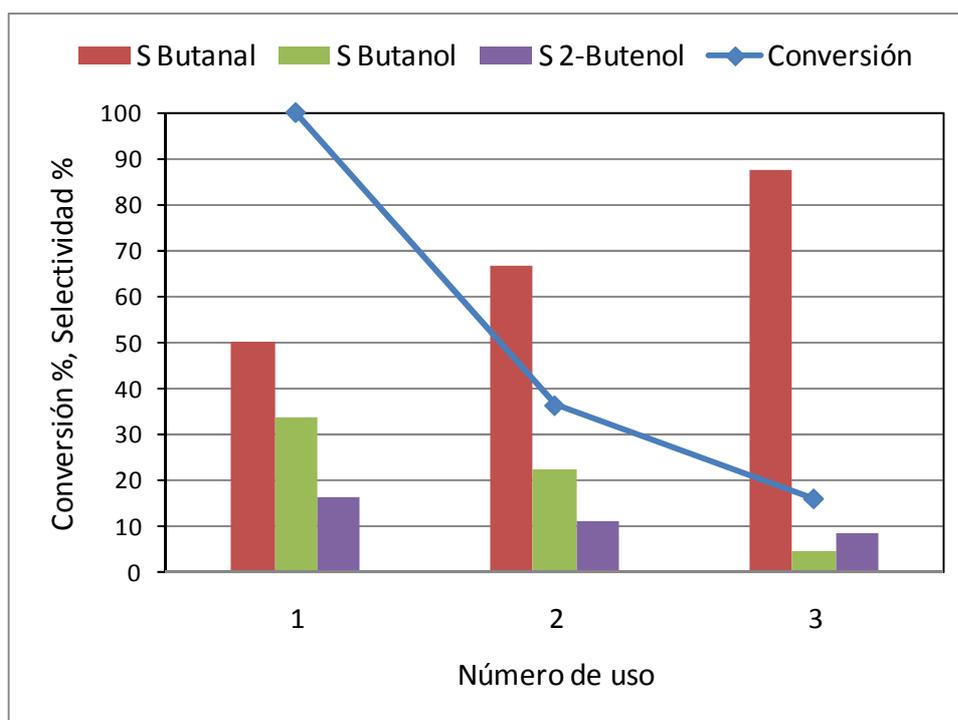


Figura V.2.d.1. Resultados catalíticos para la reutilización del Pt_{13}/NP . 30°C. 60 psi. Dioxano/agua 1:1(v/v). CONDICIONES DE REACCIÓN: 20 mL de disolución (agua/dioxano 1:1 v/v). 0.5M de crotonaldehído, 30°C de temperatura de reacción, 60 psi de presión inicial de hidrógeno y 100 mg de catalizador.

VI. Fotocatálisis

VI.- Fotocatálisis.

La principal aplicación de los procesos fotocatalíticos sigue siendo, hoy en día, la destrucción total (mineralización) de compuestos orgánicos a través de oxidaciones. Se trata sobre todo de contaminantes industriales, de difícil destrucción por vía química convencional o por biodegradación, procedentes de la industria textil, del papel u otras ^{117,203-206}. No obstante, la fotocatalisis nos da también la posibilidad, fundamentalmente al trabajar en medios no acuosos, de llevar a cabo oxidaciones selectivas ^{88,207}, representando una alternativa más benévola con el medio ambiente que el empleo tradicional de compuestos químicos como el permanganato o dicromato.

En la Figura VI.1. se ilustra, sobre el ejemplo de una partícula de TiO_2 (el fotocatalizador heterogéneo más empleado), el proceso de la fotocatalisis. Esta Figura es más realista que la mostrada en el apartado de Introducción (Figura II.2.a.1) al contemplar la posibilidad de que una vez separados la carga positiva y negativa, se vuelvan a combinar, bien en el interior o en la superficie de la partícula. Este proceso no es deseable, pues se tratará de una transformación de la energía luminosa en energía térmica. Así, al irradiar con luz al TiO_2 , si la radiación tiene la energía suficiente (esto es, igual o mayor que la denominada energía del gap, diferencia entre la banda de valencia y la de conducción), puede provocar un salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción. En consecuencia, en la primera quedará una carga positiva, que puede intervenir en procesos de oxidación y en la segunda aparece un electrón que participará en fenómenos de reducción. En general, la sustancia oxidada será el contaminante a destruir, mientras que la especie reducida suele ser el oxígeno.

Existen diferentes métodos para determinar y caracterizar los centros activos de los catalizadores, como por ejemplo el uso de moléculas sonda. Estas moléculas se pueden clasificar en dos grandes categorías: una primera, en la cual la molécula sonda se utiliza para estudiar el mecanismo de adsorción de la molécula en la superficie del catalizador y otra segunda donde la molécula sonda es reactiva y las propiedades del sólido son reveladas por el comportamiento de dicha molécula. En este segundo caso se habla de reacción modelo.

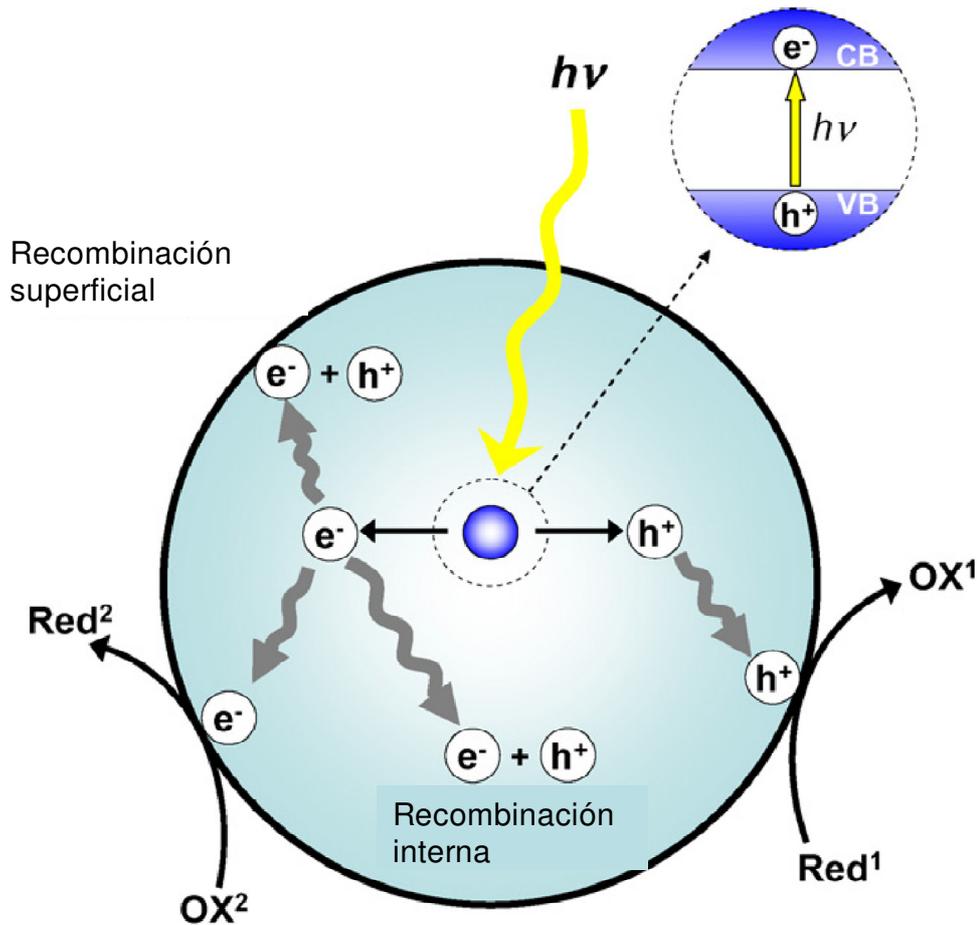


Figura VI.1. Representación del proceso fotocatalítico ²⁰⁸.

En las reacciones modelo, cada molécula sonda da lugar a diferentes productos de reacción en función de los centros activos presentes en el sólido, de manera que permiten dibujar la huella dactilar de cada catalizador ²⁰⁹. El empleo de alcoholes posibilita la obtención de diferentes productos de reacción dependiendo de los centros activos del catalizador. Una de las reacciones modelo más ampliamente usadas en catálisis heterogénea ácido-base es la de deshidrogenación/deshidratación del 2-propanol (alcohol isopropílico). Se sabe que la reacción de deshidratación sobre centros ácidos proporciona propeno y la deshidrogenación en centros básicos o pares ácido-base conduce a acetona ²¹⁰⁻²¹². De esta manera, el empleo de alcoholes secundarios nos proporciona una herramienta para estudiar la actividad ácido-base de los centros del catalizador, así como sus propiedades redox ²¹³⁻²¹⁵. Cuando el proceso tiene lugar sobre un semiconductor, activado por la luz, intervienen, asimismo, las propiedades fotoactivas del fotocatalizador. Esta fotoactividad es fuertemente dependiente de variables como los métodos de preparación de fotocatalizadores,

tamaño de partícula, área superficial, relación de fases anatasa/rutilo (en el caso del TiO_2), etc.²¹⁶⁻²¹⁸.

En la presente Memoria empleamos la degradación del 2-propanol en presencia de luz y oxígeno a temperatura ambiente como reacción modelo para estudiar la fotoactividad de los catalizadores de TiO_2 . El principal producto de reacción es la acetona, que posteriormente puede oxidarse a CO_2 y H_2O en una mineralización completa²¹⁹.

El mecanismo de reacción de la fotooxidación selectiva del 2-propanol está ampliamente comentado por varios autores. En primer lugar Marci propone un mecanismo de reacción representado en la Figura VI.2²¹⁶, en el que se presentan varios caminos paralelos para la fotooxidación del 2-propanol:

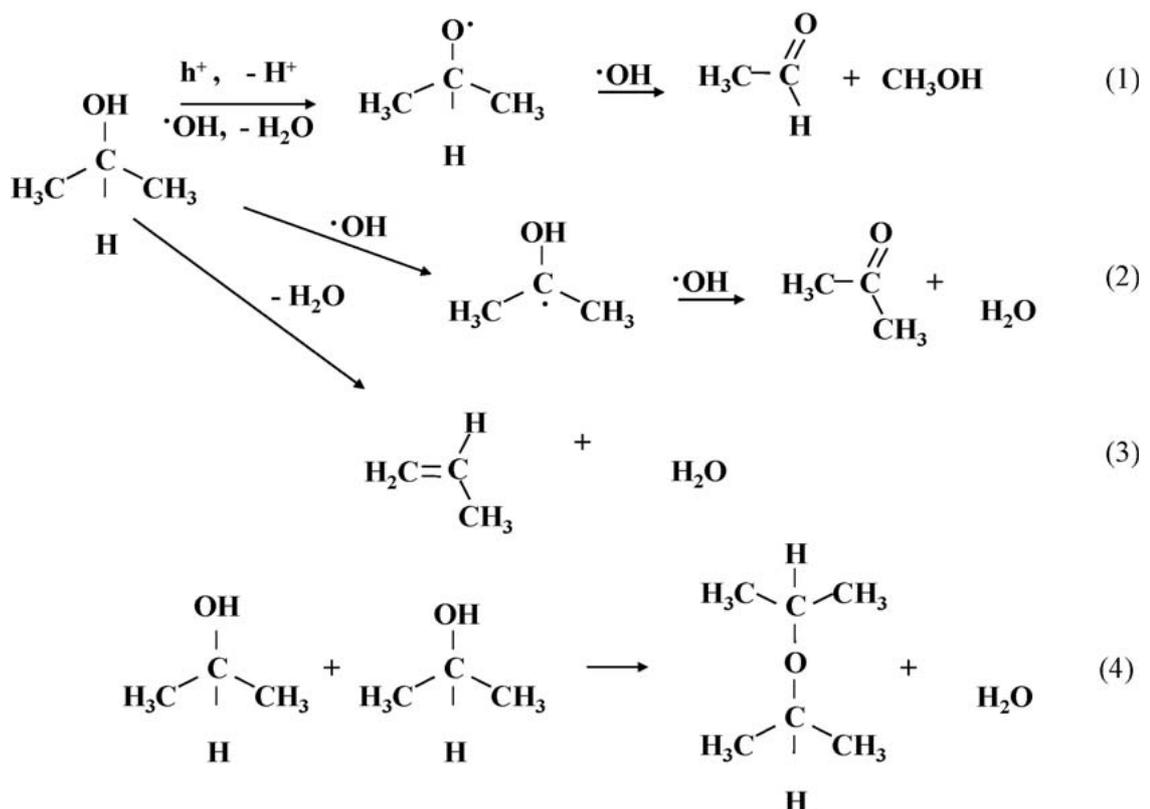


Figura VI.2.- Mecanismo de reacción propuestos por Marci y colaboradores²¹⁶ para la fotooxidación selectiva de 2-propanol.

La fotooxidación de 2-propanol puede seguir tres rutas diferentes:

La primera ruta (en la Figura designada como (2)) consiste en la reacción del radical hidroxilo con el alcohol arrancándole un átomo de hidrógeno y transformando el 2-

propanol en el radical 2-hidroxi-2-propilo, que posteriormente reacciona con otro radical hidroxilo para formar acetona.

Análogamente, en una segunda ruta ((1) en la Figura VI.2) se produce la formación de otro radical, el 2-propanoxilo que podría reaccionar con un radical hidroxilo para evolucionar a acetaldehído y metanol.

El acetaldehído se puede encontrar en el medio de reacción en concentraciones mucho más bajas que la acetona, pues esta reacción se da en menor extensión. Sin embargo la presencia de metanol en menores cantidades que acetaldehído, indica que éste se oxida rápidamente a CO₂ y agua.

Finalmente, el 2-propanol, fundamentalmente sobre centros ácidos, puede experimentar una deshidratación intra- o intermolecular dando lugar, respectivamente, a propeno o éter disisopropílico, respectivamente (rutas (3) y (4) en Figura VI.2.).^{216,218}.

El TiO₂, en su diferentes formas, es el sólido más utilizado para los proceso fotocatalíticos, por su alta eficiencia cuántica y su bajo precio. Sin embargo, el ZnO puede ser una alternativa para la fotocatalisis, ya que tiene la misma Energía del gap ($E_g = 3.2$ eV).

Tanto el óxido de titanio como el óxido de cinc presentan dos inconvenientes:

- 1) El bajo uso del espectro solar.
- 2) La alta velocidad de recombinación electrón-hueco.

Una de las soluciones para ambos problemas, ha sido el dopado del óxido semiconductor, con metales nobles, como Pt, Au o Pd²²⁰⁻²²². Estos metales nobles, pueden desplazar el espectro de absorción del sólido hacia el espectro visible al tiempo que el metal puede actuar como trampa para los electrones, retardando la recombinación electrón-hueco, aumentando así su eficiencia cuántica.

En esta sección se aborda el empleo de la fotocatalisis desde dos puntos de vista. 1) En primer lugar, fruto de la colaboración con el grupo del Profesor Sebtí, del laboratorio de Química Orgánica, Catálisis y Medio Ambiente de la Universidad Hassan II-

Mohammedia de Casablanca, Marruecos (Acción Complementaria Internacional del MEC) se aborda la valorización de los fosfatos naturales marroquíes mediante su empleo como soportes para TiO_2 y su uso en fotocatalisis .2) En segundo lugar, se utiliza el ZnO y el TiO_2 (P25 de Degussa) bien solos o modificados con platino (por el método de deposición-precipitación convencional o modificado) en procesos fotocatalíticos. En ambos casos el proceso modelo estudiado es la fotooxidación selectiva del 2-propanol a acetona, en fase gas.

VI.a. Dispositivo Experimental.

El experimento fotocatalítico consiste en borboteo un flujo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de una mezcla $\text{He}:\text{O}_2$ (90:10 v/v), a través de 2-propanol a 0°C . El 2-propanol arrastrado en forma gaseosa llega al reactor (FiguraVI.a.1), en el que se han introducido 30mg de fotocatalizador.

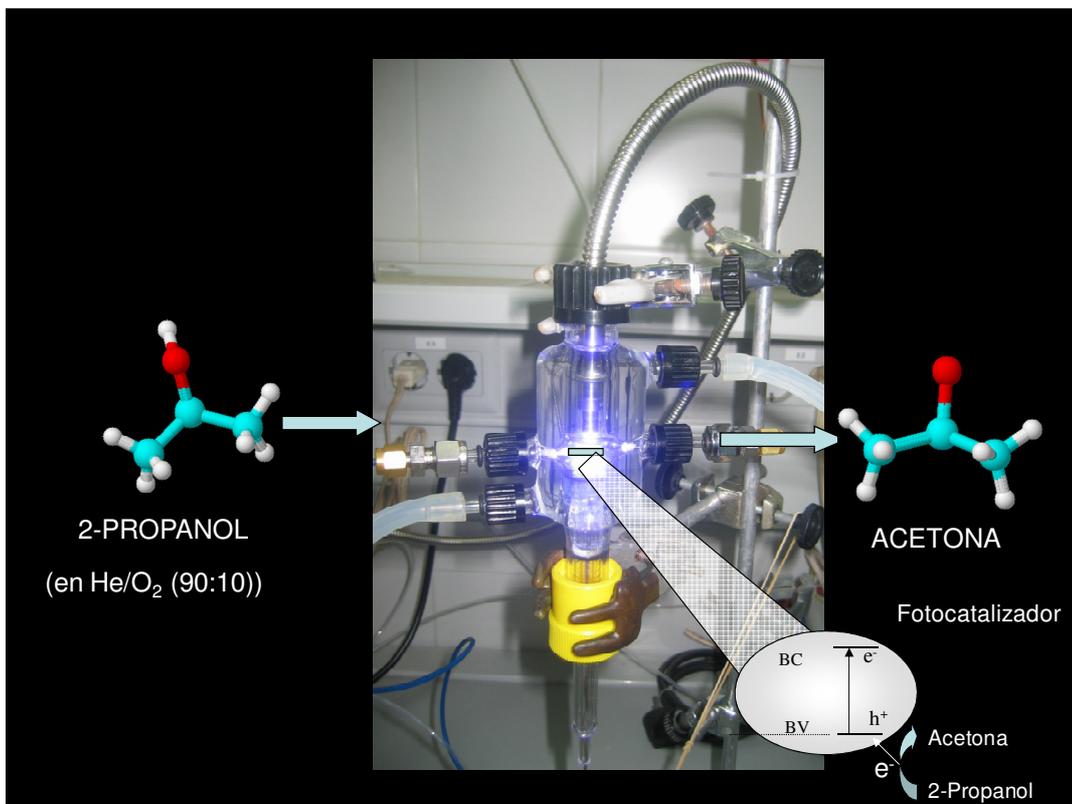


Figura VI.a.1. Montaje experimental para la fotooxidación selectiva de 2-propanol en fase gaseosa a acetona borboteando oxígeno.

Se ha empleado una lámpara de UV Lightningcure™ L8022 de la casa Hamamatsu con una emisión máxima a 365 nm. La radiación fue focalizada sobre el fotocatalizador a través de una fibra óptica, alojada en un receptáculo de vidrio. El reactor estaba termostatzado externamente mediante recirculación con agua a 20°C. El flujo radiante que incide en el catalizador (medido con un radiómetro Hamamatsu C6080-03) es de $1.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. La lámpara sólo era encendida cuando el flujo de reactivo en fase gas era constante, después de aproximadamente 1 h en la oscuridad y, posteriormente, la iluminación del fotorreactor se mantuvo durante 5 h. El reactor estaba conectado en línea a un cromatógrafo de gases equipado con una válvula de seis vías, una columna HP-PLOTU (30 m long, 0.53 mm ID, 20 μm de grosor de película) y un metanizador de Ni (Agilent Part Number G2747A) mediante el cual se puede determinar el CO_2 y el CO resultante de la mineralización de 2-propanol mediante transformación en metano previa al detector FID. Más detalles sobre el dispositivo experimental se pueden encontrar dentro del trabajo de Colmenares y colaboradores 158

En la Figura VI.a.2 se muestra un cromatograma típico con todos los compuestos encontrados en nuestra mezcla de reacción.

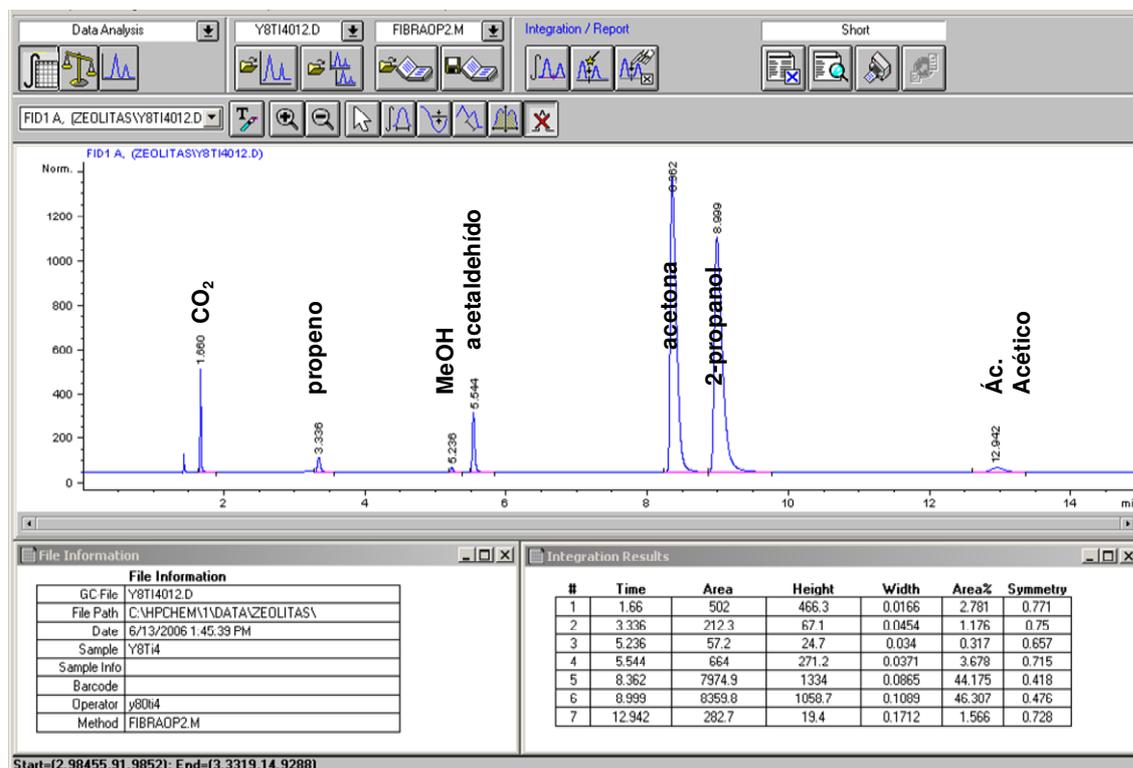


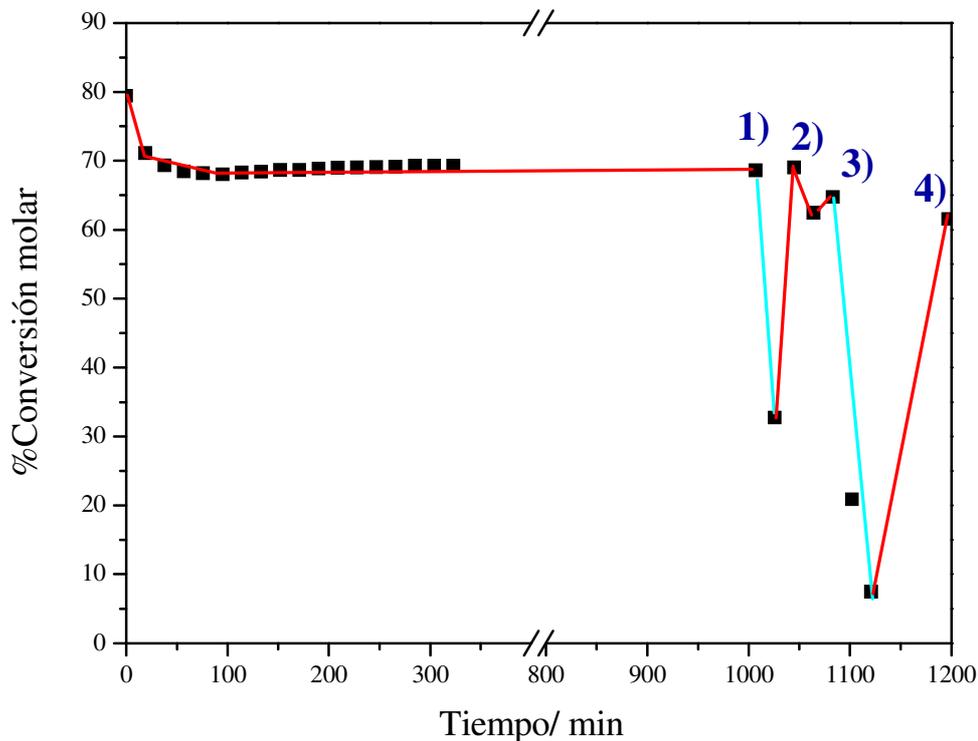
Figura VI.a.2.- Cromatograma típico de los productos de la fotooxidación de 2-propanol en fase gaseosa

VI.b. Ensayos preliminares.

Inicialmente, las primeras experiencias se centraron en optimizar el sistema de reacción. Para ello se realizaron diversos ensayos para determinar la velocidad de flujo más apropiada, permitiendo un tiempo de contacto adecuado entre el reactivo y el catalizador. Asimismo, se estudió la cantidad de catalizador idónea, la disposición del mismo en el reactor y la intensidad lumínica. Además, se comprobó que para los soportes comerciales (TiO_2 P25 de Degussa y ZnO) la actividad catalítica era menor del 1%, lo que demostraba la práctica ausencia de actividad sin fotocatalizador.

También se estudió si existía influencia térmica en la reacción fotocatalítica. Para ello se realizaron pruebas con un catalizador de platino soportado sobre óxido de titanio, modificando varios parámetros, como la intensidad de la luz, observar el comportamiento de la reacción sin irradiar luz tras un tiempo de reacción o filtrar la radiación mediante un filtro de infrarrojos. En la Figura VI.b.1 se representan todos los ensayos llevados a cabo.

Una vez encendida la lámpara, la reacción comienza con una conversión de isopropanol del 80% que rápidamente cae al 68% manteniéndose constante durante 15 horas. En el Punto 1, se apaga la lámpara, resultando en un descenso inmediato de la conversión molar, lo que pone de manifiesto la influencia de la luz en el proceso. En el Punto 2 se enciende de nuevo la lámpara, recuperándose la conversión inicial. En el Punto 3, se ajustó la intensidad de la luz a un 82% de la total y entonces la conversión bajó a valores similares al Punto 4, obtenido usando un filtro de absorción del espectro infrarrojo, que disminuye un 18% la transmitancia (Hamamatsu Re: A7028-03, cut wavelength 400-700 nm), eliminando los efectos térmicos que puedan ser causados por la luz. Tras la realización de estos ensayos, podemos afirmar que la reacción observada de transformación de 2-propanol en acetona es fotocatalítica y no térmica.



VI.b.1.- Diferentes test llevados a cabo para evidenciar el insignificante efecto térmico en la fotooxidación selectiva del 2-propanol.

VI.1.- Fotooxidaciones selectivas de TiO_2 soportado sobre fosfatos naturales.

Los fosfatos naturales utilizados como soporte fueron extraídos de la región de Khouribga (Marruecos). La fracción de grano seleccionada fue de 100 a 400 μm . Esta fracción fue lavada con agua y calcinada a 900°C durante 2 horas, de nuevo fue lavada con agua y calcinada a 900°C durante 0,5 horas y finalmente tamizada con una luz de tamiz entre 63 y 125 μm . Tras este proceso, el sólido resultante es similar estructuralmente a la hidroxifluoroapatita como bien muestra su difractograma de rayos-X (Figura IV.5.b.12) y su análisis químico (Tabla IV.3.b.2).

El óxido de titanio fue depositado sobre los fosfatos naturales mediante el método de sol-gel (sección III.5), utilizando como precursor el isopropóxido de titanio. Una vez formado el gel, se dividió en cuatro porciones para realizarle distintos métodos de envejecimiento, como se encuentra descrito en la sección III.5. Para los estudios

comparativos, también se sintetizó TiO_2 puro de la misma forma que el Ti-NP-R, como material de referencia.

VI.1.a.- Resultados fotocatalíticos.

En cuanto a la actividad catalítica se refiere, los resultados obtenidos en términos de conversión inicial y final (5 horas de reacción) de 2-propanol y la selectividad a acetona para todos los sistemas están representados en la Figura VI.1.a.1. Como puede verse, a pesar de que se requiere una superficie mínima en el proceso, la mayor superficie no garantiza un mayor nivel de conversión. Así, el sistema Ti-NP-U ($22 \text{ m}^2/\text{g}$) mostró un 13% de conversión inicial, mientras que el Ti-NP-R ($45 \text{ m}^2/\text{g}$) presentó sólo un 5%. De hecho, el sistema Ti-NP-U es el que muestra más conversión de todos los sistemas basados en fosfatos naturales a pesar de tener la menor área superficial (Tabla IV.1.b.1) y ser uno de los de menor contenido en titanio dentro de la serie Ti-NP-X (Tabla IV.2.b.2). Conviene recordar que el Ti-NP-U fue el sistema que menor valor de E_g mostró de toda la serie de titanios soportados (Tabla IV.6.b.1), siendo quizás esta la causa de su mayor actividad catalítica.

En cuanto a la selectividad a acetona, el sistema menos activo (Ti-NP-R) es el que muestra el valor más alto (85%), aunque en todos los casos se supera el 65%. Una vez conocido el contenido de Ti en el sistema más activo (Ti-NP-U) mediante ICP-MS (Tabla IV.2.b.2), se realizó un experimento adicional consistente en una mezcla física de TiO_2 -ref y fosfato natural, con el mismo contenido de TiO_2 que en el sólido Ti-PN-U. Como se puede observar (Figura VI.1.a.1), la mezcla resultante mostró un comportamiento catalítico algo inferior al Ti-NP-U, tanto en términos de conversión como en selectividad a acetona. Posiblemente, estas diferencias catalíticas son causadas por las diversas interacciones que se dan entre el óxido de titanio y los fosfatos naturales, como bien se ha podido observar en el estudio XPS descrito en el apartado de caracterización de esta memoria (sección IV.9.b).

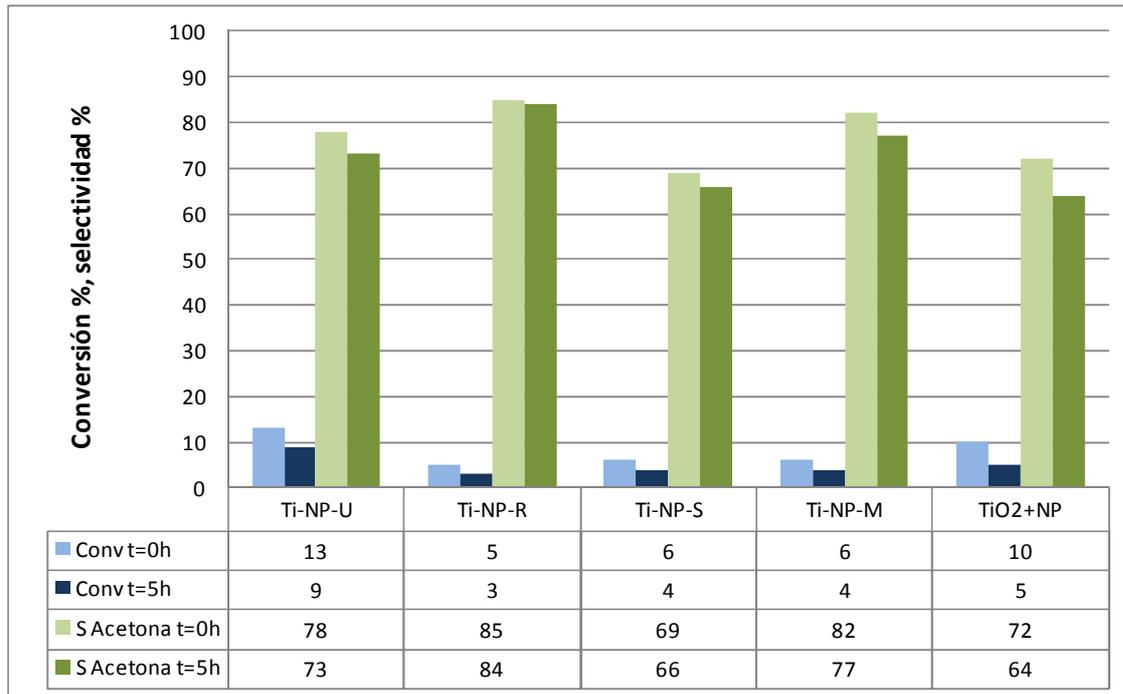


Figura VI.1.a.1. Resultados de conversión y selectividad hacia acetona iniciales y finales para fotooxidaciones selectivas de 2-propanol llevados a cabo sobre sistemas de platino soportado sobre fosfatos naturales.

También llama la atención el hecho de que sean fotocatalíticamente activos los sistemas de titanio soportado sobre fosfatos naturales aunque en ellos no se detecte ninguna fase cristalina de óxido de titanio, como apuntan los estudios de difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.12) y ATG-ATD (Figura IV.7.b.2). Parece que el empleo de los fosfatos naturales como soporte, retarda el proceso de cristalización del óxido de titanio amorfo. Para comprobar este hecho, se realizaron también las reacciones con el sólido Ti-NP-U calcinado a 700 y 900°C (Figura VI.1.a.2), intentando conocer la influencia de los fosfatos naturales en el proceso de cristalización del óxido de titanio.

Tanto la actividad como la selectividad, decaen en ambos casos, a pesar de encontrarse el TiO₂ (P25 Degussa) cristalizado (Figura IV.5.b.13). Los resultados fotocatalíticos son muy inferiores a los obtenidos con el sólido calcinado a 500°C, lo que seguramente se deba al incremento en el tamaño de cristalito del TiO₂, promovido por las altas temperaturas a las que se ha sometido el sólido.

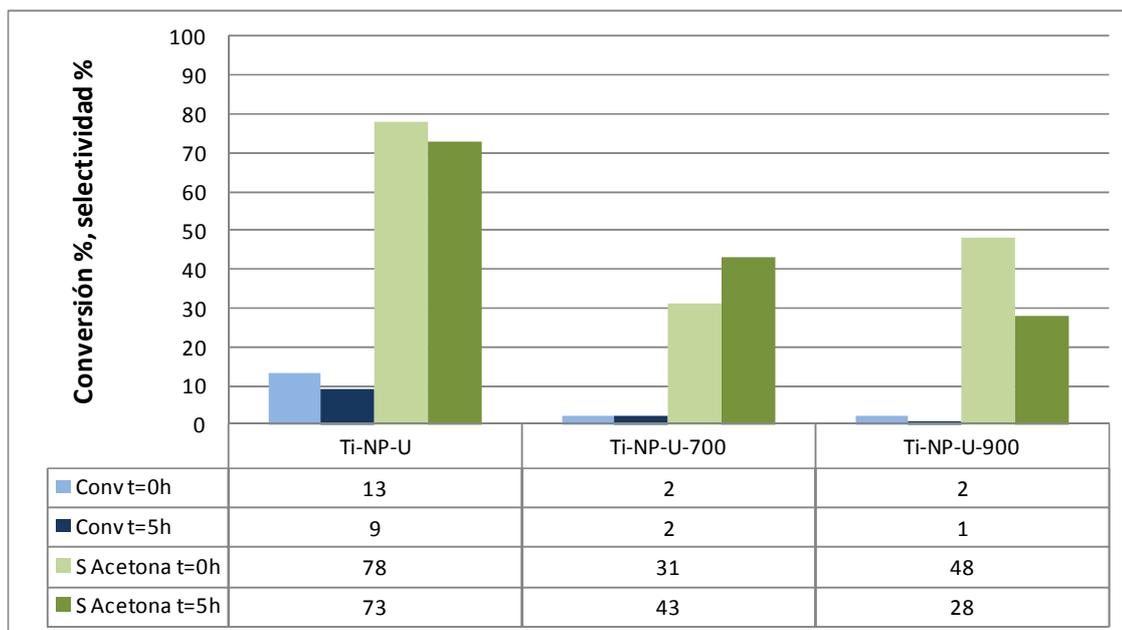


Figura VI.1.a.2. Resultados de conversión y selectividad hacia acetona iniciales y finales para fotooxidaciones selectivas de 2-propanol llevados a cabo por sistemas de platino soportado sobre fosfatos naturales.

VI.2.- Fotooxidaciones utilizando platino soportado sobre óxidos metálicos.

Para el estudio de la influencia del platino soportado sobre diferentes óxidos metálicos en fotooxidaciones selectivas de 2-propanol, se prepararon 2 tipos de catalizadores de platino, uno soportado sobre TiO_2 y el otro sobre ZnO . Ambos catalizadores, se sintetizaron cada uno mediante dos métodos de síntesis diferentes, deposición-precipitación (Sección III.2) y deposición-precipitación modificado (Sección III.3), Asimismo, cada catalizador fue utilizado en la reacción sin reducir y reducido a 400°C .

En las Figuras VI.2.1 y VI.2.2 se muestran los resultados correspondientes a las fotooxidaciones selectivas de isopropanol, llevadas a cabo sobre catalizadores de platino soportado sobre TiO_2 y ZnO , respectivamente.

En la Figura VI.2.1 se representan la conversión y selectividad hacia acetona inicial (tiempo=0h) y final (tiempo=5h), para los catalizadores basados en TiO_2 P25 de Degussa. Cuando se emplea P25, éste presenta buena actividad fotocatalítica, casi un 80% de conversión inicial, unida a una selectividad hacia acetona cercana al 70%. Al depositar el platino sobre el P25, independientemente del método utilizado, se

consigue un aumento de la actividad, rondando casi la conversión total, al tiempo que se produce una severa pérdida de selectividad hacia acetona en todos los casos. Los menores valores de E_g (Tabla IV.6.b.1) de los sistemas de platino soportado, en comparación con el P25 (3.02 eV para el $Pt_m/P25$, 2.95 eV para el $Pt_d/P25$ y 3.20 eV para el P25), podrían explicar su mayor actividad fotocatalítica.

Los sistemas basados en Pt/P25 degradan la molécula de isopropanol en su totalidad, obteniendo selectividades finales ($t=5h$) a CO_2 superiores al 90% en todos los casos. En consecuencia, ninguno de los sistemas de platino soportado sobre P25 son adecuados para llevar a cabo la oxidación selectiva de isopropanol a acetona en estas condiciones de reacción.

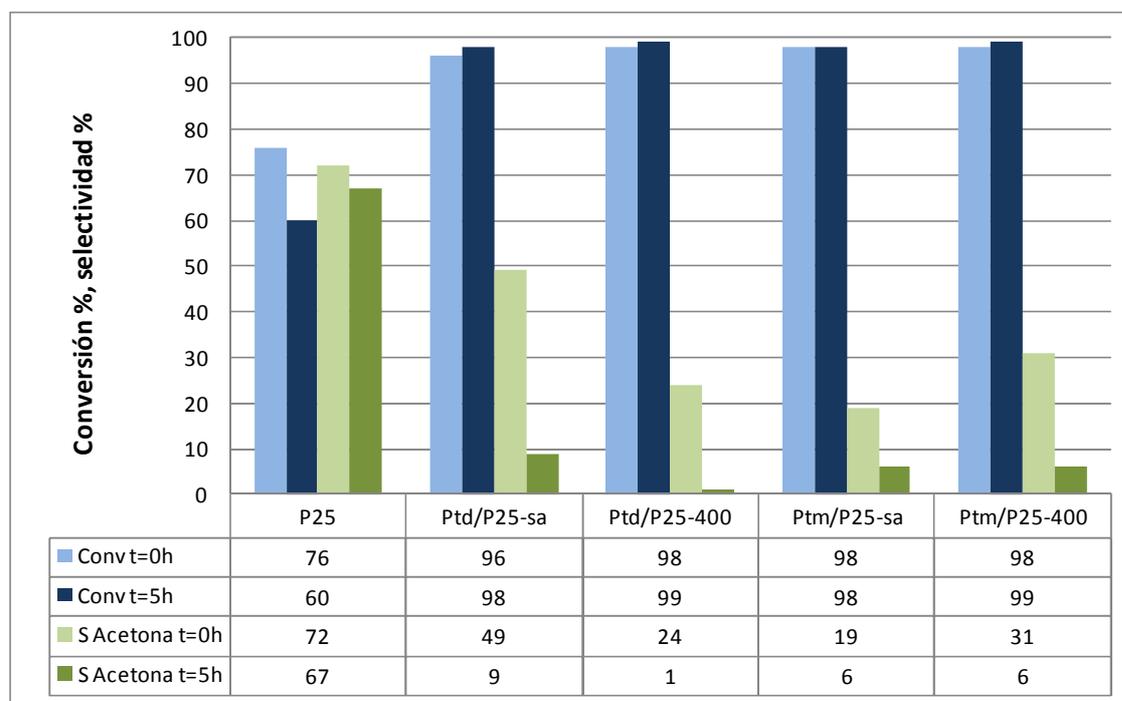


Figura VI.2.1. Resultados de conversión y selectividad hacia acetona iniciales y finales para fotooxidaciones selectivas de 2-propanol llevados a cabo por sistemas de platino soportados sobre P25.

Los sistemas basados en ZnO (Figura VI.2.2) son menos activos, mostrando el mismo valor de E_g en todos los casos (3.28 eV). De inicio, el soporte, ZnO, presenta menos actividad fotocatalítica que el P25, 56% de conversión y una selectividad hacia acetona del 44%, manteniéndose casi constante durante las 5 horas de reacción. Tras soportarle el platino, independientemente del método empleado, se observa una caída, que llega casi a desactivar al catalizador fotocatalíticamente hablando, aunque

se produce un aumento de la selectividad hacia acetona. Esto es especialmente significativo para el sistema sintetizado por el método de deposición-precipitación modificado, llegando a una selectividad final del 100% hacia acetona, pero con una conversión <1%.

Tras reducir los sistemas de platino a 400°C se observa un crecimiento tanto de la actividad como de la selectividad hacia acetona en ambos sistemas. Cuando se utiliza el Pt_d/ZnO-400, los valores de conversión iniciales son similares a los obtenidos al ZnO, sobre 56%, pero con una selectividad muy superior, un 99%, hacia acetona. No obstante, la desactivación del sistema de platino soportado es mucho más acusada tras 5 horas de reacción que al usar únicamente el soporte. La deposición del metal a través de éste método de síntesis, y la posterior reducción del metal a 400°C han conseguido mejorar la selectividad del ZnO a acetona pero no la conversión.

Por otro lado, tenemos el platino soportado en ZnO a través del método deposición-precipitación modificado, en el cual, tras la reducción del sistema a 400°C, se alcanzan valores de actividad inicial muy altos, 86%, y una desactivación casi nula, obteniendo una conversión tras 5 horas de reacción del 83%. Además, la selectividad hacia acetona se mantiene sin grandes cambios, por encima del 90% a acetona a lo largo de las 5 horas de reacción.

La deposición del platino sobre el óxido de cinc, así como el estado en el que se encuentra éste, es fundamental en la fotooxidación. Como se puede observar, al depositar el platino sobre el soporte, la actividad decae, lo que podría ser debido a la menor superficie de ZnO expuesta, y al hecho de que no existe ningún tipo de interacción entre el metal y el soporte.

Al reducir los sistemas a 400°C, la actividad aumenta, posiblemente como consecuencia de la interacción que se da entre el platino y el óxido de cinc, observada por difracción de rayos-X (Figura IV.5.b.4 para el Pt_m/ZnO y Figura IV.5.b.8 para el Pt_d/ZnO), con lo cual la recombinación electrón-hueco en el soporte será algo más lenta. También es posible, que para los sistemas reducidos a 400°C, al encontrarse el platino en estado metálico, favorezca la adsorción de la molécula de isopropanol, facilitando su oxidación.

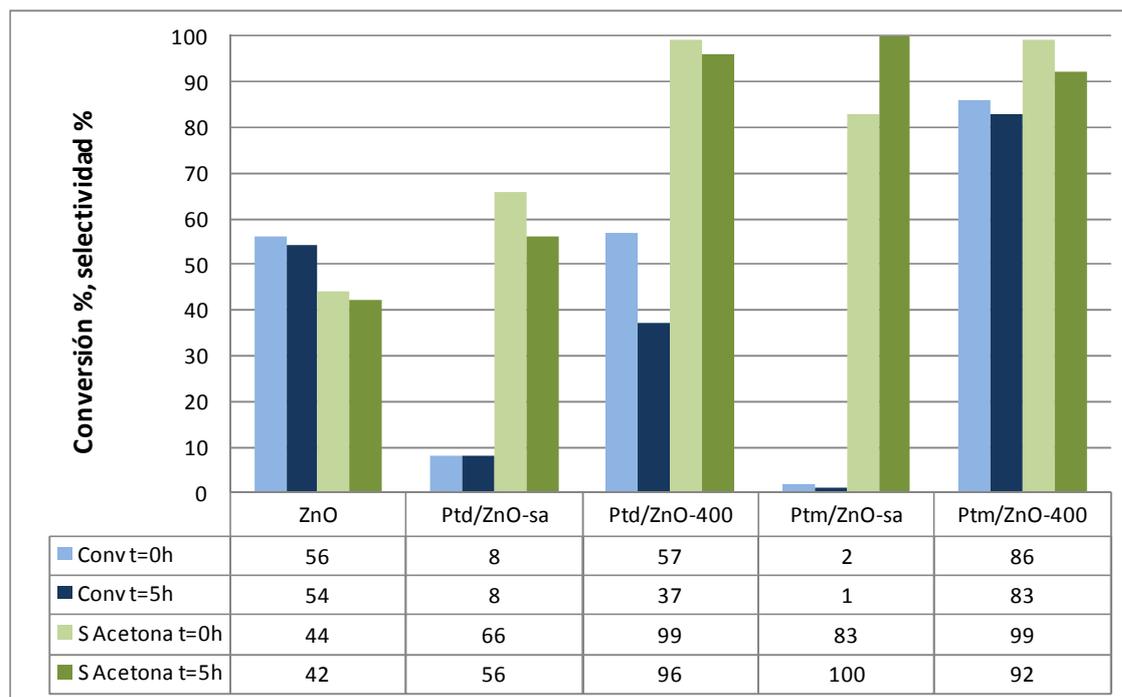


Figura VI.2.2. Resultados de conversión y selectividad hacia acetona iniciales y finales para fotooxidaciones selectivas de 2-propanol llevados a cabo por sistemas de platino soportados sobre ZnO.

Las diferencias catalíticas entre los catalizadores obtenidos por los dos métodos de síntesis, pueden ser causadas por la diferencia de metal depositado en ambos. Mientras que por deposición-precipitación se ha conseguido depositar un 3.6% en peso de platino, por el método deposición-precipitación modificado hemos conseguido un 5.1% en peso de platino (Tabla IV.2.b.1). Así, si comparamos la actividad de los sistemas sin reducir, el $Pt_d/ZnO-sa$, al haberse depositado menos cantidad de platino, tiene mayor actividad que el $Pt_m/ZnO-sa$.

Por otro lado, también parecer haber indicios de la influencia del tamaño de partícula metálica en la conversión. Tanto en el Pt_m/ZnO , como en el Pt_d/ZnO , se forma la aleación, pero el tamaño y homogeneidad de las partículas de platino son diferentes. Mediante microscopía TEM, se observa cómo el tamaño medio de las partículas de platino en el sólido Pt_m/ZnO (Figura IV.8.b.3) es 2.1 nm, con una homogeneidad en el tamaño de sus partículas de platino muy buena. Mientras que en el Pt_d/ZnO (Figura IV.8.b.7) las partículas de platino son más heterogéneas en el tamaño, y presentan un incremento del tamaño medio de partícula.

VII. Conclusiones

VII. Conclusiones.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de las investigaciones y presentados en esta Memoria, permiten obtener una serie de conclusiones que se detallan a continuación:

Hidrogenación selectiva de crotonaldehído sobre catalizadores metálicos soportados

- El platino es único metal ensayado que ha mostrado selectividad hacia el alcohol insaturado (2-butenol) durante el proceso de hidrogenación selectiva de crotonaldehído.
- El análisis de la influencia de las temperaturas de reducción del catalizador, seleccionadas a partir de las experiencias de reducción a temperatura programada, sobre el rendimiento del catalizador hacia 2-butenol indica que, por lo general, las temperaturas de reducción más bajas conducen a mejores selectividades al alcohol insaturado.
- Por lo que respecta al disolvente empleado en el medio de reacción, la adición de agua y aditivos básicos (NaOH) conduce a una mejora del rendimiento a 2-butenol. No obstante, la mejora asociada a la adición de NaOH no compensa los perjuicios medioambientales ocasionados por dicha adición.
- Los mejores resultados de selectividad se obtuvieron para el catalizador Pt_m/ZnO. La caracterización de este catalizador indica que el Pt se encuentra altamente disperso sobre el soporte y con un tamaño de partícula muy pequeño (1-2 nm) y homogéneo. El estudio de este catalizador mediante XRD, TEM (HAADF) y XPS muestra que durante el proceso de reducción, los cloruros provenientes del precursor conducen a la formación de especies oxiclорadas de zinc (ZnO_xCl_y) que desaparecen parcialmente a altas temperaturas de reducción.
- El estudio mediante *diseño factorial* del proceso de hidrogenación del crotonaldehído sobre Pt_m/ZnO indica que, de entre los factores analizados, el medio de reacción es el que mayor influencia ejerce sobre el rendimiento de la reacción, obteniéndose los mejores resultados cuando se utiliza agua pura

como disolvente. Las condiciones óptimas para la obtención de 2-butenol obtenidas en el estudio fueron: 80°C de temperatura, 80 psi de presión inicial de hidrógeno y 100% agua como disolvente.

- Los ensayos de reutilización realizados con el catalizador Pt_m/ZnO mostraron un ligero aumento de conversión y selectividad hasta el 3er uso seguido de una disminución de ambas en los usos sucesivos. Este comportamiento se asocia a la evolución de las especies cloradas en el catalizador, que van trasladándose progresivamente desde la partícula de Pt hacia las inmediaciones en el soporte (ZnO_xCl_y) y, finalmente, desapareciendo de éste conduciendo a una disminución en conversión y selectividad (4º y 5º uso).
- Las conclusiones anteriores muestran que la selectividad hacia el alcohol insaturado (2-butenol) dependen de la capacidad del catalizador y del medio de reacción de polarizar el enlace C=O del crotonaldehído. Esta polarización debilitaría dicho enlace y favorecería su reducción. Los mecanismos a través de los cuales esta polarización tendría lugar son:
 - ✓ Formación de puentes de hidrógeno entre el agua disolvente con el oxígeno del grupo carbonilo, detectada mediante FT-Raman.
 - ✓ La adsorción de la molécula de crotonaldehído a través de la interacción del grupo carbonilo con los centros ácidos de Lewis creados tras la formación de las especies oxiclорadas de cinc, en las inmediaciones de la partícula de Pt.
- Los catalizadores basados en Pt soportado sobre fosfatos naturales (NP) se han ensayado en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído con resultados muy dispares. Aquellos preparados mediante el método de deposición-precipitación modificado se han mostrado poco activos en el proceso, con conversiones menores del 18% y selectividades a 2-butenol casi nulas. Sin embargo, los catalizadores preparados mediante impregnación, han alcanzado conversiones medias (alrededor del 40%), a excepción del Pt_{i3}/NP que alcanzó el 80% de conversión, todos ellos con selectividades a 2-butenol entre el 30 y 40%. En los catalizadores preparados por impregnación (Pt_i/NP), se ha comprobado mediante XPS la existencia de interacciones entre el Pt y los elementos constituyentes del fosfato natural, que conducen a una especie de Pt con una

densidad de carga muy negativa. Estas interacciones no se observan en los catalizadores preparados mediante el método de deposición-precipitación modificado, Pt_m/NP.

Fotooxidación selectiva de 2-propanol, en fase gas

- La utilización del TiO₂ (P25, Degussa) en la fotooxidación selectiva del 2-propanol condujo a conversiones y selectividades a acetona medias-altas (60-75%). La incorporación de Pt a dicho semiconductor disminuye la *energía del gap* (E_g) lo que permite alcanzar conversiones cercanas al 100%, aunque la selectividad a acetona se resiente considerablemente al producirse la degradación total a CO₂ y H₂O.
- Cuando se utiliza ZnO como fotocatalizador los resultados son inferiores a los obtenidos con el P25, tanto en conversión como en selectividad a acetona. La incorporación de Pt al ZnO conduce casi a la pérdida total de fotoactividad. Sin embargo, tras someter al catalizador a un proceso de reducción a 400°C, éste se muestra mucho más activo, especialmente en el caso del Pt_m/ZnO-400 que conduce a conversiones del orden del 85% con selectividades cercanas al 100%. La mayor actividad de los catalizadores reducidos a 400°C se debería a la existencia de Pt⁰ así como a una posible interacción fuerte entre dicho metal y el ZnO (existencia de SMSI, aleación PtZn, detectadas mediante DRX).
- Los catalizadores basados en TiO₂ sintetizado sobre fosfatos naturales (NP) se han mostrado poco activos en la fotooxidación selectiva del 2-propanol (3-13% de conversión), aunque con selectividades del orden del 65-85%. Se ha comprobado que los fosfatos naturales retardan la cristalización del TiO₂ debido a las interacciones observadas entre el mismo y el fosfato natural, de forma que a 500°C no se observan las fases cristalinas correspondientes al TiO₂.

VIII. Bibliografía

VIII. Bibliografia.

1. Consonni, M.; Jokic, D.; Yu Murzin, D.; Touroude, R. High Performances of Pt/ZnO Catalysts in Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde. *J. Catal.* **1999**, *188* (1), 165-175.
2. Augustine, R. L. Selective heterogeneously catalyzed hydrogenations. *Catal. Today* **1997**, *37* (4), 419-440.
3. Berger, A.; de Souza, R. F.; Delgado, M. R.; Dupont, J. Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity. *Tetrah. Assym.* **2001**, *12* (13), 1825-1828.
4. Hoang-Van, C.; Zegaoui, O. Studies of high surface area Pt/MoO₃ and Pt/WO₃ catalysts for selective hydrogenation reactions. II. Reactions of acrolein and allyl alcohol. *Appl. Catal. A* **1997**, *164* (1-2), 91-103.
5. Reyes, P.; Aguirre, M. C.; Fierro, J. L. G.; Santori, G.; Ferretti, O. Hydrogenation of crotonaldehyde on Rh-Sn/SiO₂ catalysts prepared by reaction of tetrabutyltin on prerduced Rh/SiO₂ precursors. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *184* (1-2), 431-441.
6. Singh, U. K.; Albert Vannice, M. Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Pt/SiO₂ Catalysts: I. Temperature Effects on Activity and Selectivity. *J. Catal.* **2000**, *191* (1), 165-180.
7. Gebauer-Henke, E.; Grams, J.; Szubiakiewicz, E.; Farbotko, J.; Touroude, R.; Rynkowski, J. Pt/Ga₂O₃ catalysts of selective hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Catal.* **2007**, *250* (2), 195-208.
8. Kun, I.; Szollosi, G.; Bartok, M. Crotonaldehyde hydrogenation over clay-supported platinum catalysts. *J. Mol. Catal. A* **2001**, *169* (1-2), 235-246.
9. Claus, P. Selective hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds. *Top. Catal.* **1998**, *5* (1), 51-62.
10. Milone, C.; Ingoglia, R.; Schipilliti, L.; Crisafulli, C.; Neri, G.; Galvagno, S. Selective hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated ketone to [alpha],[beta]-unsaturated alcohol on gold-supported iron oxide catalysts: Role of the support. *J. Catal.* **2005**, *236* (1), 80-90.
11. Milone, C.; Crisafulli, C.; Ingoglia, R.; Schipilliti, L.; Galvagno, S. A comparative study on the selective hydrogenation of [alpha],[beta] unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today* **2007**, *122* (3-4), 341-351.
12. Masel, R.I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience, New York 1996.
13. Zanella, R.; Louis, C.; Giorgio, S.; Touroude, R. Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism. *J. Catal.* **2004**, *223* (2), 328-339.
14. Cabiac, A.; Cacciaguerra, T.; Trens, P.; Durand, R.; Delahay, G.; Medevielle, A.; Plée, D.; Coq, B. Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation. *Appl. Catal. A* **2008**, *340* (2), 229-235.
15. Chen, B.; Dingerdissen, U.; Krauter, J. G. E.; Lansink Rotgerink, H. G. J.; Mobus, K.; Ostgard, D. J.; Panster, P.; Riermeier, T. H.; Seebald, S.; Tacke, T.; Trauthwein, H. New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. *Appl. Catal. A* **2005**, *280* (1), 17-46.
16. Singh, U. K.; Vannice, M. A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts -- a review. *Appl. Catal. A* **2001**, *213* (1), 1-24.
17. Singh, U. K.; Vannice, M. A. Liquid-Phase Citral Hydrogenation over SiO₂-Supported Group VIII Metals. *J. Catal.* **2001**, *199* (1), 73-84.
18. Lashdaf, M.; Krause, A. O. I.; Lindblad, M.; Tiitta, M.; Venalainen, T. Behaviour of palladium and ruthenium catalysts on alumina and silica prepared by gas and liquid phase deposition in cinnamaldehyde hydrogenation. *Appl. Catal. A* **2003**, *241* (1-2), 65-75.
19. Hajek, J.; Kumar, N.; Maki-Arvela, P.; Salmi, T.; Murzin, D. Y.; Paseka, I.; Heikkila, T.; Laine, E.; Laukkanen, P.; Vayrynen, J. Ruthenium-modified MCM-41 mesoporous molecular sieve and Y zeolite catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl. Catal. A* **2003**, *251* (2), 385-396.

20. Silva, A. M.; Santos, O. A. A.; Mendes, M. J.; Jordao, E.; Fraga, M. A. Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts. *Appl. Catal. A* **2003**, *241* (1-2), 155-165.
21. Maki-Arvela, P.; Tiainen, L. P.; Neyestanaki, A. K.; Sjöholm, R.; Rantakyla, T. K.; Laine, E.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Liquid phase hydrogenation of citral: suppression of side reactions. *Appl. Catal. A* **2002**, *237* (1-2), 181-200.
22. Bachiller-Baeza, B.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Influence of Mg and Ce addition to ruthenium based catalysts used in the selective hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes. *Appl. Catal. A* **2001**, *205* (1-2), 227-237.
23. Kaspar, J.; Graziani, M.; Escobar, G. P.; Trovarelli, A. Chemoselective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds over groups 8 and 9 titania-supported metal catalysts. *J. Mol. Catal. A* **1992**, *72* (2), 243-251.
24. Ronzon, E.; Del Angel, G. Effect of rhodium precursor and thermal treatment on the hydrogenation of 2-cyclohexenone on Rh/SiO₂ Catalysts. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148* (1-2), 105-115.
25. Sordelli, L.; Psaro, R.; Vlaic, G.; Cepparo, A.; Recchia, S.; Dossi, C.; Fusi, A.; Zanoni, R. EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation. *J. Catal.* **1999**, *182* (1), 186-198.
26. Han, X.; Zhou, R.; Yue, B.; Zheng, X. Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pt/ZrO₂ Catalyst Modified by Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Catal. Lett.* **2006**, *109* (3 - 4), 157-161.
27. Rodrigues, E. L.; Bueno, J. M. C. Co/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: influence of the Co surface structure on selectivity. *Appl. Catal. A* **2002**, *232* (1-2), 147-158.
28. Rodrigues, E. L.; Bueno, J. M. C. Co/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: III. Promoting effect of zinc. *Appl. Catal. A* **2004**, *257* (2), 201-211.
29. Reyes, P.; Aguirre, M. C.; Melian-Cabrera, I.; Lopez Granados, M.; Fierro, J. L. G. Interfacial Properties of an Ir/TiO₂ System and Their Relevance in Crotonaldehyde Hydrogenation. *J. Catal.* **2002**, *208* (1), 229-237.
30. Breen, J. P.; Burch, R.; Gomez-Lopez, J.; Griffin, K.; Hayes, M. Steric effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol using an Ir/C catalyst. *Appl. Catal. A* **2004**, *268* (1-2), 267-274.
31. Bergault, I.; Fouilloux, P.; Joly-Vuillemin, C.; Delmas, H. Kinetics and Intraparticle Diffusion Modelling of a Complex Multistep Reaction: Hydrogenation of Acetophenone over a Rhodium Catalyst. *J. Catal.* **1998**, *175* (2), 328-337.
32. Chin, S. Y.; Lin, F. J.; Ko, A. N. Vapour Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts: Interesting Reaction Network. *Catal. Lett.* **2009**, *132* (3), 389-394.
33. Court, J.; Janati-Idrissi, F.; Vidal, S. Selective hydrogenation of citral in the liquid phase over un supported nickel-molibdenum catalysts Ni_{1-x}Mo_x. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *59*, 193.
34. Reddy, B. M.; Kumar, G. M.; Ganesh, I.; Khan, A. Vapour phase hydrogenation of cinnamaldehyde over silica supported transition metal-based bimetallic catalysts. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *247* (1-2), 80-87.
35. Keane, M. A. Gas phase hydrogenation/hydrogenolysis of benzaldehyde and o-tolualdehyde over Ni/SiO₂. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118* (2), 261-269.
36. Dandekar, A.; Vannice, M. A. Crotonaldehyde Hydrogenation on Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂ SMSI Catalysts. *J. Catal.* **1999**, *183* (2), 344-354.
37. Delbecq, F.; Sautet, P. Competitive C=C and C=O adsorption of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions - A Theoretical Approach. *J. Catal.* **1995**, *152* (2), 217-236.
38. von Arx, M.; Mallat, T.; Baiker, A. Unprecedented selectivity behaviour in the hydrogenation of an [alpha],[beta]-unsaturated ketone: hydrogenation of ketoisophorone over alumina-supported Pt and Pd. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148* (1-2), 275-283.
39. Yilmaz, S.; Ucar, S.; Artok, L.; Gulec, H. The kinetics of citral hydrogenation over Pd supported on clinoptilolite rich natural zeolite. *Appl. Catal. A* **2005**, *287* (2), 261-266.

40. Lashdaf, M.; Hatanpaa, T.; Krause, A. O. I.; Lahtinen, J.; Lindblad, M.; Tiitta, M. Deposition of palladium and ruthenium [beta]-diketonates on alumina and silica supports in gas and liquid phase. *Appl. Catal. A* **2003**, *241* (1-2), 51-63.
41. Concepcion, P.; Corma, A.; Silvestre-Albero, J.; Franco, V.; Chane-Ching, J. Y. Chemoselective hydrogenation catalysts: Pt on mesostructured CeO₂ nanoparticles embedded within ultrathin layers of SiO₂ binder. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (17), 5523-5532.
42. Ammari, F.; Milone, C.; Touroude, R. Selective hydrogenation of crotonaldehyde on Pt/ZnCl₂/SiO₂ catalysts. *J. Catal.* **2005**, *235* (1), 1-9.
43. Bhanage, B.; Ikushima, Y.; Shirai, M.; Arai, M. The selective formation of unsaturated alcohols by hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes in supercritical carbon dioxide using unpromoted Pt/Al₂O₃ catalyst. *Catal. Lett.* **1999**, *62* (2), 175-177.
44. Merlo, A. B.; Santori, G. F.; Sambeth, J.; Siri, G. J.; Casella, M. n. L.; Ferretti, O. A. Hydrogenation of crotonaldehyde and butyraldehyde on silica supported Pt and PtSn catalysts: A drifts study. *Catal. Commun.* **2006**, *7* (4), 204-208.
45. Serrano-Ruiz, J. C.; Luettich, J.; Sepulveda-Escribano, A.; Rodriguez-Reinoso, F. Effect of the support composition on the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. *J. Catal.* **2006**, *241* (1), 45-55.
46. Toebes, M. L.; Zhang, Y.; Hajek, J.; Alexander Nijhuis, T.; Bitter, J. H.; Jos van Dillen, A.; Murzin, D. Y.; Koningsberger, D. C.; de Jong, K. P. Support effects in the hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: characterization and catalysis. *J. Catal.* **2004**, *226* (1), 215-225.
47. Vilella, I. M.; Borbáth, I.; Margitfalvi, J. L.; Lázár, K.; De Miguel, S. R.; Scelza, O. A. PtSn/SiO₂ catalysts prepared by controlled surface reactions for citral hydrogenation in liquid phase. *Appl. Catal. A* **2007**, *326* (1), 37-47.
48. Serrano-Ruiz, J. C.; Lopez-Cudero, A.; Solla-Gullon, J.; Sepulveda-Escribano, A.; Aldaz, A.; Rodriguez-Reinoso, F. Hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes over polycrystalline, (111) and (100) preferentially oriented Pt nanoparticles supported on carbon. *J. Catal.* **2008**, *253* (1), 159-166.
49. Abid, M.; Paul-Boncour, V.; Touroude, R. Pt/CeO₂ catalysts in crotonaldehyde hydrogenation: Selectivity, metal particle size and SMSI states. *Appl. Catal. A* **2006**, *297* (1), 48-59.
50. Koo-amornpattana, W.; Winterbottom, J. M. Pt and Pt-alloy catalysts and their properties for the liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal. Today* **2001**, *66* (2-4), 277-287.
51. Malathi, R.; Viswanath, R. P. Citral hydrogenation on supported platinum catalysts. *Appl. Catal. A* **2001**, *208* (1-2), 323-327.
52. Szollosi, G.; Torok, B.; Baranyi, L.; Bartok, M. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over Pt/K-10 catalyst. *J. Catal.* **1998**, *179* (2), 619-623.
53. Ravasio, N.; Antenori, M.; Gargano, M.; Rossi, M. Chemoselectivity and regioselectivity in the hydrogenation of alpha,beta-unsaturated carbonyl-compounds promoted by Cu/Al₂O₃. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 267-274.
54. Saadi, A.; Rassoul, Z.; Bettahar, M. M. Gas phase hydrogenation of benzaldehyde over supported copper catalysts. *J. Mol. Catal. A* **2000**, *164* (1-2), 205-216.
55. Nagaraja, B. M.; Siva Kumar, V.; Shasikala, V.; Padmasri, A. H.; Sreedhar, B.; David Raju, B.; Rama Rao, K. S. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Catal. Commun.* **2003**, *4* (6), 287-293.
56. Chambers, A.; Jackson, S. D.; Stirling, D.; Webb, G. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported copper catalysts. *J. Catal.* **1997**, *168* (2), 301-314.
57. HUBAUT, R.; DAAGE, M.; BONNELLE, J. P. Selective hydrogenation over copper chromite catalysts. IV.- Hydrogenation selectivity for unsaturated aldehydes and cetones. *Appl. Catal.* **1986**, 231-241.
58. Hutchings, G. J.; King, F.; Okoye, I. P.; Padley, M. B.; Rochester, C. H. Modification of selectivity in the hydrogenation of crotonaldehyde using Cu/Al₂O₃ catalysts modified with sulfur- compounds - effect of sulfur source. *J. Catal.* **1994**, *148*, 464-469.

59. Ferhat, Z.; Derouault, A.; Barrault, J.; Bettahar, M. Hydrogenation of cinnamaldehyde in liquid phase in the presence of copper supported catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *76* (2), 249-258.
60. Claus, P.; Kraak, P.; Schödel, R. Selective hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes to allylic alcohols over supported monometallic and bimetallic Ag catalysts. In *Stud. Surf. Sci. Catal. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV, Proceedings of the 4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, Volume 108 ed.; Blaser, H. U., Ed.; Elsevier: 1997; pp 281-288.
61. Volckmar, C. E.; Bron, M.; Bentrup, U.; Martin, A.; Claus, P. Influence of the support composition on the hydrogenation of acrolein over Ag/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.* **2009**, *261* (1), 1-8.
62. Bailie, J. E.; Hutchings, G. J. Effect of thiophene modification on supported metal catalysts for the hydrogenation of but-2-enal. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *177* (2), 209-214.
63. Bron, M.; Teschner, D.; Knop-Gericke, A.; Steinhauer, B.; Scheybal, A.; Havecker, M.; Wang, D.; Fodisch, R.; Honicke, D.; Wootsch, A. Bridging the pressure and materials gap: in-depth characterisation and reaction studies of silver-catalysed acrolein hydrogenation. *J. Catal.* **2005**, *234* (1), 37-47.
64. Claus, P.; Hofmeister, H. Electron Microscopy and Catalytic Study of Silver Catalysts: Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (14), 2766-2775.
65. Campo, B.; Petit, C.; Volpe, M. A. Hydrogenation of crotonaldehyde on different Au/CeO₂ catalysts. *J. Catal.* **2008**, *254* (1), 71-78.
66. Campo, B.; Volpe, M.; Ivanova, S.; Touroude, R. Selective hydrogenation of crotonaldehyde on Au/HSA-CeO₂ catalysts. *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 162-171.
67. Chen, H. Y.; Chang, C. T.; Chiang, S. J.; Liaw, B. J.; Chen, Y. Z. Selective hydrogenation of crotonaldehyde in liquid-phase over Au/Mg₂AlO hydrotalcite catalysts. *Appl. Catal. A* **2010**, *381* (1-2), 209-215.
68. Milone, C.; Ingoglia, R.; Pistone, A.; Neri, G.; Frusteri, F.; Galvagno, S. Selective hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated ketones to [alpha],[beta]-unsaturated alcohols on gold-supported catalysts. *J. Catal.* **2004**, *222* (2), 348-356.
69. Yang, Q. Y.; Zhu, Y.; Tian, L.; Xie, S. H.; Pei, Y.; Li, H.; Li, H. X.; Qiao, M. H.; Fan, K. N. Preparation and characterization of Au-In/APTMS-SBA-15 catalysts for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol. *Appl. Catal. A* **2009**, *369* (1-2), 67-76.
70. Claus, P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. *Appl. Catal. A* **2005**, *291* (1-2), 222-229.
71. Pei, Y.; Guo, P. J.; Zhu, L. J.; Yan, S. R.; Qiao, M. H.; Fan, K. N. Selective hydrogenation of crotonaldehyde over Au nanoparticles confined in APTS-functionalized mesoporous silicas. In *Stud. Surf. Sci. Catal. From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Proceedings of the 15th International Zeolite Conference*, Volume 170, Part 2 Elsevier: **2007**; pp 1174-1181.
72. Backman, H.; Jensen, J.; Klingstedt, F.; Warná, J.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Kinetics and modeling of H₂/D₂ exchange over Ag/Al₂O₃. *Appl. Catal. A* **2004**, *273* (1-2), 303-307.
73. Mertens, P. G. N.; Cuypers, F.; Vandezande, P.; Ye, X.; Verpoort, F.; Vankelecom, I. F. J.; De Vos, D. E. Ag⁰ and Co⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances. *Appl. Catal. A* **2007**, *325* (1), 130-139.
74. Mohr, C.; Hofmeister, H.; Claus, P. The influence of real structure of gold catalysts in the partial hydrogenation of acrolein. *J. Catal.* **2003**, *213* (1), 86-94.
75. Claus, P.; Brückner, A.; Mohr, C.; 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.* **2000**, *122* (46), 11430-11439.
76. Singh, U. K.; Albert Vannice, M. The influence of metal-support interactions during liquid-phase hydrogenation of an [alpha], [beta]-unsaturated aldehyde over Pt. In *Stud. Surf. Sci. Catal. 12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC*, Volume 130, Part 1 ed.; Avelino Corma, Ed.; Elsevier: **2000**; pp 497-502.

77. Grunert, W.; Brückner, A.; Hofmeister, H.; Claus, P. Structural Properties of Ag/TiO₂ Catalysts for acrolein hydrogenation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (18), 5709-5717.
78. Englisch, M.; Ranade, V. S.; Lercher, J. A. Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ catalysts. *Appl. Catal. A* **1997**, *163* (1-2), 111-122.
79. Delbecq, F.; Sautet, P. A density functional study of adsorption structures of unsaturated aldehydes on Pt(111): A key factor for hydrogenation selectivity. *J. Catal.* **2002**, *211* (2), 398-406.
80. Corma, A.; Martin-Aranda, R. M. Alkaline-substituted sepiolites as a new type of strong base catalyst. *J. Catal.* **1991**, *130*, 130.
81. Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.* **2003**, *216* (1-2), 298-312.
82. Malyala, R. V.; Rode, C. V.; Arai, M.; Hegde, S. G.; Chaudhari, R. V. Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. *Appl. Catal. A* **2000**, *193* (1-2), 71-86.
83. Chatterjee, M.; Zhao, F. Y.; Ikushima, Y. Effect of synthesis variables on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-MCM-48 in supercritical CO₂ medium. *Appl. Catal. A* **2004**, *262* (1), 93-100.
84. De bruyn, M.; Limbourg, M.; Denayer, J.; Baron, G. V.; Parvulescu, V.; Grobet, P. J.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. Mesoporous Zr and Hf catalysts for chemoselective MPV reductions of unsaturated ketones. *Appl. Catal. A* **2003**, *254*, 189-201.
85. Finiels, A.; Geneste, P.; Moreau, C. Transfer of concepts from homogeneous to heterogeneous catalysis: use of Hammett relationships to assess reaction mechanisms and nature of active sites in reactions catalyzed by sulfides, metals, clays and zeolites. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107* (1-3), 385-391.
86. Ammari, F.; Lamotte, J.; Touroude, R. An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Catal.* **2004**, *221* (1), 32-42.
87. Bertero, N. M.; Trasarti, A. F.; Moraweck, B.; Borgna, A.; Marchi, A. J. Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported bimetallic Pt-Co catalysts. *Appl. Catal. A* **2009**, *358* (1), 32-41.
88. Aramendia, M. A.; Colmenares, J. C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Moreno, J. M.; Navio, J. A.; Urbano, F. J. Effect of the redox treatment of Pt/TiO₂ system on its photocatalytic behaviour in the gas phase selective photooxidation of propan-2-ol. *Catal. Today* **2007**, *128* (3-4), 235-244.
89. Zhang, M.; Jin, Z.; Zhang, Z.; Dang, H. Study of strong interaction between Pt and TiO₂ under oxidizing atmosphere. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *250* (1-4), 29-34.
90. Coloma, F.; Sepulveda-Escribano, A.; Fierro, J. L. G.; Rodriguez-Reinoso, F. gas-phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Activated carbon catalysts - Influence of the oxygen-surface groups on the support. *Appl. Catal. A* **1997**, *150* (1), 165-183.
91. Okumura, M.; Akita, T.; Haruta, M. Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts. *Catal. Today* **2002**, *74* (3-4), 265-269.
92. Ruppert, A. M.; Paryjczak, T. Pt/ZrO₂/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: Tuning the SMSI effect for optimum performance. *Appl. Catal. A* **2007**, *320*, 80-90.
93. Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Sepulveda-Escribano, A. Improved Metal-Support Interaction in Pt/CeO₂/SiO₂ Catalysts after Zinc Addition. *J. Catal.* **2002**, *210* (1), 127-136.
94. Hidalgo-Carrillo, J. s.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. Support and solvent effects on the liquid-phase chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt catalysts. *Appl. Catal. A* **2010**, *385* (1-2), 190-200.
95. Hoang, D. L.; Lieske, H. Effect of Hydrogen Treatments on ZrO₂ and Pt/ZrO₂ Catalysts. *Catal. Lett.* **1994**, *27* (1-2), 33-42.
96. Srinivas, S. T.; Prasad, P. S. S.; Rao, P. K. Effect of support modification on the chlorobenzene hydrodechlorination activity on Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Lett.* **1998**, *50* (1-2), 77-82.
97. Poondi, D.; Vannice, M. A. The influence of MSI (metal-support interactions) on phenylacetaldehyde hydrogenation over Pt catalysts. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *124* (1), 79-89.

98. Liberkova, K.; Touroude, R. Performance of Pt/SnO₂ catalyst in the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180* (1-2), 221-230.
99. Abid, M.; Touroude, R. Pt/CeO₂; catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde: high performance of chlorine free catalysts. *Catal. Lett.* **2000**, *69* (3), 139-144.
100. Abid, M.; Ehret, G.; Touroude, R. Pt/CeO₂ catalysts: Correlation between nanostructural properties and catalytic behaviour in selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Appl. Catal. A* **2001**, *217* (1-2), 219-229.
101. Lafaye, G.; Ekou, T.; Micheaud-Especel, C.; Montassier, C.; Marecot, P. Citral hydrogenation over alumina supported Rh-Ge catalysts: Effects of the reduction temperature. *Appl. Catal. A* **2004**, *257* (1), 107-117.
102. Coloma, F.; Llorca, J.; Homs, N.; Ramirez de la Piscina, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Sepulveda-Escribano, A. Crotonaldehyde hydrogenation over alumina and silica supported Pt-Sn catalysts of different composition. In situ DRIFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (13), 3063-3069.
103. Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Role of the residual chlorides in platinum and ruthenium catalysts for the hydrogenation of [alpha],[beta]-unsaturated aldehydes. *Appl. Catal. A* **2000**, *192* (2), 289-297.
104. Scarano, D.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Bertarione, S.; Spoto, G. Hydrogen adsorption and spill-over effects on H-Y and Pd-containing Y zeolites: An experimental and theoretical investigation. *Appl. Catal. A: General* **2006**, *307* (1), 3-12.
105. Arai, M.; Takahashi, H.; Shirai, M.; Nishiyama, Y.; Ebina, T. Effects of preparation variables on the activity of alumina-supported platinum catalysts for liquid phase cinnamaldehyde hydrogenation. *Appl. Catal. A* **1999**, *176* (2), 229-237.
106. Baijun, L.; Lianhai, L.; Bingchun, W.; Tianxi, C.; Katsuyoshi, I. Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids. *Appl. Catal. A* **1998**, *171* (1), 117-122.
107. Rao, R.; Dandekar, A.; Baker, R. T. K.; Vannice, M. A. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. *J. Catal.* **1997**, *171* (2), 406-419.
108. Shirai, M.; Tanaka, T.; Arai, M. Selective hydrogenation of [alpha]-, [beta]-unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol with supported platinum catalysts at high pressures of hydrogen. *J. Mol. Catal. A* **2001**, *168* (1-2), 99-103.
109. Yamada, H.; Goto, S. The effect of solvents polarity on selective hydrogenation of unsaturated aldehyde in gas-liquid-solid three phase reactor. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2003**, *36* (5), 586-589.
110. Mukherjee, S.; Vannice, M. A. Solvent effects in liquid-phase reactions II. Kinetic modeling for citral hydrogenation. *J. Catal.* **2006**, *243* (1), 131-148.
111. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. Selective liquid-phase hydrogenation of citral over palladium. *J. Catal.* **1997**, *172* (1), 46-54.
112. Chatterjee, M.; Ikushima, Y.; Zhao, F. Y. Highly Efficient Hydrogenation of Cinnamaldehyde Catalyzed by Pt-MCM-48 in Supercritical Carbon Dioxide. *Catal. Lett.* **2002**, *82* (1), 141-144.
113. Anderson, K.; Goodrich, P.; Hardacre, C.; Rooney, D. W. Heterogeneously catalysed selective hydrogenation reactions in ionic liquids. *Green Chem.* **2003**, *5* (4), 448-453.
114. Recchia, S.; Dossi, C.; Poli, N.; Fusi, A.; Sordelli, L.; Psaro, R. Outstanding Performances of Magnesia-Supported Platinum-Tin Catalysts for Citral Selective Hydrogenation. *J. Catal.* **1999**, *184* (1), 1-4.
115. Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. and Photobiol. C* **2008**, *9* (1), 1-12.
116. Aramendia, M. A.; Colmenares, J. C.; López-Fernández, S.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Moreno, J. M.; Urbano, F. J. Photocatalytic degradation of chlorinated pyridines in titania aqueous suspensions. *Catal. Today* **2008**, *138* (1-2), 110-116.

117. Aramendia, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Moreno, J. M.; Urbano, F. J. Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO₂. *Catal. Today* **2005**, *101* (3-4), 187-193.
118. Mohseni, M.; David, A. Gas phase vinyl chloride (VC) oxidation using TiO₂-based photocatalysis. *Appl. Catal. B* **2003**, *46* (2), 219-228.
119. Rengaraj, S.; Li, X. Z. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *243* (1), 60-67.
120. Zhu, X.; Yuan, C.; Bao, Y.; Yang, J.; Wu, Y. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *229* (1-2), 95-105.
121. Zhang, Y.; Crittenden, J. C.; Hand, D. W.; Perram, D. L. Destruction of Organic-Compounds in Water Using Supported Photocatalysts. *J. Sol. Energy. Eng.* **1996**, *118* (2), 123-129.
122. Iyer, A.; Galindo, H.; Sithambaram, S.; King'ondou, C.; Chen, C. H.; Suib, S. L. Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation. *Appl. Catal. A* **2010**, *375* (2), 295-302.
123. Ouidri, S.; Khalaf, H. Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂-pillared clays. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *207* (2-3), 268-273.
124. Teramura, K.; Tanaka, T.; Hosokawa, T.; Ohuchi, T.; Kani, M.; Funabiki, T. Selective photo-oxidation of various hydrocarbons in the liquid phase over V₂O₅/Al₂O₃. *Catal. Today* **2004**, *96* (4), 205-209.
125. Yang, H. C.; Lin, H. Y.; Chien, Y. S.; Wu, J.; Wu, H. H. Mesoporous TiO₂/SBA-15, and Cu/TiO₂/SBA-15 Composite Photocatalysts for Photoreduction of CO₂ to Methanol. *Catal. Lett.* **2009**, *131* (3), 381-387.
126. Bell, L. M.; Murray, G. M. Selective photo-reduction of N-nitroamines combined with micellar electrokinetic chromatography and laser fluorimetric detection. *J. Chromatog. B* **2005**, *826* (1-2), 160-168.
127. Ortega, M. c. a. a.; Rodríguez, M.; Campos, P. J. Zn-mediated catalytic photoreduction of aldimines. One-pot synthesis and separation of meso and d,l C₂ symmetrical diamines. *Tetrahedron* **2004**, *60* (31), 6475-6478.
128. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63* (12), 515-582.
129. Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108* (1), 1-35.
130. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69-96.
131. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **1999**, *53* (1), 115-129.
132. Tariq, M. A.; Faisal, M.; Muneer, M.; Bahnemann, D. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *265* (1-2), 231-236.
133. Bhatkhande, D. S.; Kamble, S. P.; Sawant, S. B.; Pangarkar, V. G. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chem. Eng. J.* **2004**, *102* (3), 283-290.
134. Palmisano, G.; Addamo, M.; Augugliaro, V.; Caronna, T.; Di Paola, A.; Lopez, E. G.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catal. Today* **2007**, *122* (1-2), 118-127.
135. Friesen, D. A.; Morello, L.; Headley, J. V.; Langford, C. H. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by Cs₃PW₁₂O₄₀ and TiO₂ colloidal photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, *133* (3), 213-220.
136. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; Gonzalez-Diaz, O.; Tello Rendon, E.; Herrera Melian, J. A.; Colon, G.; Navio, J. A.; Perez Peña, J. Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *215* (1-2), 153-160.

137. Haque, M. M.; Muneer, M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *145* (1-2), 51-57.
138. Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *298* (2), 730-741.
139. Tunesi, S.; Anderson, M. A. Photocatalysis of 3,4-DCB in TiO₂ aqueous suspensions; effects of temperature and light intensity; CIR-FTIR interfacial analysis. *Chemosphere* **1987**, *16* (7), 1447-1456.
140. Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poullos, I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Appl. Catal. B* **2005**, *59* (1-2), 81-89.
141. Muradov, N. Z.; Raissi, A.; Muzzey, D.; Painter, C. R.; Kemme, M. R. Selective photocatalytic destruction of airborne VOCs. *Solar Energy* **1996**, *56* (5), 445-453.
142. Shimizu, K. I.; Kaneko, T.; Fujishima, T.; Kodama, T.; Yoshida, H.; Kitayama, Y. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays. *Appl. Catal. A* **2002**, *225* (1-2), 185-191.
143. Corma, A.; Garcia, H. Zeolite-based photocatalysts. *Chem. Commun.* **2004**, (13), 1443-1459.
144. Hu, Y.; Nagai, Y.; Rahmawaty, D.; Wei, C.; Anpo, M. Characteristics of the photocatalytic oxidation of methane into methanol on V-containing MCM-41 catalysts. *Catal. Lett.* **2008**, *124* (1), 80-84.
145. Xie, C.; Xu, Z.; Yang, Q.; Li, N.; Zhao, D.; Wang, D.; Du, Y. Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania-silica mixed oxides and sulfated titania. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *217* (1-2), 193-201.
146. Shimizu, K. I.; Akahane, H.; Kodama, T.; Kitayama, Y. Selective photo-oxidation of benzene over transition metal-exchanged BEA zeolite. *Appl. Catal. A* **2004**, *269* (1-2), 75-79.
147. Kluson, P.; Luskova, H.; Cervený, L.; Klisakova, J.; Cajthaml, T. Partial photocatalytic oxidation of cyclopentene over titanium(IV) oxide. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *242* (1-2), 62-67.
148. Xue, X.; Xu, Y. Selective photooxidation of cyclohexene with molecular oxygen sensitized by palladium phthalocyaninesulfonate. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *276* (1-2), 80-85.
149. Almquist, C. B.; Biswas, P. The photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity. *Appl. Catal. A* **2001**, *214* (2), 259-271.
150. Gonzalez, M. A.; Howell, S. G.; Sikdar, S. K. Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase. *J. Catal.* **1999**, *183* (1), 159-162.
151. Navio, J. A.; Colon, G.; Macias, M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Marinas, J. M. Catalytic properties of ZrO₂-SiO₂: Effects of sulfation in the cyclohexene isomerization reaction. *J. Catal.* **1996**, *161* (2), 605-613.
152. Murata, C.; Hattori, T.; Yoshida, H. Electrophilic property of photoformed on isolated Ti species in silica promoting alkene epoxidation. *J. Catal.* **2005**, *231* (2), 292-299.
153. Augugliaro, V.; Kisch, H.; Loddo, V.; López-Muñoz, M. J.; Márquez-Ivarez, C.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Parrino, F.; Yurdakal, S. Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide: 1. Selectivity enhancement by aliphatic alcohols. *Appl. Catal. A* **2008**, *349* (1-2), 182-188.
154. Aramendia, M. A.; Colmenares, J. C.; Lopez-Fernandez, S.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol. *Catal. Today* **2007**, *129* (1-2), 102-109.
155. Addamo, M.; Augugliaro, V.; Bellardita, M.; Di Paola, A.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Yurdakal, S. Environmentally Friendly Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Brookite TiO₂. *Catal. Lett.* **2008**, *126* (1), 58-62.
156. Pillai, U. R.; Sahle-Demessie, E. Selective oxidation of alcohols in gas phase using light-activated titanium dioxide. *J. Catal.* **2002**, *211* (2), 434-444.
157. Farhadi, S.; Afshari, M.; Maleki, M.; Babazadeh, Z. Photocatalytic oxidation of primary and secondary benzylic alcohols to carbonyl compounds catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ under an O₂ atmosphere. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (49), 8483-8486.

158. Colmenares, J. C.; Aramendia, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Appl. Catal. A* **2006**, *306*, 120-127.
159. Berndt, H.; Lietz, G.; Volter, J. Zinc Promoted H-ZSM-5 Catalysts for conversion of propane to aromatics .2. Nature of the active-sites and their activation. *Appl. Catal. A*. **1996**, *146* (2), 365-379.
160. You, X.; Chen, F.; Zhang, J.; Anpo, M. A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. *Catal. Lett.* **2005**, *102* (3 - 4), 247-250.
161. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Moreno, A.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. Catalysts of Pt deposited on SiO₂/AlPO₄ and mixed systems. Application to the dehydrogenation of cyclohexane and methylcyclohexane. *Curr. Top. in Collo. Interface Sci.* **2003**, *6*, 143-147.
162. Fung, S. C.; Sinfelt, J. Hydrogenolysis of methyl chloride on metals. *J. Catal.* **1987**, *103*, 220-223.
163. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂. *J. Amer. Chem. Soc.* **1978**, *100* (1), 170-175.
164. Green, R.; Morrall, P.; Bowker, M. CO Spillover and Oxidation on Pt/TiO₂. *Catal. Lett.* **2004**, *98* (2), 129-133.
165. Herrmann, J. M.; Gravelle-Rumeau-Maillot, M.; Gravelle, P. C. A microcalorimetric study of metal-support interaction in the Pt/TiO₂ system. *J. Catal.* **1987**, *104* (1), 136-146.
166. Chou, P.; Vannice, M. A. Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium : III. Influence of crystallite size and support on O₂ adsorption. *J. Catal.* **1987**, *105* (2), 342-351.
167. Vannice, M. A. The use of metal-support interactions to selectively activate carbonyl bonds. *J. Mol. Catal.* **1990**, *59* (2), 165-177.
168. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309-319.
169. Robertson, S. D.; McNicol, B. D.; De Baas, J. H.; Kloet, S. C.; Jenkins, J. W. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. *J. Catal.* **1975**, *37* (3), 424-431.
170. Moreno, J. M.; Aramendia, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. Hydrodechlorination of 3-chloropyridine and chlorobenzene in methanol solution over alkali-modified zirconia-supported palladium catalysts. *Appl. Catal. B* **2005**, *59* (3-4), 275-283.
171. Mitsui, T.; Tsutsui, K.; Matsui, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. Catalytic abatement of acetaldehyde over oxide-supported precious metal catalysts. *Appl. Catal. B* **2008**, *78* (1-2), 158-165.
172. Apostolescu, N.; Geiger, B.; Hizbullah, K.; Jan, M. T.; Kureti, S.; Reichert, D.; Schott, F.; Weisweiler, W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. *Appl. Catal. B* **2006**, *62* (1-2), 104-114.
173. Venugopal, A.; Scurrell, M. S. Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction. *Appl. Catal. A* **2004**, *258* (2), 241-249.
174. Munteanu, G.; Ilieva, L.; Andreeva, D. Kinetic parameters obtained from TPR data for [alpha]-Fe₂O₃ and Au/[alpha]-Fe₂O₃ systems. *Thermochim. Acta* **1997**, *291* (1-2), 171-177.
175. Wang, X.; Xie, Y. c. Preparation and Characterization of SnO₂-Based Composite Metal Oxides: Active and Thermally Stable Catalysts for CH₄ Oxidation. *Catal. Lett.* **2001**, *75* (1), 73-80.
176. Cavalcante, L. S.; Marques, V. S.; Sczancoski, J. C.; Escote, M. T.; Joya, M. R.; Varela, J. A.; Santos, M. R. M. C.; Pizani, P. S.; Longo, E. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. *Chem. Eng. J.* **2008**, *143* (1-3), 299-307.
177. Teranishi, T.; Hosoe, M.; Tanaka, T.; Miyake, M. Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (19), 3818-3827.
178. Nagai, Y.; Shinjoh, H.; Yokota, K. Oxidation selectivity between n-hexane and sulfur dioxide in diesel simulated exhaust gas over platinum-supported zirconia catalyst. *Appl. Catal. B* **2002**, *39* (2), 149-155.
179. Romanovskaya, V.; Ivanovskaya, M.; Bogdanov, P. Study of sensing properties of Pt and Au loaded In₂O₃ ceramics. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **1999**, *56* (1), 31-36.

180. Zafeiratos, S.; Papakonstantinou, G.; Jacksic, M. M.; Neophytides, S. G. The effect of Mo oxides and TiO₂ support on the chemisorption features of linearly adsorbed CO on Pt crystallites: an infrared and photoelectron spectroscopy study. *J. Catal.* **2005**, *232* (1), 127-136.
181. Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Data for Use in X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Minnesota, 1979.
182. Dudley, S.; Kalem, T.; Akinc, M. Conversion of SiO₂ Diatom Frustules to BaTiO₃ and SrTiO₃. *J. Am. Ceram.Soc.* **2006**, *89* (8), 2434-2439.
183. Sato, S. Photoelectrochemical preparation of Pt/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* **1985**, *92* (1), 11-16.
184. Eslami, H.; Solati-Hashjin, M.; Tahriri, M. The comparison of powder characteristics and physicochemical, mechanical and biological properties between nanostructure ceramics of hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29* (4), 1387-1398.
185. Nikcevic, I.; Jokanovic, V.; Mitric, M.; Nedic, Z.; Makovec, D.; Uskokovic, D. Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (7), 2565-2574.
186. Sivakumar, M.; Manjubala, I. Preparation of hydroxyapatite/fluoroapatite-zirconia composites using Indian corals for biomedical applications. *Materials Letters* **2001**, *50* (4), 199-205.
187. Mouflih, M.; Aklil, A.; Sebti, S. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *119* (1-3), 183-188.
188. Ai, L.; Jiang, J. An investigation on synthesis and magnetic properties of ferromagnetic nanoparticles of nickel ferrite coated with TiO₂. *J. Mater. Sci.: Mater. El.* **2009**, *20* (3), 257-261.
189. Siddiqi, G.; Sun, P.; Galvita, V.; Bell, A. T. Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation. *J. Catal.* **2010**, *274* (2), 200-206.
190. Jongpattiwut, S.; Sackamduang, P.; Rirkomboon, T.; Osuwan, S.; Resasco, D. E. n-Octane aromatization on a Pt/KL catalyst prepared by vapor-phase impregnation. *J. Catal.* **2003**, *218* (1), 1-11.
191. Simoens, A. J.; Baker, R. T. K.; Dwyer, D. J.; Lund, C. R. F.; Madon, R. J. A study of the nickel-titanium oxide interaction. *J. Catal.* **1984**, *86* (2), 359-372.
192. Santos, J.; Phillips, J.; Dumesic, J. A. Metal-support interactions between iron and titania for catalysts prepared by thermal decomposition of iron pentacarbonyl and by impregnation. *J. Catal.* **1983**, *81* (1), 147-167.
193. Jochum, W.; Eder, D.; Kaltenhauser, G.; Kramer, R. Impedance measurements in catalysis: charge transfer in titania supported noble metal catalysts. *Top. Catal.* **2007**, *46* (1), 49-55.
194. Chou, P.; Vannice, M. A. Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium : I. Influence of crystallite size and support on hydrogen adsorption. *J. Catal.* **1987**, *104* (1), 1-16.
195. Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. T. *Chemistry in alternative reaction media*; John Wiley & Sons: Chistester, 2004.
196. Reichardt, C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
197. Vidal, L.; Domini, C. E.; Grané.; Psillakis, E.; Canals, A. Microwave-assisted headspace single-drop microextraction of chlorobenzenes from water samples. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *592* (1), 9-15.
198. Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W. Course Notes On The Interpretation Of Infrared And Raman Spectra. Wiley Intersciencie. New Yersey **2003**; pp 185-204.
199. Zahouily, M.; Bahlaouan, B.; Rayadh, A.; Sebti, S. c. d. a. Natural phosphate and potassium fluoride doped natural phosphate: efficient catalysts for the construction of a carbon-nitrogen bond. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (21), 4135-4138.
200. Sebti, S.; Smahi, A.; Solhy, A. Natural phosphate doped with potassium fluoride and modified with sodium nitrate: efficient catalysts for the Knoevenagel condensation. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (10), 1813-1815.

201. Sebti, S.; Solhy, A.; Tahir, R.; Boulaajaj, S. c. d. a.; Mayoral, J. A.; Fraile, J. M.; Kossir, A.; Oumimoun, H. Calcined sodium nitrate/natural phosphate: an extremely active catalyst for the easy synthesis of chalcones in heterogeneous media. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (45), 7953-7955.
202. Bazi, F.; El Badaoui, H.; Tamani, S.; Sokori, S.; Oubella, L.; Hamza, M.; Boulaajaj, S.; Sebti, S. Catalysis by phosphates: A simple and efficient procedure for transesterification reaction. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *256* (1-2), 43-47.
203. Avila, P.; Bahamonde, A.; Blanco, J.; Sanchez, B.; Cardona, A. I.; Romero, M. Gas-Phase Photo-Assisted Mineralization of Volatile Organic- Compounds by Monolithic Titania Catalysts. *Appl. Catal. B.* **1998**, *17* (1-2), 75-88.
204. Facchin, G.; Carturan, G.; Campostrini, R.; Gialanella, S.; Lutterotti, L.; Armelao, L.; Marci, G.; Palmisano, L.; Sclafani, A. Sol-gel synthesis and characterization of TiO₂-anatase powders containing nanometric platinum particles employed as catalysts for 4-nitrophenol photodegradation. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2000**, *18* (1), 29-59.
205. Ao, C. H.; Lee, S. C.; Yu, J. Z.; Xu, J. H. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs. *Appl. Catal. B* **2004**, *54* (1), 41-50.
206. Calza, P.; Sakkas, V. A.; Medana, C.; Baiocchi, C.; Dimou, A.; Pelizzetti, E.; Albanis, T. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B* **2006**, *67* (3-4), 197-205.
207. Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V. Photocatalysed selective oxidation of cyclohexane to benzene on MoO_x/TiO₂. *Catal. Today* **2005**, *99* (1-2), 143-149.
208. Shiraishi, Y.; Hirai, T. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2008**, *9* (4), 157-170.
209. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Garcia, I. M.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. Comparison of different organic test reaction over acid-base catalysts. *Appl. Catal. A.* **1999**, *184*, 115-125.
210. Corma, A.; Iborra, S. Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions. In *advances in catalysis*, Advances in Catalysis, Volume 49 ed.; Bruce, C., Ed.; Academic Press: **2006**; pp 239-302.
211. Mekhemer, G. A. H. Surface characterization of zirconia, holmium oxide/zirconia and sulfated zirconia catalysts. *Colloids and Surfaces A* **2006**, *274* (1-3), 211-218.
212. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *218* (1), 81-90.
213. Luis, G. Isopropanol adsorption-oxidation over V₂O₅--A mass spectrometry study. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *247* (1-2), 31-35.
214. Lauron-Pernot, H. Evaluation of surface acido-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2006**, *48* (3), 315-361.
215. Carre, S.; Gnep, N. S.; Revel, R.; Magnoux, P. Characterization of the acid-base properties of transition aluminas by model reaction. *Appl. Catal. A* **2008**, *348* (1), 71-78.
216. Marci, G.; Garcia-Lopez, E.; Palmisano, L. Photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime by using TiO₂ impregnated with heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀. *Catal. Today* **2009**, *144* (1-2), 42-47.
217. Marci, G.; Garcia-Lopez, E.; Mele, G.; Palmisano, L.; Dyrda, G.; Slota, R. Comparison of the photocatalytic degradation of 2-propanol in gas-solid and liquid-solid systems by using TiO₂-LnPc₂ hybrid powders. *Catal. Today* **2009**, *143* (3-4), 203-210.
218. Marci, G.; Garcia-Lopez, E.; Palmisano, L.; Carriazo, D.; Martín, C.; Rives, V. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ impregnated with the heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀: Photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *Appl. Catal. B* **2009**, *90* (3-4), 497-506.
219. Chang, C.-P.; Chen, J.-N.; Lu, M.-C. Characteristics of photocatalytic oxidation of gaseous 2-propanol using thin-film TiO₂ photocatalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79* (11), 1293-1300.

220. Colon, G.; Maicu, M.; Hidalgo, M. C.; Navio, J. A.; Kubacka, A.; Fernandez-Garcia, M. Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂. *J. Mol. Catal. A* **2010**, *320* (1-2), 14-18.
221. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Colmenares, J. C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Navio, J. A.; Urbano, F. J. Modification of the photocatalytic activity of Pd/TiO₂ and Zn/TiO₂ systems through different oxidative and reductive calcination treatments. *Appl. Catal. B* **2008**, *80* (1-2), 88-97.
222. Sonawane, R. S.; Dongare, M. K. Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *243* (1), 68-76.



TÍTULO DE LA TESIS:

SISTEMAS DE PLATINO SOPORTADO APLICADOS A HIDROGENACIÓN Y FOTOOXIDACIÓN SELECTIVAS

DOCTORANDO/A:

JESÚS HIDALGO CARRILLO

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El doctorando D. Jesús Hidalgo Carrillo cursó de forma brillante los estudios del *Máster en Química Fina Avanzada*, que constituye el periodo de formación del *Doctorado en Química Fina*. Las calificaciones obtenidas en dicho máster fueron excelentes y el trabajo de Fin de Máster fue publicado en la revista *Applied Catalysis A: General*, de primer nivel dentro del campo de la Catálisis.

La temática de la tesis doctoral, titulada *SISTEMAS DE PLATINO SOPORTADO APLICADOS A HIDROGENACIÓN Y FOTOOXIDACIÓN SELECTIVAS*, se enmarca claramente dentro de lo que se ha venido denominando '*Química Verde*' y que se basa en el diseño y aplicación de procesos químicos, de forma benigna con el medio ambiente. En este sentido, la *catálisis heterogénea* y los *procesos selectivos* son dos pilares básicos en este concepto de *química sostenible*.

Los procesos de hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos α,β -insaturados son del máximo interés dentro de los campos de la Química Farmacéutica y Cosmética y están generando intensas investigaciones encaminadas a potenciar la selectividad del proceso hacia el correspondiente alcohol insaturado. Por otro lado, la fotocatalisis emerge en los últimos años como una alternativa, eficiente y verde, para síntesis de productos de alto valor añadido. En este sentido, combina una fuente de energía inagotable (la energía solar) con la catálisis, lo que genera amplias expectativas, desde el punto de vista de la química sostenible.

La realización de las experiencias que se han plasmado finalmente en esta Memoria han permitido a D. Jesús Hidalgo Carrillo alcanzar una sólida formación en Catálisis y Síntesis Orgánica, haciendo posible que el doctorando abordara el proceso completo que va desde la síntesis de catalizadores, pasando por una caracterización exhaustiva de éstos, hasta la aplicación de dichos sólidos a procesos de síntesis orgánica, optimizando en todo momento la selectividad de los mismos.

El adiestramiento del Doctorando en una gran variedad de técnicas de caracterización de catalizadores, algunas de ellas de alto nivel, como son la *Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)* y *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM y HAADF)*, ha permitido obtener relaciones entre la estructura de los catalizadores y la actividad y selectividad de los mismos en los procesos estudiados, lo que ha hecho posible avanzar en el entendimiento de los mecanismos de las reacciones investigadas.

El estudio del proceso de hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos α,β -insaturados sobre catalizadores de Pt soportado, una vez optimizado desde el punto de vista del rendimiento a alcohol insaturado, se ha completado con la realización de ensayos de reutilización del catalizador, lo que ha permitido analizar los posibles procesos de desactivación del sólido y evaluar nuevas variables en el proceso de síntesis de los sistemas, que permitirán una mayor durabilidad de los mismos. En este sentido, las experiencias realizadas, abren nuevas rutas de exploración para futuras investigaciones.

Por lo que respecta al proceso fotocatalizado estudiado, se ha abordado la reacción de fotooxidación selectiva de 2-propanol a acetona, en fase gas, como *reacción modelo* cuya aplicación permita evaluar las propiedades como fotocatalizador de un sólido. Partiendo de semiconductores como el TiO_2 o en ZnO , se ha procedido a analizar el efecto que ejerce la incorporación de Pt sobre la actividad y selectividad del proceso fotocatalizado sobre estos sólidos, potenciando la oxidación selectiva y evitando la degradación total del compuesto orgánico.

Las investigaciones realizadas han dado lugar a 2 publicaciones en revistas internacionales, del campo de la catálisis, 1 capítulo de libro así como 9 comunicaciones a congresos nacionales (5) e internacionales (4).

Por todo ello, consideramos que la investigación desarrollada y recogida en esta Memoria, reúne todos los requisitos necesarios en cuanto a originalidad, innovación y calidad, por lo que autorizamos la presentación de la Tesis Doctoral de D. Jesús Hidalgo Carrillo.

Córdoba. 26 de Julio de 2011

Firma de los directores

Fdo_ Francisco J. Urbano Navarro

Fdo: Alberto Marinas Aramendía

