

## Hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y $\gamma$ -alúmina en un reactor continuo

Gino Picasso, Johnny Luciani  
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería  
E-mail: gpicasso@unizar.es

Recibido el 07 de julio del 2006; aceptado el 27 de julio del 2006

La hidrogenación de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados a alcoholes insaturados es una importante etapa en la preparación de agentes químicos útiles en la industria de fármacos y procesamiento de alimentos. Este proceso es alcanzado solamente si se utilizan catalizadores con propiedades específicas. La formación de sitios selectivos superficiales sobre el catalizador ha resultado ser crucial para la hidrogenación preferente C=O. Se ha estudiado en trabajo previo la influencia del tratamiento térmico de reducción de catalizadores de Ir soportados en titanía en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído en un reactor de pulso. El efecto de las interacciones metal-soporte ha sido relevante en la promoción de la hidrogenación en posición C=O. El estudio de la influencia de otros soportes también reducibles como la ceria y  $\gamma$ -alúmina en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído es un tema de interés para comparar los mecanismos de activación y promoción electrónica. El objetivo central de este trabajo es revelar el efecto de las interacciones metal-soporte en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y  $\gamma$ -alúmina en un reactor continuo. Se han preparado catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y alúmina por el método de impregnación a humedad incipiente, secados a 100 °C por 12 h, calcinados a 500 °C por 12 h y finalmente reducidos en condiciones LTR (300 °C por 2 h) y luego de los ensayos de la reacción a 100 °C, reducidos en condiciones HTR (450 °C por 2 h). La influencia de la temperatura de reducción en los catalizadores soportados en titanía, ceria y alúmina es claramente diferente. Para las muestras soportadas en titanía, la hidrogenación en condiciones HTR mejoró la selectividad C=O a la misma conversión respecto a aquellos tratados en condiciones LTR. Esta tendencia también se observó en las muestras soportadas en ceria aunque en menor grado, pero no afectó en absoluto el comportamiento selectivo en las muestras basadas en  $\gamma$ -alúmina. Los resultados de los experimentos seleccionados en este trabajo revelaron una clara influencia de la intensidad de las interacciones metal-soporte en la hidrogenación C=O del crotonaldehído sobre diferentes soportes metálicos siendo mayor su magnitud en las muestras de Ir soportadas en TiO<sub>2</sub>, seguido del CeO<sub>2</sub> y finalmente en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Palabras claves: Hidrogenación selectiva, crotonaldehído, catalizadores de Ir, titanía, ceria,  $\gamma$ -alúmina.

The production of fine chemicals and chemical intermediates routinely involves the selective catalytic hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes to allylic alcohols. Only a few catalysts with specific properties have been applied in carbonyl hydrogenation. The formation of high surface selective sites on surface seems to be crucial for C=O hydrogenation. The influence of temperature treatment of hydrogenation over titanía supported Ir catalyst in the C=O bond selective hydrogenation of crotonaldehyde in a pulse reactor has been studied in previous work. The effect of metal-support interactions has been very important in the promotion of hydrogenation in carbonyl position. The study of influence of other reducible supports as ceria and alumina is an interesting topic to compare the specific mechanism of activation and electronic promotion. The purpose of this research is to reveal the effect of metal-supports interactions in the selective hydrogenation of C=O bond of crotonaldehyde over titanía, ceria and  $\gamma$ -alumina supported Ir catalysts in a fixed bed continuous reactor. Titanía, ceria and  $\gamma$ -alumina supported Ir catalysts have been prepared by incipient wetness technique, dried at 100 °C for 12 h, calcined at 500 °C for 12 h and finally the samples were reduced in LTR conditions (300 °C per 2 h) and after the reaction tests at 100 °C reduced in HTR conditions (450 °C per 2 h). The influence of temperature reduction on the Ir catalyst supported over titanía, ceria and  $\gamma$ -alumina is sharply different. For titanía-supported samples, the hydrogenation in HTR conditions related to LTR samples improved the selectivity to CO bond at the same conversion. This trend is also observed in ceria supported samples but in less proportion although the hydrogenation over  $\gamma$ -alumina supported catalysts appeared to be no selective at all. The results of selected experiments carried out in this work confirmed a clear difference in the extent of metal-support interactions in the C=O hydrogenation of crotonaldehyde over metal supports being higher in Ir supported over titanía followed by ceria and  $\gamma$ -alumina

Keywords: Selective hydrogenation, crotonaldehyde, Ir catalysts, titanía, ceria,  $\gamma$ -alumina.

### 1. Introducción

La hidrogenación de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados a alcoholes insaturados es una importante etapa en la preparación de agentes químicos útiles en la industria de fármacos y procesamiento de alimentos [1]. Este proceso es alcanzado solamente si se utilizan catalizadores con propiedades específicas [2].

La formación de sitios selectivos superficiales sobre el catalizador ha resultado ser crucial para la hidrogenación preferente C=O [3]. La interacción metal-soporte es uno de los mecanismos de promoción del enlace C=O más

estudiado en catalizadores de Ir soportados en titanía. La reducción a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno activó las muestras a estado SMSI (interacciones fuertes metal-soporte) aumentando sustancialmente la selectividad en posición C=O en reacciones de hidrogenación selectiva [4].

Se ha estudiado en trabajo previo la influencia del tratamiento térmico de reducción de catalizadores de Ir soportados en titanía en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído en un reactor de pulso [5] pero la pregunta por resolver es si realmente otros soportes como la ceria y la  $\gamma$ -alúmina podrían promover del mismo modo que la titanía la hidrogenación selectiva en posición carbonílica.

El objetivo central de este trabajo es estudiar el efecto de las interacciones metal-soporte en la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y  $\gamma$ -alúmina en un reactor continuo de lecho fijo relacionando la eficiencia de la reacción con las condiciones experimentales de preparación, propiedades estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores analizados por los métodos BET, TPR y XRD.

## 2. Parte experimental

El precursor metálico usado en este trabajo ha sido  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , RIEDEL DE HAEN, 99,99 % de pureza. Los soportes utilizados en este trabajo han sido los siguientes:

- 1.- Óxido de cerio anhidro, RIEDEL DE HAEN, 99,99 % pureza, superficie BET = 20  $\text{m}^2/\text{g}$  de catalizador.
- 2.- Óxido de titanio (IV),  $\text{TiO}_2$ , DEGUSSA, superficie BET = 50  $\text{m}^2/\text{g}$  de catalizador, 75 % anatasa y 25 % rutilo.
- 3.- Óxido de aluminio (alúmina),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , RIEDEL DE HAEN, 99,99 % de pureza, superficie BET = 150  $\text{m}^2/\text{g}$  de catalizador.

El método de preparación seleccionado fue el de impregnación a humedad incipiente por ser uno de los métodos más utilizados en catálisis heterogénea [6]. Este método consiste en impregnar el soporte con la solución del precursor metálico en concentración adecuada para la carga metálica. Luego las muestras se secaron a 100 °C por 12 h, calcinados a 500 °C por 12 h y finalmente reducidos a baja temperatura (condiciones LTR, 300 °C por 2 h) y luego de los ensayos de la reacción a 100 °C, reducidos a alta temperatura (condiciones HTR, 450 °C por 2 h). Las cargas metálicas en porcentaje en peso de los catalizadores respecto al soporte fueron de 0,5 %, 1,0 % y 1,5 %.

El equipo empleado para hacer las medidas de la superficie BET ha sido Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. Para la determinación de la isoterma de adsorción se ha empleado la técnica multipunto, determinando el volumen adsorbido en el intervalo de presiones parciales de adsorbato ( $\text{N}_2$  diluido en gas He) comprendidas entre el 5 % y el 21 % a la temperatura del nitrógeno líquido -196 °C. Previo a la adsorción, las muestras se han degasificado al vacío durante 12 h a 200 °C.

Los espectros de difracción XRD de este trabajo fueron obtenidos en un difractómetro de la marca Rugaku/Max System. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación  $\text{CuK}\alpha$  del ánodo de cobre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 5 y 80-100°, a una velocidad por defecto de 0,04 °/s.

Para la medición del TPR se ha empleado un detector de conductividad térmica constituida de una celda construida por la marca GOW MAC Instrument Co. (Irlanda) modelo 10-454-2. La fuente de alimentación es el modelo 40-202, suministrado por la misma casa comercial. La señal del detector se transforma de analógica a digital y a código máquina por sendas tarjetas PCLD-889 y PCL-812PG. Se ha trabajado con pesos de catalizador que oscilan entre los 75 y 220 mg. Se ha alimentado al reactor un caudal total de 106 ml/min (mezcla de  $\text{N}_2$  con  $\text{H}_2$ ), con un porcentaje de  $\text{H}_2$  del 5,66%. El tratamiento térmico se ha realizado mediante calentamiento desde 30 °C hasta 1000-1100 °C con una rampa de 10 °C/min.

El reactor catalítico de este trabajo consiste en un tubo de acero de 500 mm de longitud, 8 mm de diámetro interno y 10 mm de diámetro externo. Como soporte del lecho se emplea lana de cuarzo que se sitúa en el interior del reactor de forma que el termopar esté a la altura del catalizador. Los reactantes llegan por una tubería de cobre desde las bombonas de almacenamiento hasta la parte superior del tubo, por donde también se introduce el termopar, que tiene contacto con el lecho catalítico. El sistema de calentamiento empleado es un horno cilíndrico de medidas 40 cm x 30 cm provisto de un orificio interno en el que se introduce el reactor que contiene el catalizador. El horno suministra una potencia suficiente para trabajar a una temperatura máxima de 1473 K. Un termopar tipo K colocado en el interior del reactor y en contacto con el catalizador sirve de medidor de temperatura. Los pesos de catalizador en los ensayos fueron en el rango de 0,2 a 0,3 g con un tamaño de grano en el rango de 160 – 320  $\mu\text{m}$ . El sistema experimental utilizado para la alimentación, así como el método de análisis ha sido descrito en trabajo previo [7].

## 3. Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos catalíticos para las muestras de Ir soportados en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se muestran en las tablas 1, 2 y 3, respectivamente.

**Tabla 1.** Ensayos de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados sobre  $\text{TiO}_2$ .

Muestra (peso) n° exp.	Tred (°C) Cond. reacción	t (min)	%C*	%S*	
1,5%Ir/TiO (0,2 g)	300x2h	25	7,52	39,61	
		50	6,91	28,38	
	H <sub>2</sub>	90	7,07	22,24	
		+ 32 ml de He	115	2,53	64,14
1,5%Ir/TiO (0,3 g)	300x2h	10	9,47	14,55	
		18 ml de H <sub>2</sub>	35	6,79	17,35
		+ 32 ml de He	60	5,04	22,11
		105	6,14	16,53	
		130	5,90	17,66	
1,5%Ir/TiO (0,3 g)	450x2h	10	16,37	31,25	
		18 ml de H <sub>2</sub>	35	8,17	25,91
		+ 32 ml de He	60	6,95	27,44
		120	3,10	52,78	
		145	6,19	24,75	
1,0%Ir/TiO (0,3 g)	300x2h	75	6,92	4,31	
		18 ml de H <sub>2</sub> + 32 ml de He	100	5,71	4,03
		140	4,88	4,40	
		175	8,53	5,10	
1,0%Ir/TiO (0,3 g)	300x2h	200	6,80	5,72	
		10	14,27	5,73	
		18 ml de H <sub>2</sub> + 32 ml de He	35	5,72	4,22
		60	6,05	4,49	
		110	4,07	3,11	

\*%C(conversión)=(Co crotonal.-Cf crotonal.)\*100/Co crotonal.); %S(selectividad)=(C alcohol crotílico)\*100/ Co crotonal; Co y Cf concentraciones inicial y final del sustrato

**Tabla 2.** Ensayos de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados sobre  $CeO_2$ .

Muestra (peso) n° exp.	Tred(°C) Cond. reacción	t(min)	%C	%S
1,0%Ir/Ce (0,2 g) 1	300x2h 18ml de H <sub>2</sub> + 32 ml de He	10	4,32	28,72
		35	2,36	47,74
		60	4,70	30,56
1,0%Ir/Ce O <sub>2</sub> (0,2 g) 2	300x2h 18 ml de H <sub>2</sub> puro	10	12,53	2,77
		35	5,78	3,23
		65	3,16	9,76
		90	6,89	4,28
1,5%Ir/Ce O <sub>2</sub> (0,2 g) 3	300x2h 18 ml de H <sub>2</sub> puro	110	4,59	5,14
		80	8,13	17,80
		120	5,51	3,13
		160	3,26	4,88
		185	4,07	3,99
1,5%Ir/Ce O <sub>2</sub> (0,2 g) 4	450x2h 18 ml de H <sub>2</sub> puro	210	5,12	2,90
		230	3,91	3,99
		10	11,33	2,53
		40	6,05	4,15
		60	4,34	10,26
4		90	5,87	5,01
		105	4,92	4,96

**Tabla 3.** Ensayos de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$ .

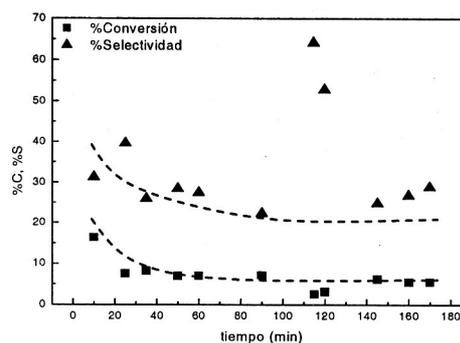
Muestra (peso) n° exp.	Tred(°C) Cond. reacción	t(min)	%C	%S
0,7%Ir/Al. (0,3 g) 1	300x2h 18 ml de H <sub>2</sub> puro	60	88,79	0,08
		90	41,50	0,38
		115	30,72	0,46
		140	22,00	0,59
		170	9,65	1,19
1,5%Ir/Al (0,3 g) 2	300x2h 18 ml de H <sub>2</sub> puro	10	99,06	0,06
		35	79,70	0,22
		60	25,87	1,01
		85	16,04	0,37
1,5%Ir/Al 0,3 g 3	450x2h 18 ml de H <sub>2</sub> puro	10	41,13	0,23
		35	6,10	1,24
		60	13,14	4,55
		85	6,79	8,03
		110	9,05	1,46

Se ha verificado la reproducibilidad en %C y %S de los experimentos. Por ejemplo, experimentos 4 y 5 (tabla 1, t=60'). Las pruebas realizadas con un blanco (reactor con lana de cuarzo y soporte) han mostrado que el soporte presenta una actividad muy baja (<1%), por lo que la actividad catalítica se ha atribuido solamente al componente activo sin participación del soporte.

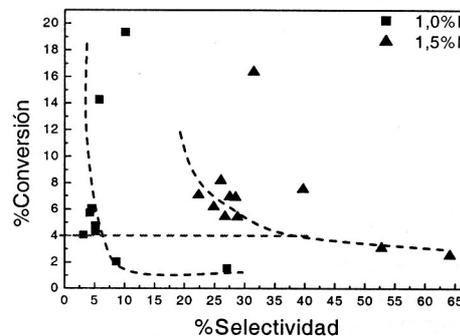
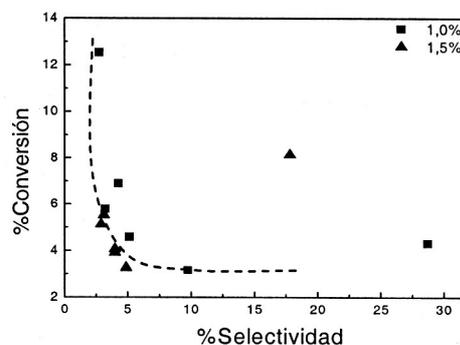
### 3.1 Desactivación e influencia de la carga metálica

Se ha observado en general una tendencia a la desactivación con el tiempo presentando actividad residual (figura 1). El perfil de desactivación podría corresponder a la formación de coque sobre la superficie del catalizador, a la

sinterización de partículas o ambos mecanismos como se muestra en algunos trabajos [8, 9].

**Figura 1.** Dependencia del %C y %S del tiempo para el 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub>.

La dependencia de la conversión con la selectividad para el catalizador 1,0%Ir y 1,5%Ir soportados en titanía se muestra en la figura 2. Se puede verificar que para una misma conversión, la selectividad es mayor para el 1,5%Ir. Sin embargo, el mayor contenido metálico no favoreció la selectividad en posición C=O ni en las muestras soportadas en ceria (figura 3) ni en alúmina (no mostrado). La selectividad C=O para el 1,5%Ir llega hasta un 64 % a una conversión de 2,5% (tabla 1, experimento 1). Se observa de la figura 2 que cuanto menor es la conversión mayor es la selectividad. Esta tendencia ha sido confirmada en el trabajo de Vannice y col. [10] en la que la hidrogenación del crotonaldehído procede según el mecanismo de Langmuir - Hinshelwood a través de la existencia de adsorciones simultáneas del crotonaldehído y del hidrógeno.

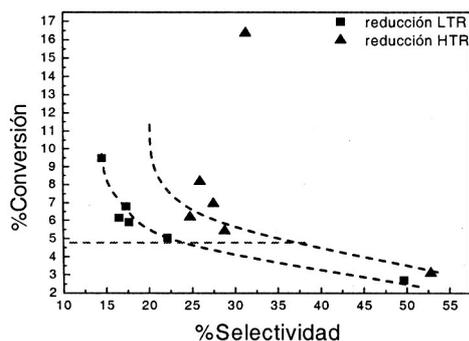
**Figura 2.** Dependencia del %C vs %S para 1,0% Ir y 1,5%Ir soportados en TiO<sub>2</sub>.**Figura 3.** Dependencia del C vs %S para 1,0% Ir y 1,5%Ir soportados en CeO<sub>2</sub>.

Otra observación importante es que pequeños cambios de carga metálica del Ir soportado en-TiO<sub>2</sub> ha producido un aumento sustancial de selectividad de 5 a 40 % para la misma conversión (figura 2). En el caso de la ceria (como también en  $\gamma$ -alúmina) los cambios en carga metálica parecen no afectar la selectividad (figura 3).

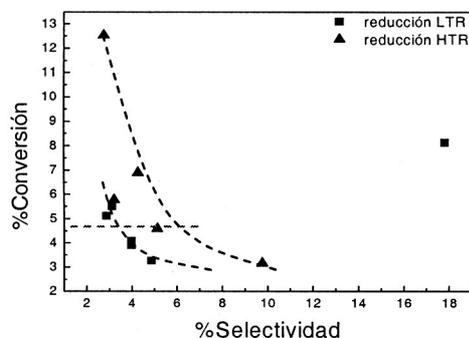
El comportamiento catalítico de los catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y  $\gamma$ -alúmina es diferente y puede explicarse como primera aproximación por la diferente magnitud en las interacciones metal-soporte que se han presentado en los catalizadores de Ir soportados en titanía [11, 12], ceria [13] y  $\gamma$ -alúmina [14]. En estos trabajos se propone, en general, que la formación de las especies reducidas migran sobre las partículas metálicas creando sitios selectivos específicos para la adsorción di- $\sigma_{CO}$  favorable para la hidrogenación selectiva en posición C=O.

### 3.2 Influencia de la temperatura de reducción

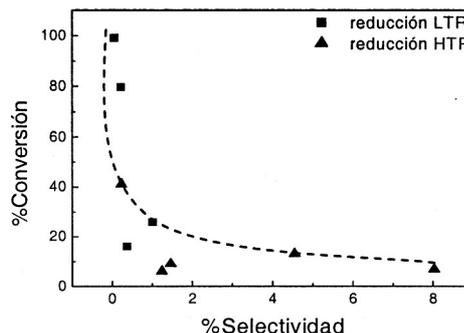
Para estudiar el efecto de las interacciones metal-soporte se han realizado algunos experimentos con los catalizadores 1,5% Ir soportados en TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos en condiciones LTR y HTR en la atmósfera de reacción más adecuada para cada sistema.



**Figura 4.** Dependencia del %Conversión vs %Selectividad para catalizadores 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub> reducidos a baja (LTR) y alta temperatura (HTR).



**Figura 5.** Dependencia del %Conversión vs %Selectividad para catalizadores 1,5% Ir/CeO<sub>2</sub> reducidos a baja (LTR) y alta temperatura (HTR).



**Figura 6.** Dependencia del %Conversión vs %Selectividad para catalizadores 1,5% Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a baja (LTR) y alta temperatura (HTR).

Como se puede observar la influencia de la temperatura de reducción es claramente diferente para cada sistema y constituye el resultado más relevante de este trabajo. Para el sistema 1,5%Ir/TiO<sub>2</sub> a bajas conversiones, los cambios en selectividad al cambiar la temperatura de reducción son de mayor magnitud que lo observado para el sistema 1,5%Ir/CeO<sub>2</sub>. Por ejemplo para 1,5%Ir/TiO<sub>2</sub> a %C = 4,8, el %S crece de 22 a 38 % (figura 4) mientras que para 1,5%Ir/CeO<sub>2</sub> a %C = 4,5%, el %S crece de 4 a 6,2 % (figura 5). Los mecanismos responsables de la hidrogenación selectiva C=O es diferente para las muestras soportadas en titanía y ceria. En el caso de los catalizadores de 1,5%Ir soportados en alúmina, el aumento de la temperatura de reducción parece no jugar ningún rol en la hidrogenación selectiva. En este caso, la formación de sitios ácidos superficiales compiten con la formación de especies reducidas [14] y las condiciones de preparación de las muestras han sido insuficientes para activar con mayor énfasis la formación de especies reducidas. Por tanto, se obtienen muestras muy activas pero con muy poca selectividad C=O (figura 6).

Los experimentos anteriores confirman los resultados obtenidos en la sección 3.1. Las interacciones metal-soporte y la influencia de las especies reducidas son de mayor magnitud en los catalizadores soportados en titanía que en el resto de muestras.

### 3.3 Análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores

#### Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (superficie BET)

La superficie BET de la muestra una vez sometida a los procesos de descomposición y calcinación a una temperatura de 500°C por 12 h dio un valor de superficie específica promedio de 50 m<sup>2</sup>/g de catalizador para las muestras de Ir soportados en TiO<sub>2</sub>. Para las muestras soportadas en ceria se obtuvo un valor promedio de 20 m<sup>2</sup>/g de catalizador. Para las muestras de Ir soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el valor obtenido de superficie específica fue de 150 m<sup>2</sup>/g. Al tener menor tamaño de partícula ocupa una mayor área superficial. La magnitud de S<sub>BET</sub> está en concordancia con la actividad: Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ir/TiO<sub>2</sub> > Ir/CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, la muestra

Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la menos selectiva indicando que la superficie específica no ha jugado un rol importante en la promoción del enlace C=O en la hidrogenación del crotonaldehído.

### Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma del 1,5% Ir soportado en TiO<sub>2</sub> se muestra en la figura 7. Se observan dos fases cristalinas diferentes de la TiO<sub>2</sub>, estas son debidas a la presencia de anatasa y rutilo y no se observa ningún pico atribuible al Ir. Estas dos fases son las más comunes del óxido de titanio y está en correspondencia con el contenido fásico del soporte típico de la compañía Degussa P-25, el cual contiene un 25% de fase rutilo, y un 75% de fase anatasa.

En los catalizadores de Ir soportados sobre ceria y  $\gamma$ -alúmina tampoco se presentó ningún pico atribuible al metal. En la ceria se presentaron los picos correspondientes a la fluorita (figura 8). En el caso de alúmina no se obtuvo ningún pico destacable por XRD debido a que la alúmina se encuentra muy microcristalina (amorfa).

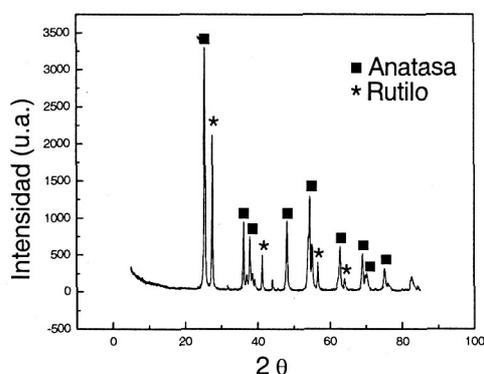


Figura 7. Difractograma del catalizador 1,5%Ir soportado en titanía.

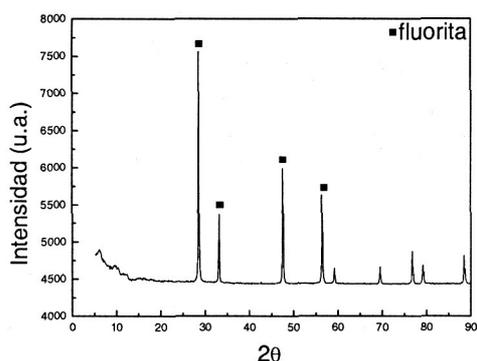


Figura 8. Difractograma del catalizador 1,5%Ir soportado en ceria.

### Reducción a temperatura programada (TPR)

Para el catalizador soportado sobre TiO<sub>2</sub> (Figura 9) se observa 2 picos. Un pico destacado a 420 K (147 °C) que

puede atribuirse a la desorción de óxidos de la superficie, a la adsorción de hidrógeno sobre la superficie del catalizador o la reducción del metal oxidado, o a todos ellos [8, 9]. El pico formado a 630 K se debe a la formación de especies reducidas TiO<sub>x</sub> (x<2) como se propone en algunos trabajos [15].

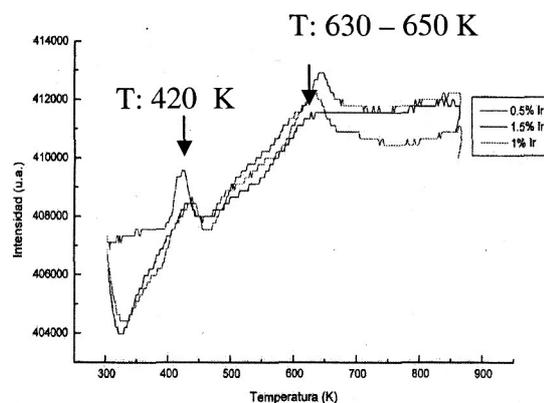


Figura 9. TPR de los catalizadores de Ir soportados en titanía.

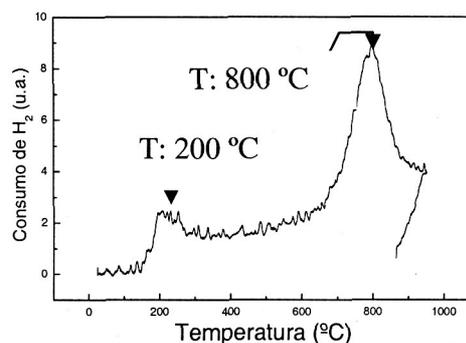


Figura 10. TPR de los catalizadores de Ir soportados en ceria.

Para el catalizador soportado sobre CeO<sub>2</sub> (Figura 10) se observa dos picos destacables, uno a baja temperatura (cerca de 200 °C) correspondiente a la reducción del metal y otro a alta temperatura (cerca a 800 °C) correspondiente a la reducción de la ceria [16]. La movilidad del oxígeno en el CeO<sub>2</sub> puro en fase volumétrica es relativamente lenta y por eso resulta en 2 picos: 507-527 °C y 800-827 °C [17]. En este trabajo sólo se observó el pico de mayor temperatura.

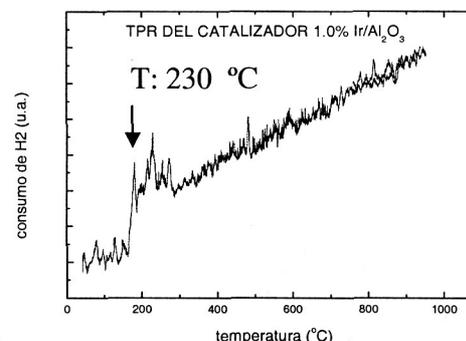
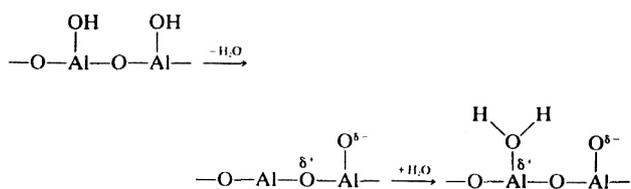


Figura 11. TPR de los catalizadores de Ir soportados en  $\gamma$ -alúmina.

Para el catalizador soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 11) se observa un pico pequeño a una temperatura aproximada de 230°C. Sin embargo, el pico es poco determinado y el ruido de fondo es del mismo rango que el pico formado. Por consiguiente, es probable que las especies reducidas se hayan formado muy escasamente en las muestras preparadas. De acuerdo a datos de literatura, se producen cambios de acidez superficial con los cambios de temperatura. A T < 573 K, la acidez es baja pero a T > 773 K, la acidez crece debido a la creciente formación de sitios ácidos tipo Brönsted de acuerdo a la siguiente secuencia [18]:



A un aumento ulterior de la temperatura se produce una caída de la acidez debido a la deshidratación.

En este trabajo, las altas temperaturas del tratamiento térmico de las muestras soportadas en alúmina han permitido la formación de mayor número de sitios ácidos y el efecto de formación de especies reducidas ha sido muy escaso (figura 11).

Por tanto, se confirma los datos de actividad y selectividad de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la escasa promoción de la hidrogenación en posición C=O. Las altas actividades sobre Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observadas se pueden explicar por la presencia de sitios ácidos superficiales y las pequeñas selectividades, por la pequeña formación de especies reducibles superficiales confirmadas por los perfiles TPR. La formación de especies reducibles y su migración sobre las partículas metálicas puede modificar las propiedades electrónicas de los átomos metálicos superficiales cerca de los puntos de contacto en la interfase metal-soporte [19]. Esta característica puede favorecer la adsorción en posición C=O y por ende promocionar la hidrogenación selectiva del enlace C=O del crotonaldehído [20, 21].

Los termogramas correspondientes a los catalizadores Ir soportados en TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> sustentan los mecanismos de selectividad C=O para la hidrogenación del crotonaldehído. A la temperatura de reducción de 450 °C, en los catalizadores soportados en ceria se han formado escasamente especies reducidas CeO<sub>x</sub> (figura 10) mientras que a esta temperatura, los catalizadores soportados en titanía las especies reducidas TiO<sub>x</sub> se han formado con suficiente estabilidad (figura 9). Esta diferencia fundamental sustenta las diferencias en la intensidad de las interacciones metal-soporte, y por ende, las diferencias en la promoción de la selectividad de la hidrogenación del enlace C=O del crotonaldehído de los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub> y en TiO<sub>2</sub> anteriormente explicado.

#### Comparación de resultados con otros trabajos

La comparación de nuestros resultados con otros trabajos es muy limitada no tan solo por el material en la que se basa el catalizador sino también por el sistema

experimental aplicado, tipo de reactor, condiciones del tratamiento de catalizador, etc. En la tabla 4 se presentan algunos resultados relacionados con la hidrogenación del crotonaldehído sobre Ir usando el mismo tipo de reactor y los mismos precursores. En este trabajo se ha considerado el valor obtenido por 1,5% Ir/TiO<sub>2</sub> a los 25 minutos en atmósfera de reacción. El valor nuestro de %selectividad es relativamente alto considerando un reactor continuo y se podría ubicar dentro de los estándares de calidad en otros trabajos.

**Tabla 4.** Comparación de los resultados en %selectividad del enlace C=O para la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores de Ir.

Este trabajo	Reyes y col. [15]	Kaspar y col. [12]
39	19	48

#### 4. Conclusiones

- Los catalizadores de Ir soportados en titanía, ceria y  $\gamma$ -alúmina han manifestado una tendencia sostenida a la desactivación. Por las características de este proceso, la desactivación podría atribuirse a la formación de coque sobre la superficie del catalizador, a la sinterización de partículas o ambos mecanismos. Se sugiere realizar estudios más detallados de la desactivación de este proceso en el futuro.
- El mayor contenido metálico favoreció la selectividad en posición C=O para las muestras de Ir soportadas en titanía (figura 2), sin embargo, para las muestras soportadas en ceria y  $\gamma$ -alúmina el aumento en la carga metálica no parecen afectar la selectividad (figura 3) reflejando la diferente naturaleza de los mecanismos de promoción de la hidrogenación del enlace C=O en cada sistema.
- La influencia de la temperatura de reducción en los catalizadores soportados en titanía, ceria y  $\gamma$ -alúmina es claramente diferente. Para las muestras soportadas en titanía, la hidrogenación en condiciones HTR mejoró la selectividad C=O a la misma conversión respecto a aquellos tratados en condiciones LTR (figura 4). Esta tendencia también se observó en las muestras soportadas en ceria aunque en menor grado (figura 5), pero no afectó en absoluto el comportamiento selectivo en las muestras basadas en alúmina (figura 6). La influencia de las especies reducidas sobre la hidrogenación selectiva C=O es diferente para las muestras soportadas en titanía, ceria y alúmina. La intensidad de las interacciones metal-soporte y su efecto sobre la promoción de la selectividad de la hidrogenación del enlace C=O del crotonaldehído es mayor en el sistema Ir/TiO<sub>2</sub> que en Ir/CeO<sub>2</sub> y éste a su vez mayor que en Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este último caso, el mecanismo de formación de especies ácidas supera en gran magnitud a la formación de especies reducidas (figura 11) obteniéndose como producto del tratamiento térmico catalizadores muy activos pero poco selectivos (figura 6).

## 5. Agradecimientos

Se agradece de manera particular a la Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química y

Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza por las facilidades brindadas por el uso del reactor catalítico y los experimentos TPR.

1. Bauer K., Garbe D., in Ullman Encyclopedia, VCH, New York, A11, p. 141, (1988).
2. Rylander P. N., "Catalytic hydrogenation in Organic Synthesis", Academic Press, New York, p.72 (1979).
3. Shibata M.; Kawata N.; Masumoto T. and Kimura H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 154-156, (1988).
4. Bartholomew C.H.; Pannell R.B. and Butler J.L. J. Catal. 65, 335 (1980).
5. Picasso G., "Influencia de la Temperatura de Reducción de Catalizadores de Ir y Ru Soportados en Oxido de Titanio en la Hidrogenación Catalítica del Crotonaldehído", Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias, mención Química, UNI, Facultad de Ciencias, Lima - Perú (1999).
6. Mizoroki T., Seki K., Meguro S., Ozaki A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2148 (1977).
7. Picasso G., Cruz S., Romero E., Monzón A., XVIII Simposio Latinoamericano de Catálisis, Resúmenes, Islas Margarita (2002).
8. Corella J., Adanez J., Monzón A., Ind. Eng. Chem. Res., 27, 375 (1988).
9. Peña J. A., Monzon A., Santamaría J., J. Catal. 142, 59 (1993).
10. Vannice M. A., Sen B. J. Catal. 115, 65 (1989).
11. Tauster S. J.; Fung S. C.; Garten R. L., J. Am. Chem. Soc. , 100, 170 (1978).
12. Kaspar K., Graziani M., Picasso G., Trovarelli A., J. Molec. Catal.,72, 243 (1992).
13. Boaro M., Vicário M., Leitenburg C., Dolcetti, Trovarelli A., Catal. Today 77, 407-417 (2003).
14. Augustine R. L., Heterogenous Catalysis in Organic Synthesis, Marcel Dekker, New York (1995).
15. Reyes P., Aguirre M. C., Pecchi G., Fierro J.L.G., J. Molec. Catal. A, 164, 245-251 (2000).
16. Trovarelli A., De Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. , Catal. today, 50, 353-367 (1999).
17. Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., Cavani F., Bini G., J. Appl. Catal. A: Gen. 139, 161-173 (1996).
18. Somorjai G. A. in CATALYST DESIGN progress and perspectives, John Wiley and sons, (1985).
19. Tauster S. J. Acc. Chem. Res. 20, 389 (1987).
20. Abid M., Paul-Boncour V., Touroude R., Appl. Catal. A: Gen. 297, 48-59 (2006).
21. Abid M., Ehret G. , Touroude R., Appl. Catal. A: Gen. 217, 219 (2001).