



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Orgánica

Estudio de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de
crotonaldehído sobre óxidos de zirconio modificados: actividad
catalítica y desactivación

TESIS DOCTORAL

JUAN FRANCISCO MIÑAMBRES REDONDO

2013

TITULO: *Estudio de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído sobre óxidos de zirconio modificados: actividad catalítica y desactivación*

AUTOR: *JUAN FRANCISCO MIÑAMBRES REDONDO*

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

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

**Estudio de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de
crotonaldehído sobre óxidos de zirconio modificados: actividad
catalítica y desactivación**

Los directores

D. Francisco José Urbano Navarro
Profesor Titular de Universidad
Universidad de Córdoba

D. José M^a Marinas Rubio
Catedrático de Universidad (Emérito)
Universidad de Córdoba

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

Fdo: Juan Francisco Miñambres Redondo

Córdoba 29 de mayo de 2013



TÍTULO DE LA TESIS: Estudio de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído sobre óxidos de zirconio modificados: actividad catalítica y desactivación

DOCTORANDO/A: Juan Francisco Miñambres Redondo

1 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).

Como Directores de esta Tesis Doctoral consideramos que durante el desarrollo del trabajo, el doctorando ha adquirido las habilidades y competencias necesarias para obtener el título de Doctor, y que el trabajo desarrollado constituye una aportación relevante en el campo de la Catálisis aplicada a la Síntesis Orgánica. Estas afirmaciones se apoyan en los siguientes puntos:

1. El doctorando ha superado con buen aprovechamiento los créditos correspondientes a la formación teórico-práctica de la parte formativa del Programa de Doctorado en Química Fina (Máster en Química Fina Avanzada).
2. El doctorando ha adquirido una sólida formación en la gran variedad de técnicas instrumentales y metodologías que han sido utilizadas durante el desarrollo de la extensa labor experimental asociada a esta tesis.
3. Los resultados obtenidos han supuesto un avance en el conocimiento de los procesos de reducción catalizada de compuestos carbonílicos α,β -insaturados mediante transferencia de hidrógeno a partir de alcoholes (reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley).
4. Como resultado de la labor desarrollada, se han publicado tres artículos científicos en revistas de alto índice de impacto dentro del campo de la catálisis:
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 338 (2011) 121-129, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 242–253 y *Applied Catalysis B: Environmental*, en prensa,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.036>.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 29 de Mayo de 2013

Firma del/de los director/es

Fdo.: Francisco J. Urbano Navarro

Fdo.: José M^a Marinas Rubio

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

CERTIFICO:

Que el presente Trabajo de Investigación Titulado “Estudio de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído sobre óxidos de zirconio modificados: actividad catalítica y desactivación” que constituye la Memoria presentada por D. Juan Francisco Miñambres Redondo para optar al Grado de Doctor en Ciencias, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica, bajo la dirección de D. Francisco José Urbano Navarro y D. José M^a Marinas Rubio.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba a 29 de mayo de 2013

Fdo: D. Francisco José Urbano Navarro

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria forman parte de un Plan de Investigación desarrollado por el grupo de investigación FQM 162 del PAIDI subvencionado con cargo a los Proyectos de excelencia P07-FQM-02695, P08-FQM-03931 Y P09-FQM-04781 de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, cofinanciados con fondos FEDER.

Agradecimientos

Agradecimientos

Desde pequeño siempre tuve inquietud por la ciencia, una colección de vídeos y libros comprada en mi infancia con la ayuda de mis padres da constancia de ello. Por ese motivo, en primer lugar quiero dar las gracias a mis padres.

A pesar de esos “prometedores inicios”, durante muchos años estuve convencido de que mi futuro laboral no iba a estar dentro de un laboratorio. Sin embargo, casi como un reto personal, empecé a estudiar la licenciatura de química, y para mi sorpresa no se me dio mal.

Posteriormente, gracias al Departamento de Química Orgánica, tuve la oportunidad de realizar, primero el máster, y a continuación desarrollar la presente tesis doctoral. Por tanto, mis agradecimientos más sinceros a todo el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, en especial D. Francisco José Urbano Navarro, por enseñarme a trabajar siempre con constancia, por hacerme ver fácil lo complejo y sobre todo por confiar en mí. También agradecer a D. José M^a Marinas Rubio, D. Alberto Marinas Aramendia y D^a. M^a Ángeles Aramendia Lopidana, miembros del grupo de investigación durante el desarrollo de la tesis, por su constante preocupación, colaboración y ayuda. Extender el agradecimiento al resto del grupo humano que conforma el departamento; profesores, personal técnico y administrativo. Dentro del departamento debo hacer especial mención a un buen amigo que me abrió la puerta del mismo (y de su piso) para que pudiese disfrutar de parte de los mejores años de mi vida, ¡gracias Yimo!

Evidentemente nada de esto hubiese sido posible sin el apoyo de toda mi familia, especialmente de todos mis hermanos; Maribel, Ceci, Jose, Javier y Miriam, que a pesar de ser muchos, todos estuvieron dándome el apoyo desde allí donde se encontrasen, o en las esporádicas “miñambradas”, que afortunadamente, cada vez son más frecuentes gracias a un pequeño individuo que amaga con echar a andar. También gracias, de nuevo, a mis padres por su apoyo económico, que hizo que mis temores a no poder terminar la tesis por falta de remuneración fuesen escasos, por su aporte alimenticio de un modo u otro, y también por dar su particular visión de cada uno de los aspectos que no comprendían de la tesis y llevar estoicamente su “gran” preocupación ante la inminente pero siempre distante fecha de lectura (que al fin llegó).

Agradecimientos

Dar gracias a los químicos que tras la carrera iniciamos esta andadura para “capear el temporal mientras la crisis pasaba”, y que ahora nos vemos abocados a poner en fuga nuestros cerebros como única opción (espero seguir los pasos de los que ya abrieron el túnel de salida). Gracias a Yimo (de nuevo), Puri, Godoy, Carlitos, Trócoli; por su amistad y compañerismo, y por ser junto conmigo (y puedo decirlo sin miedo a equivocarme) el grupo de químicos más cabezones que existe sobre la faz de la tierra.

A los componentes de la extraña y absurda hermandad, creada pro mi, que se han convertido en verdaderos y grandes amigos, sin cuya compañía, absurdeses y tonterías variadas no habría podido sobreponerme a situaciones adversas, gracias por haber hecho que los malos momentos se transformen en carcajadas con las manos en la frente.

A todos y cada una de las personas que puedo llamar amigos, que no son pocos, tanto de Guadalcazar, de la carrera, como de esta última etapa en Córdoba.

A mis compañeros del laboratorio con cuya ayuda siempre he contado, y a los que siempre he intentado ofrecer la mía. Han sido muchos pero todos han aportado buenos ratos que han hecho más llevaderas las miles de horas de laboratorio.

¡Gracias a todos!

“La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda”

Voltaire

“Jamás se descubriría nada si nos considerásemos satisfechos con las cosas descubiertas”

Séneca

A mi familia,
y especialmente a quien la hace feliz, Javier.

Índice

Objetivos.....	1
----------------	---

Capítulo 1

Introducción general.....	7
----------------------------------	----------

1 Introducción general.....	9
------------------------------------	----------

2 Óxido de zirconio o zirconia	10
---	-----------

2.1 Métodos de síntesis.....	10
------------------------------	----

2.1.1 Precipitación.....	10
--------------------------	----

2.1.2 Hidrólisis de alcóxidos.....	12
------------------------------------	----

2.1.3 Termólisis.....	13
-----------------------	----

2.2 Estructura cristalina.....	13
--------------------------------	----

2.2.1 Óxido de zirconio hidratado (<i>Hydrous zirconia</i>).....	13
--	----

2.2.2 Óxido de zirconio cristalino.....	15
---	----

2.3 Propiedades.....	16
----------------------	----

2.4 Usos Catalíticos.....	20
---------------------------	----

2.5 Usos extra catalíticos.....	21
---------------------------------	----

3 Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	22
--	-----------

3.1 Orígenes.....	22
-------------------	----

3.2 Evolución de los catalizadores usados en la reducción de MPV.....	22
---	----

3.3 Reducción MPV de compuestos carbonílicos α,β -insaturados.....	24
---	----

3.4 Mecanismo de reacción de la reducción de MPV.....	25
---	----

3.5 Aplicaciones en síntesis orgánica.....	29
--	----

3.6	Óxido de zirconio en la reducción de MPV	30
4	Referencias	32

Capítulo 2

Instrumental y diseño experimental general	37
1 Técnicas instrumentales (equipamiento)	39
1.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	39
1.2 Espectroscopia de barrido electrónico (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)	40
1.3 Espectroscopia Raman.....	41
1.4 Espectroscopia infrarroja (IR)	44
1.5 Espectroscopia IR de reflexión difusa mediante transformada de Fourier.....	45
1.6 Análisis termogravimétrico (ATG-ATD).....	47
1.7 Difracción de rayos X.....	48
1.8 Desorción térmica programada (TPD)	51
1.9 Plasma acoplado inductivamente (ICP).....	54
1.9.1 ICP-MS	56
1.10 Espectrometría de masas	56
1.11 Isotermas de adsorción de nitrógeno: superficie BET y BJH.....	58
2 Metodología experimental	60
2.1 Síntesis de catalizadores	60
2.2 Análisis químico y caracterización de los catalizadores	60
2.2.1 Composición química	60

2.2.2	Caracterización textural y estructural de los sólidos.....	61
2.2.3	Propiedades ácido-básicas superficiales	63
2.3	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	67
3	Referencias	69

Capítulo 3

	Reducción en fase líquida y gaseosa de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído sobre catalizadores de ZrO_2 modificado con Al_2O_3, Ga_2O_3 e In_2O_3.	71
1	Introducción	73
2	Experimental	75
2.1	Síntesis de catalizadores	75
2.2	Caracterización de los catalizadores.....	76
2.2.1	Ensayos de adsorción monitorizados mediante FT-Raman	76
2.3	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	77
3	Resultados y discusión	79
3.1	Caracterización de los catalizadores.....	79
3.1.1	Composición química: SEM-EDX, ICP-MS y XPS	79
3.1.2	Caracterización textural y estructural.....	80
3.1.3	Propiedades ácido-básicas superficiales de los catalizadores.	87
3.2	Ensayos de adsorción de reactivos sobre los catalizadores	91
3.2.1	Uso de 2-buten-1-ol como molécula sonda.....	91

3.2.2	Uso de crotonaldehído como molécula sonda.....	92
3.2.3	Ensayos con saturaciones alternativas de piridina y crotonaldehído	93
3.3	Reactividad.....	94
3.3.1	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley en fase líquida.....	95
3.3.2	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley en fase gaseosa.....	96
4	Referencias	102

Capítulo 4

Reducción quimioselectiva de crotonaldehído mediante transferencia de hidrógeno sobre nitratos metálicos puros y soportados.....

105

1	Introducción	107
2	Experimental	109
2.1	Síntesis de catalizadores.....	109
2.2	Estudio de la descomposición térmica de nitratos.....	110
2.3	Caracterización de catalizadores	110
2.4	Ensayos de adsorción monitorizados mediante FT-Raman.....	111
2.5	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	111
3	Resultados y discusión	112
3.1	Caracterización de los catalizadores.....	112
3.1.1	Composición química: SEM-EDX, ICP y XPS.....	112
3.1.2	Caracterización textural y estructural.....	113
3.1.3	Propiedades superficiales acido-básicas	122

3.2	Estudio de la descomposición de nitratos.....	127
3.2.1	Descomposición de nitratos metálicos en flujo de argón.....	128
3.2.2	Descomposición de nitratos metálicos en ATG-MS.....	129
3.3	Estudios de adsorción de reactivos sobre los catalizadores.....	131
3.3.1	Ensayos de adsorción con crotonaldehído	131
3.3.2	Ensayos de adsorción con 2-buten-1-ol	133
3.4	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	134
4	Referencias	138

Capítulo 5

Actividad de catalizadores basados en óxido de zirconio modificado con cloruros metálicos en la reducción de MPV de crotonaldehído.....

1	Introducción	143
2	Experimental	145
2.1	Síntesis de catalizadores	145
2.2	Caracterización	145
2.3	Reactividad	146
3	Resultados y discusión	147
3.1	Caracterización	147
3.1.1	Composición química de los catalizadores	147
3.1.2	Caracterización textural y estructural.....	148
3.1.3	Propiedades ácido-básicas superficiales	156

3.2	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	164
3.2.1	Reducción de MPV a 150 °C	165
3.2.2	Reducción de MPV a 200 °C	166
4	Referencias	168

Capítulo 6

Estudio de los procesos de desactivación en la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído sobre catalizadores basados en óxidos de zirconio.....

1	Introducción	173
1.1	Clasificación de los tipos de desactivación catalítica.....	173
1.1.1	Envenenamiento.....	173
1.1.2	Ensuciamiento.....	174
1.1.3	Degradación térmica y sinterización.....	174
1.1.4	Reacciones gas/vapor-sólido.....	175
1.1.5	Fallos mecánicos del catalizador.....	175
1.2	Deposición de sustancias carbonáceas y formación de coque.....	175
1.2.1	Deposición de carbón.....	176
1.2.2	Formación de coque	176
1.3	Cinéticas de desactivación.....	177
1.4	Desactivación en óxidos de zirconio	178
1.5	Desactivación en los sólidos estudiados.....	179

2	Experimental	181
2.1	1ª serie de catalizadores: ZrO ₂ modificado con Al, Ga e In	181
2.1.1	Reacciones de segundo ciclo	181
2.1.2	Envenenamiento	181
2.2	2ª serie de catalizadores: nitratos puros y soportados sobre óxido de zirconio y óxido de titanio	182
2.2.1	Reacciones de segundo ciclo	182
2.2.2	Envenenamiento	182
2.2.3	Estudios FT-Raman	183
2.3	3ª serie de catalizadores: óxido de zirconio modificado con cloruros metálicos	183
2.3.1	Reacciones de segundo ciclo	183
2.3.2	Ensayos ATG-MS sobre catalizadores usados	183
2.3.3	Caracterización de catalizadores usados	184
3	Resultados y discusión	185
3.1	Desactivación en primera serie: ZrO ₂ modificado con Al, Ga e In	185
3.1.1	Ensayo de envenenamiento selectivo	186
3.2	Desactivación en la segunda serie: nitratos puros y soportados	191
3.2.1	Reacciones de segundo ciclo	191
3.2.2	Envenenamiento selectivo de centros ácidos con piridina	194
3.2.3	Estudios FT-Raman	195
3.3	Desactivación de la tercera serie: ZrO ₂ modificado con cloruros metálicos	197
3.3.1	Reacciones de segundo ciclo	197

Índice

3.3.2	Ensayos ATG-MS de catalizadores usados	199
3.3.3	Caracterización de catalizadores usados	202
4	Discusión global	206
5	Referencias	208

Capítulo 7

	Conclusiones	211
1	Conclusiones obtenidas del estudio de la primera serie de catalizadores	213
2	Conclusiones obtenidas del estudio de la segunda serie de catalizadores	215
3	Conclusiones obtenidas del estudio de la tercera serie de catalizadores	216
4	Conclusiones obtenidas de los estudios de desactivación	218
	Anexo 1	211
	Anexo 2	232
	Anexo 3	247

Objetivos

Objetivos

Los objetivos planteados de la presente tesis se presentan a continuación.

Objetivo 1

Se llevará a cabo la síntesis de catalizadores basados en óxido de zirconio mediante el método de precipitación a partir de $ZrOCl_2$. Una vez obtenido el ZrO_2 , se procederá a su modificación mediante la incorporación de diferentes compuestos a través de diversos métodos, con el objetivo de modificar sus propiedades químico-físicas y, por tanto, su capacidad catalítica.

Se realizará la adición de nitrato de aluminio, nitrato de galio y nitrato de indio, con el fin de obtener, tras la calcinación de los catalizadores, la modificación del zirconio con óxidos de aluminio, galio e indio, respectivamente. La incorporación de los nitratos al óxido de zirconio se llevará a cabo mediante dos procedimientos distintos: impregnación a humedad incipiente y co-precipitación.

Por otro lado, se realizará la modificación del óxido de zirconio mediante la adición de cloruros de metales de transición. En esta ocasión, la incorporación se llevará a cabo a través de impregnación metanólica del óxido de zirconio con cuatro cloruros metálicos.

Objetivo 2

Se realizará un estudio exhaustivo de caracterización de todos y cada uno de los sólidos sintetizados, la cual será abordada desde el punto de vista químico, textural y estructural. La caracterización se desarrollará empleando diversas técnicas instrumentales de análisis para obtener un perfil completo de las características físico-químicas de los sólidos sintetizados.

Se prestará especial atención a la determinación de las propiedades ácido-básicas superficiales del sólido. Así, en la determinación de la acidez se usarán diferentes técnicas que nos proporcionarán información del tipo de acidez superficial, de su distribución superficial y de su fortaleza, para cada uno los sólidos.

Objetivo 3

Los sólidos sintetizados serán utilizados en el proceso de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (reducción de MPV) de crotonaldehído, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Se estudiarán las condiciones óptimas de la reacción en fase gaseosa, centrándonos principalmente en la temperatura ideal para desarrollar la reacción.

Se analizarán las correlaciones que pudieran existir entre las propiedades químico-superficiales de los catalizadores determinadas en la caracterización y la actividad y selectividad del proceso de reducción de MPV de crotonaldehído.

Como complemento a la determinación de las propiedades ácido-básicas superficiales, se realizarán ensayos de envenenamiento selectivo de los catalizadores con sustancias ácidas (CO_2) y/o básicas (piridina) para determinar la influencia de los centros básicos y/o ácidos superficiales en la reactividad.

Se pondrán en práctica ensayos de adsorción de crotonaldehído y 2-buten-1-ol monitorizados mediante espectroscopia FT-Raman. Éstos permitirán obtener información adicional sobre la interacción entre el sustrato y el catalizador, para intentar, de ese modo, obtener una mejor comprensión de la actividad de los catalizadores en la reducción de MPV de crotonaldehído.

Se estudiarán los procesos de desactivación del catalizador en la reducción de MPV y se llevarán a cabo metodologías encaminadas a la recuperación de la actividad catalítica. A su vez, se realizarán estudios de los catalizadores usados para intentar vislumbrar las causas de la desactivación de nuestros sólidos.

—

El desarrollo de los objetivos inicialmente planteados generará nuevas vías por las que se ahondará, lo que, probablemente, ampliará la investigación diversificándola en otras paralelas a las definidas en este apartado. Cada uno de los objetivos definidos se ramificarán, probablemente, en nuevas parcelas de conocimiento susceptibles de ser estudiadas tras dar los primeros pasos investigadores.

Objetivos

Capítulo 1

Introducción general

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

La hidrogenación selectiva del grupo C=O en compuestos carbonílicos α,β -insaturados es un proceso difícil en catálisis heterogénea que viene siendo ampliamente investigado para obtener un sistema catalítico adecuado. La hidrogenación selectiva de aldehídos y cetonas α,β -insaturados al correspondiente alcohol alílico es de gran importancia en Química Fina debido a que los productos de la reacción son usados como perfumes y potenciadores del sabor, además de emplearse como intermedios para la síntesis de compuestos orgánicos de alto valor añadido. La reacción es importante, asimismo, desde un punto de vista académico ya que plantea un interesante problema de regio-selectividad. En efecto, los aldehídos y cetonas α,β -insaturados pueden transformarse en alcoholes insaturados, vía hidrogenación selectiva del enlace C=C, o en aldehídos/cetonas saturados, por hidrogenación exclusiva del grupo C=O. Ambos tipos de productos pueden ser posteriormente hidrogenados al correspondiente alcohol saturado.

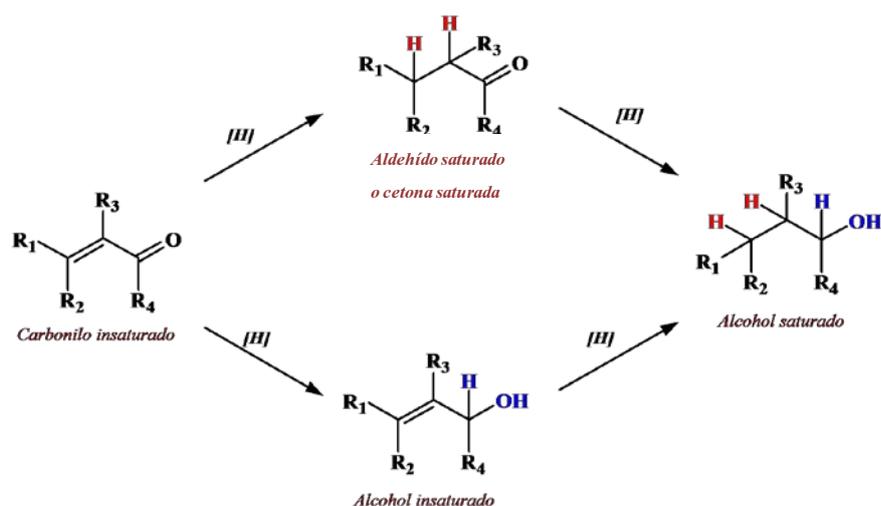


Figura 1.- Rutas de reducción de un compuesto carbonílico α,β -insaturado.

2 ÓXIDO DE ZIRCONIO O ZIRCONIA

El óxido de zirconio (o zirconia) es un compuesto que presenta interesantes propiedades que hacen de él un excelente catalizador o soporte catalítico en muchas reacciones químicas. El carácter anfótero, la estabilidad térmica y un área superficial relativamente alta son las características principales que lo avalan como tal. A continuación se profundiza tanto en estos como en otros aspectos que se han considerado oportunos antes de abordar el grueso de esta tesis doctoral.

2.1 Métodos de síntesis

Existen diversos procedimientos de síntesis para la obtención de óxido de zirconio. Dependiendo del proceso de síntesis podemos obtener zirconia amorfa o zirconia con una estructura cristalina, bien sea monoclinica, tetragonal o cúbica. El método de síntesis de óxido de zirconio más usado es la precipitación, aunque existen otros menos habituales: hidrólisis, termólisis, etc.

2.1.1 Precipitación

En los métodos de precipitación se suele partir de una sal precursora de zirconio: oxiclورو de zirconio, nitrato de zirconio, sulfato de zirconio, etc. La sal de zirconio es diluida en agua para después provocar la precipitación del hidróxido de zirconio (IV) o “hydrous zirconia” mediante la adición de una base a la disolución. Normalmente se usa el hidróxido amónico, que no deja ninguna resto tras la calcinación, aunque también se emplean otras bases como: hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, etc. si bien, los iones sodio y potasio quedan incorporados al sólido final. Tras la precipitación se obtiene el sólido mediante el subsecuente proceso de filtrado, lavado, secado y calcinación.

Sin embargo, a pesar de su sencillez experimental, una mínima modificación de los parámetros involucrados provoca grandes cambios en la estructura y propiedades finales del óxido de zirconio obtenido, siendo actualmente objeto de controversia y estudio. Los factores a tener en cuenta a la hora de fijar las condiciones de la precipitación son

numerosos: sal precursora, base, pH, temperatura de precipitación, tiempo de maduración del precipitado, temperatura de secado, temperatura de calcinación, etc.

El pH es sin lugar a dudas uno de los factores más importantes en el procedimiento de síntesis. Existe controversia en torno a la influencia del pH al que se realiza la precipitación en las propiedades del óxido de zirconio que finalmente se obtiene. Sin embargo, se considera generalmente aceptado que el pH de la disolución durante la precipitación afecta directamente a la velocidad de polimerización y, por tanto, al grado de ordenamiento de las unidades hidroxilo. Se considera que un pH inferior a 6,5 normalmente conduce a una estructura tetragonal, y que entre 6,5 y 10 dará lugar a un polimorfismo monoclinico [1]. Otros estudios, sin embargo, proponen que un pH ácido produce una precipitación rápida formando un sólido con mayor contenido en hidroxilos y menor contenido en agua lo que favorece la aparición de la fase monoclinica [2-3]. Por otro lado, existen trabajos en los que no se observa dependencia de la forma cristalina con el pH [4]. Hemos de tener en cuenta que el posterior tratamiento térmico tiene mucho que decir en cuanto a la estructura cristalina final.

El grado de porosidad en los sólidos y la superficie específica también se ven afectados por el pH. En este caso, la situación parece estar más clara y se acepta que tanto el tamaño de poro como la superficie aumentan con el pH de precipitación [5-6].

La estructura cristalina también se ve afectada por otros parámetros de síntesis. Así, un tiempo alto de digestión del precipitado (48 h) genera predominantemente la estructura cristalina tetragonal, mientras que en las mismas condiciones (pH 1-3; 500 °C de T^a de calcinación) aunque sin digestión, se obtiene una estructura monoclinica [7]. La obtención de una u otra estructura cristalina se ve afectada también por la velocidad con la que se produce la precipitación; una adición lenta de agente precipitante a un pH alto genera una estructura tetragonal, mientras que si la adición se realiza de manera rápida se obtiene la estructura monoclinica [8]. El envejecimiento una vez precipitado, es otro de los factores que afecta a la relación tetragonal/monoclinica.

Una larga digestión del precipitado en la disolución madre produce un aumento en la precipitación de pequeñas partículas, con lo que se consigue una mayor área superficial. Este hecho parece estar asociado con la sílice procedente del recipiente que contiene la

disolución y el precipitado [9]. En este sentido, mayores valores de pH provocan una mayor disolución de sílice, lo que redundaría en la obtención de mayores áreas.

Otro factor que influye decididamente en la superficie es el lavado del precipitado. Lavar con etanol en lugar de agua supone un aumento de la superficie [10]. Sin embargo, es la temperatura de calcinación la que más repercusión tiene sobre el área superficial ya que, evidentemente, a mayor temperatura de calcinación se produce un mayor ordenamiento atómico que conlleva la pérdida de área superficial.

Los parámetros enumerados, como hemos visto, interaccionan entre ellos haciendo muy complicado predecir las propiedades concretas del óxido de zirconio obtenido finalmente. Por tanto, a efectos prácticos se opta por fijar unas condiciones y estudiar las propiedades del sólido obtenido como resultado de unas condiciones de síntesis bien definidas.

2.1.2 Hidrólisis de alcóxidos

La obtención de óxido de zirconio a partir de alcóxidos de zirconio consiste en llevar éstos a disolución acuosa, tras lo cual se intenta conseguir la polimerización a través de la condensación de los grupos alcoxi y los hidróxidos de zirconio a través de procesos de olación y oxolación. En primer lugar, dos moléculas de hidróxido de zirconio o alcóxido en disolución, rodeadas por moléculas de agua (esfera de hidratación), se unen a través de los grupos hidroxilo con el desplazamiento de dos moléculas de agua. Los grupos hidroxilos restantes pueden sufrir el mismo proceso creándose cadenas poliméricas o estructuras entrecruzadas (olación). Estas estructuras supramoleculares pierden protones, acidificando el medio y dejando sólo como puente entre zirconios a un átomo de oxígeno (oxolación). La proporción relativa de hidrólisis y condensación depende del pH, la temperatura, la naturaleza del alcóxido empleado, así como de la relación de agua/alcóxido.

Como resultado de la precipitación de las especies condensadas se obtiene un alto grado de ramificación que durante la calcinación se transforma en óxido de zirconio con una alta superficie específica y gran volumen de poro [11].

2.1.3 Termólisis

Por último, el método menos usual en la síntesis de óxido de zirconio es la termólisis. La zirconia en este caso es obtenida mediante el calentamiento de sales de zirconio lo que permite trabajar con un medio de reacción alternativo al acuoso. Éste ofrece la posibilidad de cambiar la solubilidad y reactividad de los compuestos que intervienen en la reacción a medida que incrementa la temperatura a la cual se puede desarrollar la reacción. Por ejemplo, la descomposición de sulfato de zirconio a 1000 °C conduce a un material mesoporoso con un alta área superficial (90 m²/g) [12]. Por otro lado, la descomposición de nitrato de zirconilo a 500 °C en presencia de H₃PO₄ produce un óxido de zirconio superácido con un área superficial de 290 m²/g [13].

2.2 Estructura cristalina

La cristalización del hidróxido de zirconio en zirconia se desarrolla en tres etapas: olación, oxolación y crecimiento de núcleos cristalinos. Estas etapas conllevan una serie procesos en los que el óxido de zirconio cambia de fase y alcanza distintos tipos de polimorfismos. La Figura 2 ilustra el proceso.

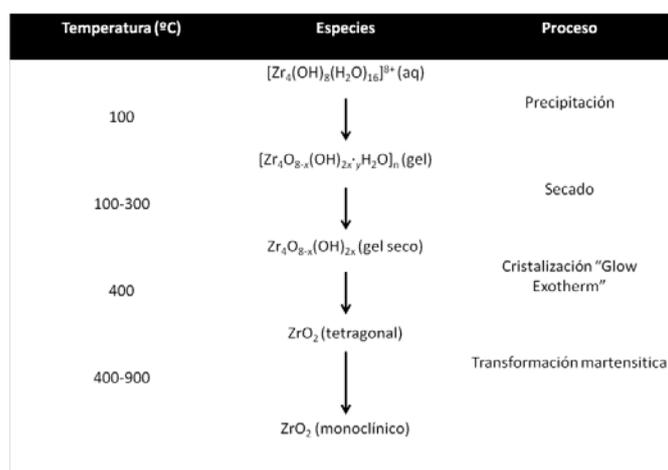


Figura 2.- Transiciones de fase del óxido de zirconio.

2.2.1 Óxido de zirconio hidratado (*Hydrous zirconia*)

La disolución de sales de zirconio IV normalmente genera la especie $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, la cual posee una esfera de coordinación que es desplazada por

grupos hidroxilo mediante la adición de una base. La fase amorfa, en realidad, se podría considerar un estado intermedio entre la disolución verdadera y el estado cristalino. Cuando el número suficiente de hidroxilos se sitúan en la esfera de coordinación del zirconio se lleva a cabo la olación entre unidades de tetrámero. Este hecho permite el crecimiento del sólido en diversas direcciones lo que produce una estructura desordenada (Figura 3a). A continuación, los procesos de polimerización pasan de ser bidimensionales a estructuras tridimensionales mediante la oxolación (Figura 3b), obteniéndose partículas de óxido de zirconio en la forma $[\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}\cdot y\text{H}_2\text{O}]$. La cantidad relativa de iones hidroxilo y de moléculas de agua frente a los puentes oxo depende de las condiciones de precipitación. Una precipitación rápida conlleva una formación de menos núcleos de cristalización y por tanto un menor valor de x y un mayor número de hidróxidos. Una lenta adición de la base proporciona los efectos contrarios.

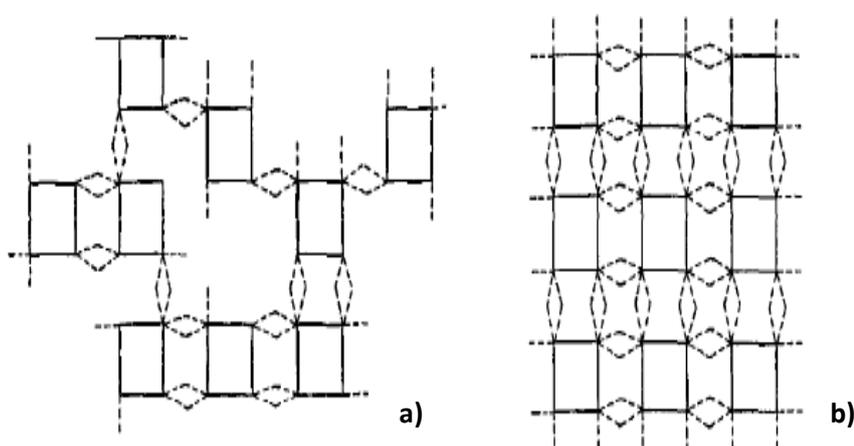


Figura 3.- Representaciones bidimensionales de la polimerización de complejos tetrámeros de óxido de zirconio acuoso; a) olación, b) oxolación [3].

Los materiales que se presentan bajo condiciones suaves, es decir, alta acidez y baja temperatura, favorecen un alto grado de entrecruzamiento y un alto contenido en agua. Los procedimientos de adición lenta de la base suelen ser los más comúnmente usados, con ellos se consigue que en el interior del hidróxido de zirconio se genere una estructura similar a la que correspondería a un óxido cerámico. Sin embargo, en la superficie se encontrarían moléculas de agua y grupos hidroxilos los cuales propician las propiedades de intercambio iónico que lo diferencian de los óxidos de zirconio no hidratados [3].

2.2.2 Óxido de zirconio cristalino

El óxido de zirconio, puede presentarse tanto en estructura amorfa como cristalina. Se conocen principalmente tres formas cristalinas para la zirconia: monoclinica, tetragonal y cúbica, Figura 4 [14].

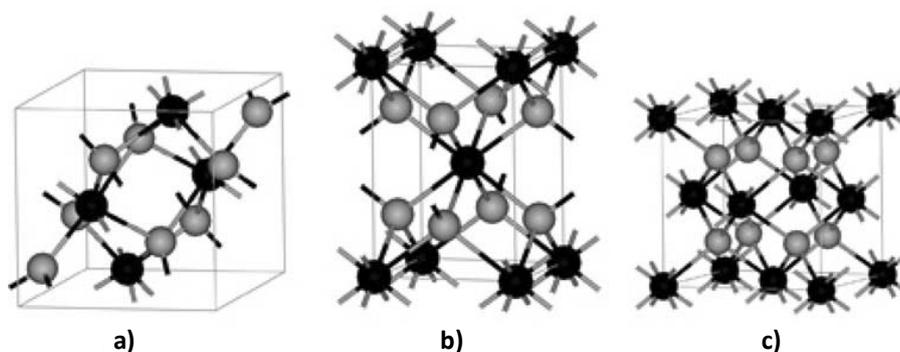


Figura 4.- Estructuras cristalinas del óxido de zirconio: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica (las esferas negras corresponden a átomos de zirconio y las grises a átomos de oxígeno) [11].

El polimorfismo cúbico adopta la estructura de la fluorita (difluoruro de calcio) en la cual los cationes de zirconio se encuentran coordinados por ocho iones oxígeno, mientras que la fase tetragonal puede ser considerada como una conformación de fluorita distorsionada que presenta una estructura que se asemeja a una celda tetragonal centrada en las caras. El polimorfismo monoclinico, que se encuentra en la naturaleza como el mineral badeleyita, contiene iones zirconio con una coordinación siete con iones óxidos.

La zirconia monoclinica permanece estable hasta los 1170 °C en la que sufre una transformación de fase para dar lugar a la fase tetragonal, que a su vez a 2370 °C pasa a la estructura cúbica cristalina. Cada uno de estos polimorfismos puede, sin embargo, existir en formas metaestables, en forma estabilizada y en el denominado “estado en tensión” [15].

Aunque las transformaciones de fase están bien delimitadas a las temperaturas señaladas, pueden obtenerse distintas estructuras empleando diferentes métodos de síntesis y según las condiciones en las que éstas se lleven a cabo, como ya se vio anteriormente. Por ejemplo, es ampliamente conocida la transformación irreversible bajo tratamiento térmico de la zirconia amorfa en una estructura tetragonal metaestable, en primer lugar, para después alcanzar la fase monoclinica con el aumento de la temperatura [14]. Existe una relación entre el tetrámero $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, el óxido de zirconio hidratado y la

estructura polimórfica tetragonal. Este hecho está comprobado por las similitudes en las distancias de los enlaces Zr-Zr y Zr-O en las tres especies.

Está bien documentado el proceso por el que la estructura tetragonal, se formaría en primer lugar, y posteriormente se estabilizaría en pequeñas partículas favorecidas por energías superficiales. La transición desde la fase amorfa hasta la tetragonal normalmente se da a 420-470 °C, lo cual se observa en las curvas de los análisis térmicos diferenciales (ATD) como un pico fino denominado "glow exotherm". La temperatura exacta del fenómeno depende en gran medida de las condiciones de síntesis del óxido de zirconio. Existen estudios que aducen que el tamaño de partícula es el responsable de los cambios en el "glow exotherm"; otros, en cambio, lo achacan a impurezas en las muestras. No obstante en la mayoría de los trabajos el "glow exotherm" se asocia con la transición entre una fase amorfa y otra de alta cristalinidad, existiendo, asimismo, trabajos que lo relacionan con la transición desde la estructura amorfa hacia la fase monoclinica [16].

Cuando los cristales tetragonales sobrepasan el tamaño crítico se transforman en monoclinicos a través de una nueva transición de fase. Esta transición se produce entre los 400 y los 1000 °C, y no depende sólo de la temperatura sino también del tiempo que se mantenga el tratamiento térmico, dándose en la mayoría de las ocasiones una mezcla de estructuras tetragonal, monoclinica e incluso amorfa.

La transformación de fase del óxido de zirconio desde la fase tetragonal hasta la monoclinica tiene cierta importancia desde el punto de vista tecnológico, debido tanto a su naturaleza martensítica (que proporciona alta dureza) como a su expansión volumétrica. Esto le confiere excelentes propiedades de dureza y la capacidad de ser usado como material refractario.

2.3 Propiedades

La estabilidad térmica del óxido de zirconio está ampliamente reconocida y puede explicarse basándose en la estructura monoclinica. La fuerza del enlace zirconio-oxígeno es comparable a la que presenta la sílice (silicio-oxígeno). Sin embargo, mientras que en

la sílice el silicio sólo está unido a cuatro oxígenos en la estructura monoclinica, en la zirconia monoclinica, cada zirconio está enlazado a siete oxígenos.

El óxido de zirconio es conocido por ser el único óxido metálico que posee cuatro propiedades químicas superficiales diferentes, a saber: acidez, basicidad, capacidad oxidante y capacidad reductora [17]. Estas propiedades singulares le permiten ser ampliamente usado en catálisis. Además posee una estructura porosa bien desarrollada, una buena dispersión de tamaño y forma de partículas y una alta superficie específica (normalmente con una isoterma BET tipo IV y un ciclo de histéresis tipo H1 o H2).

El entorno químico de zirconio y oxígeno influirá en las propiedades químicas superficiales, por lo que es importante comprender en profundidad los detalles de la estructura cristalina.

El estudio de las propiedades superficiales de la estructura monoclinica nos permitirá posteriormente analizar las propiedades del óxido de zirconio hidratado, que tiene más interés catalítico en el presente trabajo. El óxido de zirconio monoclinico tiene una estructura con los átomos de zirconio heptacoordinados por átomos de oxígeno. Existen pues, dos clases de oxígeno presentes en el óxido de zirconio monoclinico: oxígeno tricoordinado y tetracoordinado (Figura 5a).

Una inspección más pormenorizada de la estructura revela que las capas de átomos de oxígeno dentro del cristal contienen el doble de oxígenos que las superficiales, con lo que la proporción superficial de átomos de zirconio y átomos de oxígeno es 1:1. Si consideramos una capa superficial de átomos de oxígeno y una de zirconio, teniendo en cuenta que debajo de ésta existe otra de oxígeno, podemos identificar dos casos extremos en este supuesto; caso A: la capa superior está compuesta por oxígenos tricoordinados; caso B: la capa superior está formada por átomos de oxígeno tetracoordinados. También se asume que los átomos de zirconio y oxígeno superficiales preservan tanto como es posible la configuración de coordinación en la que se encuentran el resto de átomos en el seno del cristal. En el caso A los átomos de zirconio en la segunda capa desde la superficie, serán también tricoordinados. De acuerdo con esta suposición, en la capa de oxígeno tricoordinado cada dos átomos de oxígeno coordinado mediante dos enlaces con un átomo superficial de zirconio, existen dos átomos de oxígeno los cuales están coordinados sólo por un átomo de zirconio. Por tanto, se observa que algunas valencias de

ambos átomos de oxígeno y zirconio no quedan completadas, y por consiguiente ambos átomos quedan cargados. Los átomos de oxígeno soportan una carga negativa mientras que los átomos de zirconio acumulan carga positiva. Este es el origen de la basicidad y acidez del óxido de zirconio.

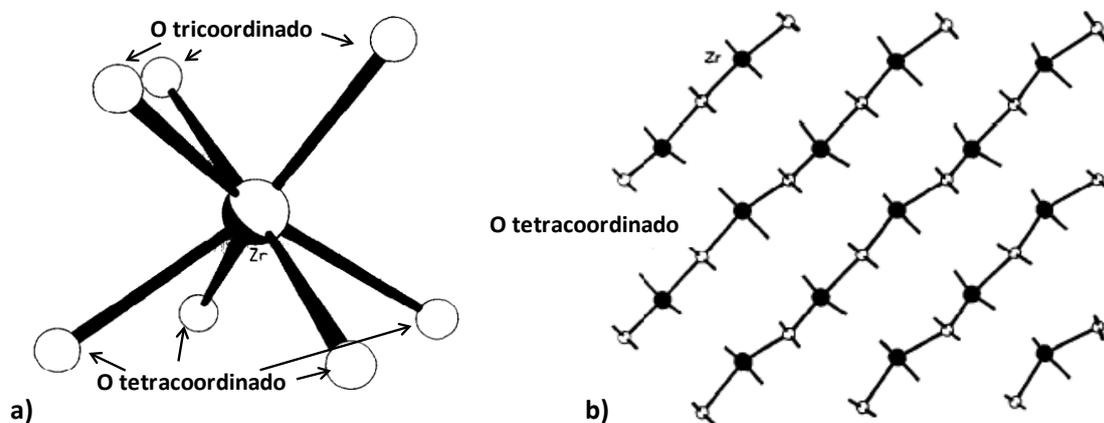


Figura 5.- a) Esfera de coordinación de un átomo de zirconio en óxido de zirconio monoclinico. b) Superficie de óxido de zirconio compuesta por oxígenos y zirconios con las valencias incompletas (plano 100) ●=Zr; O=Oxígeno tricoordinado, caso B [10].

Continuando con el estudio del óxido de zirconio monoclinico, el caso B puede analizarse de un modo similar (Figura 5b). En este caso, la capa superior está compuesta exclusivamente por oxígeno tetraordinado. La valencia de coordinación cuatro del zirconio se encuentra aquí proyectada hacia la capa superficial de oxígeno. Tres de los cuatro enlaces de coordinación del zirconio se encuentran ocupados con la subsecuente capa de oxígeno tricoordinado. De este modo, sólo dos valencias pueden ser completadas con los átomos de oxígeno tetraordinado. Por lo tanto se generan centros ácidos de Lewis superficiales, ya que las valencias vacías son equivalentes a la acumulación de carga positiva en los átomos de zirconio. En la siguiente capa de oxígeno tetraordinado, los átomos pueden completar solamente dos de las cuatro valencias y por tanto se acumulará una carga negativa sobre los átomos de oxígeno, originando la basicidad de Lewis superficial (Figura 5b) [10].

En ambos casos, todos los átomos superficiales de zirconio son ácidos de Lewis y todos los átomos de oxígeno son bases de Lewis. En realidad, en la superficie existen sustancias como agua y CO_2 . Cuando existen moléculas de agua disponibles, como sucede en el óxido de zirconio hidratado, en la superficie cada par ácido-base de Lewis puede adsorber una molécula de agua disociada. Este hecho es sobradamente conocido en la

fenomenología superficial de los óxidos metálicos. Como hemos visto anteriormente, a nivel superficial es donde se hacen más patentes las diferencias entre los sólidos de óxido de zirconio cristalino y amorfo, debido a que estos centros se encuentran coordinados o enlazados con moléculas de agua y grupos hidroxilos. De este modo las valencias son completadas con grupos hidroxilo y moléculas de agua, que generan centros ácido-básicos de Brønsted. La temperatura de calcinación jugará un factor fundamental a la hora de que estos centros de Brønsted pierdan el agua y pasen a ser centros de Lewis.

Los puentes hidroxilo probablemente diferirán en la fortaleza básica; de este modo algunos de ellos tendrán una carga parcial negativa (δ^-) y otros tendrán una carga negativa completa. La reacción de una molécula de agua con un par ácido-base de la superficie puede conducir a la formación de hidroxilos geminales. El modelo descrito lleva a una concentración superficial de centros activos de $25 \mu\text{moles}/\text{m}^2$, aproximadamente. En la literatura se encuentran concentraciones de hidroxilos superficiales superiores a $20 \mu\text{moles}/\text{m}^2$, pero a pesar de ello las concentraciones superficiales tanto de centros básicos como ácidos en la literatura son muy variables (incluso de $5 \mu\text{moles}$ de centros ácidos/ m^2). Estas consideraciones indican la complejidad de la superficie del óxido de zirconio y confirman que la superficie tenderá a enlazarse con cualquier molécula que complete la coordinación insaturada [10].

Los centros ácidos y básicos en la superficie del óxido de zirconio calcinado a temperaturas relativamente suaves son a su vez débiles también. Los centros ácido-básicos de fortaleza débil, en muchos casos asociados a centros Brønsted, generan alta selectividad y larga vida catalítica, mientras que los centros de Lewis, en general más fuertes, generan reacciones paralelas indeseables así como la desactivación de los catalizadores debido a la formación de coque. El carácter anfótero, sin embargo, está asociado con la alta actividad catalítica debido a la orientación de los pares ácido-base [18].

El área específica superficial de un soporte es uno de los parámetros de mayor importancia en la síntesis de catalizadores. El área superficial del óxido de zirconio depende intensamente del tratamiento térmico al que se ha sometido la muestra [19]. La superficie decrece de manera muy pronunciada entre los 300 y los 550 °C. A temperaturas superiores a los 500 °C los sólidos presentan una superficie inferior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Existen

dos procesos responsables de la disminución del área: el crecimiento monocristalino y la sinterización intercrystalina [10].

Normalmente el óxido de zirconio que ha sido sometido a un tratamiento térmico inferior a 400 °C suele contener microporos. La estructura porosa de la zirconia respecto al tratamiento térmico conlleva el crecimiento del tamaño de poro cuanto mayor es la temperatura del mismo. El diámetro medio de poro encontrado a 300 °C suele estar en torno a 40 Å. En este aspecto surge la contraposición entre la pérdida de superficie específica y el aumento de poro al aumentar la temperatura de calcinación. El equilibrio entre ambas propiedades se alcanza a 300 °C quedando reflejado en la actividad catalítica. Tratamientos térmicos relativamente suaves conllevan tamaños intermedios de poro y alta área superficial [5].

En cuanto al tipo de poro, para el óxido de zirconio tratado a bajas temperaturas se obtienen poros en forma de bote de tinta (ink-bottle) o esférica, los cuales favorecen una rápida transferencia de materia. Tratamientos térmicos a mayores temperaturas generan poros cilíndricos [10].

2.4 Usos Catalíticos

El óxido de zirconio ha sido ampliamente usado como catalizador en multitud de reacciones orgánicas, a saber: deshidrataciones [20], síntesis de cetonas [21], esterificaciones [22], hidrogenación de olefinas [23], así como otros procesos orgánicos [24-25].

La adición de dopantes con objeto de estabilizar la superficie específica del óxido de zirconio es una práctica muy extendida y estudiada. Los dopantes más ampliamente investigados son los óxidos de lantano [26], silicio [27], cerio [28], itrio [29], magnesio y calcio [30]. En múltiples trabajos, el óxido de zirconio es dopado con varios de ellos simultáneamente [31-32].

El uso de distintos óxidos metálicos como dopantes genera vacantes en la estructura cristalina, que permiten su uso como intercambiador de iones. El dopante, generalmente,

retrasa la cristalización, y se obtienen unas mayores áreas superficiales a altas temperaturas, proporcionando unas mejores propiedades catalíticas.

Los sistemas ZrO_2 -MO (donde M es un metal alcalinotérreo) y ZrO_2 - R_xO_y (donde R es un elemento de tierras raras) han sido investigados para la formación de cerámicos superiores para los que se requiere tanto conductividad iónica como dureza [33]. Cuando el catión dopante tiene una valencia menor a la del zirconio se generan vacantes de oxígeno que preservan la estructura eléctricamente neutra. La difusión de iones oxígeno está asociada con la migración de las vacantes. La conductividad iónica de óxidos de zirconio dopados, por tanto, está influida por la concentración de los dopantes.

Mención especial merece la zirconia sulfatada, la cual tiene propiedades superácidas que la erigen como una opción catalítica realmente importante. Su estabilidad térmica evita además la eliminación de los centros ácidos de Brønsted a tratamientos térmicos superiores a 300 °C, siendo ampliamente estudiada y usada en catálisis [34].

El óxido de zirconio ha sido probado como un soporte catalítico y promotor en la conversión de gas de síntesis [35], oxidación de metanol [36] y la mejora de la durabilidad de los catalizadores automovilísticos [37], cuya aplicación es la segunda en volumen del óxido de zirconio. En este último caso, se usa como capa protectora estabilizando el rodio, y previniendo la pérdida de este caro elemento.

Al uso de óxido de zirconio como catalizador en la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley se le ha dedicado más adelante un apartado íntegro para su estudio en profundidad.

2.5 Usos extra catalíticos

El alto punto de fusión hace que la zirconia pueda ser usada como material refractario, aunque la contracción de la transformación de fase monoclinico-tetragonal limite sus aplicaciones debido a que se pueden producir grietas en el material. Por otro lado, la zirconia es usada como prótesis dental debido a su estabilidad y dureza.

3 REACCIÓN DE MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV)

La reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) es un método específico de reducción de compuestos carbonílicos en condiciones suaves, conocido desde 1925 [38]. En principio su uso en síntesis orgánica fue desplazado por otro tipo de reacciones de hidrogenación selectiva. Sin embargo, el desarrollo de nuevos tipos de reactivos y catalizadores en síntesis orgánica provocaron la vuelta al estudio de la reducción de MPV en procesos de reducción de grupos carbonílicos [39].

3.1 Orígenes

En el año 1925 fue descubierto de manera independiente por Verley, por un lado, y por Meerwein y Schmidt, por otro, que los aldehídos podían ser reducidos al correspondiente alcohol con etóxido de aluminio en etanol [38,40]. En 1926 Ponndorf encontró que la utilización de alcóxido de aluminio de alcoholes secundarios más fácilmente reducibles, tales como propan-2-ol, producían mejores resultados tanto en cetonas como en aldehídos, siendo ambos reducidos fácilmente [41].

3.2 Evolución de los catalizadores usados en la reducción de MPV

Normalmente se considera que la reducción MPV se lleva a cabo con un propóxido de aluminio como catalizador y un alcohol como fuente de hidrógeno. Desde el punto de vista del mecanismo, se deben considerar dos aspectos. En primer lugar, la reducción tiene lugar gracias a la transferencia de hidrógeno desde un grupo isopropilo ligado a un átomo metálico, generalmente de aluminio; esto significa que el propan-2-ol no participa en el proceso de reducción: sólo actúa como fuente de hidrógeno. El otro aspecto a considerar es la reversibilidad de la reacción ya que la eliminación de la acetona desplaza el equilibrio hacia la dirección deseada [41-42].

En la práctica, se han encontrado algunos problemas en la reacción, ya que se necesita una gran agitación incluso con exceso de catalizador, y se requiere la eliminación de la acetona para desplazar el equilibrio hacia nuestro objetivo.

Para superar estos inconvenientes se han desarrollado nuevos métodos y catalizadores. El isopropóxido ha sido modificado con ácido trifluoroacético (TFA) obteniéndose rápidamente la reducción en condiciones ambientales [43]. Han sido desarrollados, a su vez, catalizadores eficientes empleando otros alcóxidos de aluminio como: fenoxialcóxido [44], sulfonilaminoalcóxido [45] y alcóxidos de aluminio bidentados [46].

De la misma manera, los catalizadores de boro también han sido desarrollados con el objetivo de conseguir mejores catalizadores. En 1985 apareció el primer trialkilborano capaz de llevar a cabo la reducción quimio-selectiva de aldehídos y cetonas en condiciones suaves [47].

Así mismo, el mecanismo de la reacción de los compuestos carbonílicos con triisobutilaluminio (TIBA) que conlleva una transferencia de hidrógeno desde un átomo de carbono en posición β en un mecanismo muy similar al de la reducción de MPV, ha sido confirmado mediante investigaciones mecanísticas [48] y estereoquímicas [49]. Paulatinamente aparecieron nuevos catalizadores basados en otros metales tales como isopropóxidos de lantano [50], alcóxidos de zirconio [51], alcóxidos de litio [52] o sílice con isopropóxidos mono-nucleares de elementos del grupo IV: Zr y Hf [53-56]. Los efectos catalíticos en la reducción de MPV de cetonas han sido observados con quelatos de especies metálicas tales como rutenio [57], iridio [58], escandio [59], tántalo [60], o incluso elementos de tierras raras como samario [61] y plutonio [62].

No obstante, durante las dos últimas décadas se ha producido un auge en las investigaciones orientadas a catalizar el proceso de forma heterogénea, estimulado fundamentalmente por las ventajas que este tipo de catálisis presenta sobre la homogénea en aplicaciones a gran escala [63]. La catálisis heterogénea tiene ventajas sobre la homogénea al ser más sencilla a la hora de trabajar, además de permitir reciclar los catalizadores. Existen gran variedad de estudios sobre catalizadores heterogéneos ácidos y básicos los cuales se han usado con éxito en la reducción de MPV. Uno de los catalizadores más ampliamente usados en catálisis heterogénea es el óxido de magnesio [64-67], junto con alúmina [67], sílice [67] y zirconia [67-68]. También se han usado, dentro de la catálisis heterogénea, zeolitas, las cuales presentan selectividad de forma, gracias a su estructura microporosa [69].

Actualmente, y pese a los años transcurridos, el proceso de reducción de compuestos carbonílicos sigue teniendo vigencia desde el punto de vista de la química verde, dado su sostenibilidad y sus favorables condiciones económicas [70].

3.3 Reducción MPV de compuestos carbonílicos α,β -insaturados

La presencia de un doble enlace C=C conjugado con el grupo carbonilo (compuestos carbonílicos α,β -insaturados) introduce una dimensión adicional en el proceso, como es la reducción quimio-selectiva del grupo C=O en presencia del C=C, conducente a la formación de alcoholes α,β -insaturados (Figura 1). La síntesis selectiva de estos alcoholes insaturados primarios y secundarios es un proceso importante para las industrias farmacéutica, de fragancias y de aromas alimenticios [71]. La preparación de estos compuestos mediante hidrogenación catalítica con catalizadores basados en metales soportados es bastante complicada, considerando la alta reactividad del enlace C=C comparada con la del enlace carbonílico [72].

La reducción de compuestos carbonílicos α,β -insaturados a través de reductores convencionales genera una mezcla de productos en diferente proporción, a saber: el alcohol insaturado, el alcohol saturado, y el compuesto carbonílico saturado. La reducción producida por una adición 1,2 generará el alcohol alílico, la adición 1,4 por su parte dará lugar al compuesto carbonílico saturado. La combinación de ambas en una doble reducción generará el correspondiente alcohol saturado. En particular la conversión de compuestos carbonílicos α,β -insaturados en sus correspondientes alcoholes α,β -insaturados es objeto de especial interés, ya que es un intermedio clave en la preparación de varios compuestos de alto valor añadido.

Por tanto, se han realizado numerosos estudios desarrollando con éxito catalizadores para la reducción MPV de C=O en compuestos carbonílicos α,β -insaturados obteniendo el alcohol insaturado correspondiente [30]. La proporción de productos obtenidos para cada uno de los reactivos usados varía en función de la naturaleza del disolvente, la temperatura de reacción, el modo de adición de los reactivos, la cantidad de reactivo, tiempo de reacción, etc.

En el proceso de reducción de compuestos carbonílicos α,β -insaturados mediante transferencia de hidrógeno catalizada heterogéneamente se ha empleado una amplia gama de catalizadores tales como cloruros de dimetil y trimetilaluminio, hidróxidos de magnesio, [64], óxidos de magnesio [73-74], hidrotalcitas calcinadas [65], óxidos de zirconio [68,73,75], y toda una gama de diversos componentes activos soportados sobre materiales zeolíticos [69,76] mesoporosos [77-78] u otros soportes [79].

Desde el punto de vista académico, la reacción de hidrogenación de crotonaldehído (o (2E)-but-2-enal) puede servir como un interesante modelo de reacción para las moléculas que contengan ambos enlaces conjugados: C=O y C=C. La hidrogenación de crotonaldehído produce principalmente tres compuestos: el aldehído saturado (butiraldehído), el alcohol saturado (1-butanol) y el insaturado (alcohol crofílico).

El alcohol crofílico, o 2-buten-1-ol es un líquido incoloro, estable, con una estructura bifuncional de cadena lineal, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$. Es un compuesto altamente reactivo, el cual puede ser utilizado en la manufacturación de agroquímicos, plásticos y aditivos de polímeros, productos farmacéuticos y como ingrediente en barnices. La bifuncionalidad o existencia de dos puntos reactivos en la molécula (el grupo hidroxilo y la insaturación) dan cuenta del alto grado de reactividad química del alcohol crofílico. El grupo hidroxilo sufre reacciones tales como esterificaciones y eterificaciones, mientras que el doble enlace se ve involucrado en procesos de polimerización y reacciones de adición.

3.4 Mecanismo de reacción de la reducción de MPV

Tradicionalmente, esta reacción se ha llevado a cabo mediante un proceso homogéneo catalizado por un alcóxido metálico de aluminio o zirconio. El mecanismo de reacción, que ha sido ampliamente estudiado en fase homogénea, transcurre con la formación de un estado de transición cíclico de seis miembros, en el cual ambos reactivos están coordinados a un mismo centro metálico del alcóxido (Figura 6) [63,69,80].

Este mecanismo está también aceptado en la reducción de MPV en fase heterogénea. La reacción transcurre mediante un complejo en el que tanto el carbonilo como alcohol reductor están enlazados con el catalizador metálico como se muestra en la Figura 6.

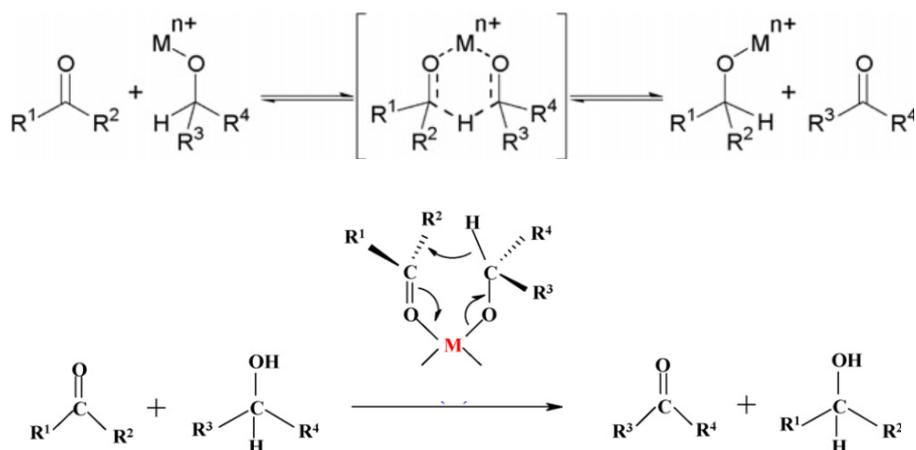


Figura 6.- Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley catalizada homogéneamente (esquema superior) y heterogéneamente (esquema inferior).

El compuesto carbonílico se enlaza entonces al ión metálico, a través de un mecanismo que puede ser descrito como la activación de un grupo carbonilo a través de la unión a un centro ácido metálico seguido de la transferencia de un hidruro procedente de un alcóxido al grupo carbonilo, a través del estado de transición de seis miembros. El punto más importante es la coordinación del oxígeno perteneciente al grupo carbonilo en el centro ácido, ya que si no se produce, la reacción no se llevará a cabo. Otra consideración a tener en cuenta es la ruta de la transferencia del hidrógeno a través del citado estado de transición. Esta estructura típica parece jugar un papel importante en la excelente selectividad del proceso.

Teniendo en cuenta la procedencia del hidrógeno en la reducción se pueden establecer dos categorías. En primer lugar, si el átomo de hidrógeno procede de un grupo isopropóxido ajeno al catalizador, pero que se encuentra asociado a éste en el momento de la reacción, conllevará a la formación de una cetona en el proceso MPV (Figura 7a). En este caso, la generación de una cetona implica que la reacción sea reversible, por lo tanto se debe eliminar la acetona para desplazar el equilibrio en la dirección deseada. Sin embargo, si el β -hidrógeno se genera de un grupo alquilo enlazado al átomo metálico del catalizador, entonces el proceso dará lugar a un alqueno, aunque formalmente el proceso no puede ser considerada reducción de MPV ya que no implica la participación de un alcohol que aporte el H (Figura 7b).

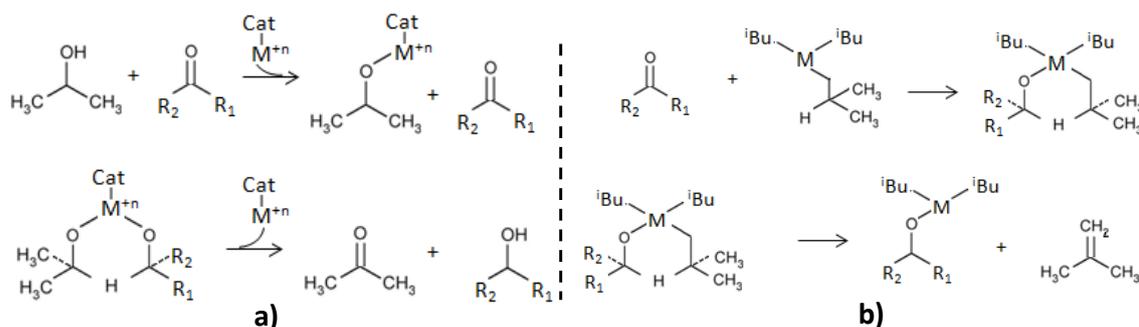


Figura 7.- Esquema del mecanismo de la reducción de MPV donde se genera acetona a) y del mecanismo de reducción a través de la formación de un alqueno b).

Por otro lado, aunque el mecanismo de estos procesos heterogéneos de transferencia de hidrógeno parece estar relativamente claro, hay una cierta incertidumbre en lo que concierne a los papeles respectivos de los centros ácidos (Lewis o Brønsted) y/o básicos superficiales de los catalizadores. En cualquier caso, no se presenta un panorama unificado en este sentido sino que, dependiendo del tipo de catalizador empleado en el proceso, se han propuesto una serie de variantes para el mecanismo de la reacción MPV catalizada heterogéneamente.

En primera instancia, se ha propuesto que el proceso de reducción de compuestos carbonílicos mediante transferencia de hidrógeno puede transcurrir tanto sobre centros ácidos de Lewis y de Brønsted, como sobre centros básicos o pares de centros ácido-básicos [67,74,81]. En este sentido, se ha descrito que determinadas zeolitas adecuadamente activadas, son muy eficientes en el proceso de reducción del grupo carbonilo mediante transferencia de hidrógeno, proponiéndose un mecanismo que involucra centros ácidos de Lewis. Este proceso está en concordancia con la disminución de la actividad mostrada tras la adición de piperidina al medio de reacción [69]. Sin embargo, otros estudios indican que los centros ácidos de Lewis en zeolitas generan subproductos debidos a reacciones de hidratación del enlace C=C o bien de eterificación de los alcoholes implicados en la reacción [68].

Por otro lado, en el estudio del comportamiento catalítico de zeolitas básicas, óxidos de magnesio y otros catalizadores eminentemente básicos en el proceso de reducción MPV de compuestos carbonílicos se encontró que la actividad del proceso disminuye tras la adición de CO₂ y ácido benzoico, lo que demostraría que en el proceso intervienen centros básicos [82].

Finalmente, el estudio de la conjugación de centros ácidos con centros básicos se llevó a cabo observándose un efecto sinérgico entre ambos tipos de centros en los procesos de reducción MPV. Esta complementariedad se manifiesta claramente en las hidrotalcitas donde tanto centros básicos fuertes como centros ácidos débiles coexisten, siendo necesaria la proximidad de ambos tipos de centros para que se complete el proceso catalítico [63]. En estas teorías se propone la formación de un estado de transición en el que intervendrían dos centros activos, uno básico y otro ácido, sobre los cuales se adsorberían las moléculas del aldehído o cetona y del alcohol que donaría el átomo de hidrógeno a través de un estado de transición de 6 miembros ligeramente diferente al que involucra solo un centro ácido, Figura 8. En reacciones catalizadas heterogéneamente, en fase gaseosa, se postula siempre la interacción catalizador-reactivo a través de un par ácido-base [67].

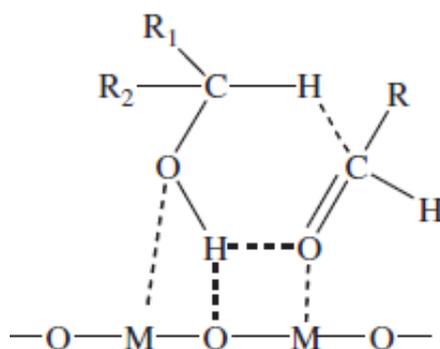


Figura 8.- Estado de transición de seis miembros sobre un par ácido-base.

Existen, sin embargo, teorías paralelas que cuestionan este mecanismo debido a la rareza que suponen dos valencias vacantes adyacentes así como el impedimento estérico de la doble adsorción en un mismo punto de la superficie.

La existencia del estado de transición cíclico de seis miembros a través del cual se da la transferencia del hidrógeno está generalmente asumida, y estudios isotópicos realizados demuestran la transferencia entre carbonos del átomo de hidrógeno [83].

Por otro lado, en compuestos carbonílicos α , β -insaturados, se postula que la interacción del enlace C=C con la superficie mediante centros ácidos (fuertes) de Lewis favorece la adsorción, aunque esto puede conllevar la pérdida de selectividad del proceso si se produce la reducción del doble enlace entre carbonos [74,84].

Existen estudios en los que se postula la adsorción del alcohol donador de hidrógeno sobre un grupo hidroxilo con la correspondiente liberación de una molécula de agua o de manera más simple a través de la disociación superficial del hidroxilo alcohólico [67].

E incluso, actualmente, se investiga este mecanismo en ausencia de catalizador a altas temperaturas y en condiciones supercríticas [85-86].

3.5 Aplicaciones en síntesis orgánica

La reducción de MPV es un método clásico en síntesis orgánica, que todavía sigue vigente, gracias a su alta selectividad, sus condiciones de reacción relativamente suaves, la facilidad y seguridad de los procesos en su puesta a punto, así como su bajo coste. Existen numerosos grupos de investigación trabajando en la reacción MPV, algunos centrándose en la alta selectividad de este proceso en los compuestos carbonílicos α , β -insaturados y otros simplemente en la reducción de compuestos carbonílicos cíclicos, o sin ningún tipo de insaturación adicional.

La reacción de reducción de MPV catalizada por zeolitas ha sido aplicada en la reducción estereo-selectiva de ciclohexanonas, obteniendo el isómero menos estable termodinámicamente [82]. La otra meta en el área de la reducción estereoselectiva de cicloalcanonas es obtener reactivos que puedan producir el esteroisómero alcohólico más estable con una gran estereoselectividad.

Por último, la reacción ha sido estudiada en reducciones asimétricas empleando alcoholes ópticamente activos como fuentes quirales. Las reducciones quirales han sido llevadas a cabo mediante la reducción de MPV a nivel intermolecular e intramolecular. Para las reducciones intramoleculares se parte de una molécula que posea un parte de alcohol quiral y conlleva la transferencia del hidruro 1,5 o 1,7 a través de un estado de transición de seis miembros. Generalmente la reacción tiene una alta estereoselectividad [87-88].

3.6 Óxido de zirconio en la reducción de MPV

De entre todos los catalizadores heterogéneos que se han empleado para catalizar el proceso de reducción MPV, el óxido de zirconio se ha mostrado como un catalizador bastante efectivo [68]. Como ya hemos visto, el óxido de zirconio posee propiedades químicas que pueden ser de importancia en el comportamiento del sistema catalítico; además de la acidez y la basicidad posee también una gran capacidad oxidante o reductora. Como se ha comentado, las características texturales y ácido-básicas del óxido de zirconio dependen en gran medida del método de síntesis empleado y de la temperatura de calcinación [11].

El óxido de zirconio hidratado ha sido ampliamente investigado como catalizador, observándose que el pre-tratamiento tiene un marcado efecto en la actividad de los catalizadores [10].

Estudios sobre la actividad catalítica de óxidos de zirconio en la reacción de MPV revelaron que el incremento de la temperatura de calcinación provocaba una disminución en la actividad de este catalizador relacionada con la pérdida de grupos hidroxilos superficiales. Este hecho indica la importancia que los centros ácidos de Brønsted tienen en el proceso ya que intervienen como intercambiadores aniónicos superficiales con el alcohol donador de H formando un propóxido de zirconio que es el primer paso en la formación del estado de transición cíclico [75,89]. En cualquier caso, se ha propuesto que la posible pérdida de selectividad como consecuencia de la reducción del enlace C=C puede estar asociada a la presencia de centros ácidos de Lewis de elevada fortaleza.

La modificación de catalizadores como el óxido de zirconio con pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos puede cambiar sustancialmente las propiedades texturales, químico-superficiales y catalíticas de los sólidos resultantes. Los sólidos soportados en óxido de zirconio presentan una interacción entre la fase activa y el soporte que conlleva la alteración de la actividad y la selectividad del sistema.

El óxido de boro es uno de los más usados para la modificación de las propiedades texturales y ácido-base de otros óxidos metálicos, entre ellos el ZrO_2 . Para éste se ha descrito un aumento en el número de centros ácidos superficiales a expensas de los centros básicos tras la modificación con B_2O_3 [90-91].

Por tanto, conociendo las características propicias que poseen los óxidos de zirconio en las reacciones de reducción de compuestos carbonílicos, acometeremos el estudio de su uso en el proceso MPV para la reducción de crotonaldehído. Con este propósito procederemos a modificar un óxido de zirconio, sintetizado en unas condiciones dadas, para obtener una amplia visión de los factores que afectan a esta reacción y haciendo particular hincapié en el estudio de las propiedades ácido-básicas de los sólidos.

4 REFERENCIAS

1. J. Denkwicz, P. Raymond, K. Tenhuisen, S. Kevor, J.H. Adair, *Mater. Res.* 11 (1990) 2698
2. B.H. Davis, H. Burtron, *Am. Ceram. Soc. Bull* 67 (1984) 168
3. A. Clearfield, G.P.D. Serrette, A.H. Khazi-Siyed, *Catal. Today* 20 (1994) 295
4. H.C. Wang, K.L. Lin, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2501
5. P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, *Appl. Catal.* 57 (1990) 127
6. F.G.R. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing, *J. Colloid Interf. Sci.* 84 (1981) 337
7. E. Guglielminotti, *Langmuir* 6 (1990) 1455
8. R. Srinivasam, M.B. Harris, R.J. De Angelis, B.H. Davis, *J. Mater. Sci.* 4 (1988) 787
9. S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, S. Tanaka, K. Oguma, K. Ogura, *J. Catal.* 196 (2000) 190
10. J. Nawrocki, M.P. Rigney, A. McCormick, P.W. Carr, *J. Chromatogr. A* 657 (1993) 229
11. S. Jaenicke, G.K. Chuah, V. Raju, Y.T. Nie, *Catal. Surv. Asia* 12 (2008) 153
12. E.E. Platero, M.P. Mentrui, *Mater. Lett.* 14 (1992) 318
13. D. ReinaIda, A. Derking, *Eur. Pat.* 0460738 A1, May 1991
14. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218
15. D.K. Smith, W. Newkirk, *Acta Cryst.* 18 (1965) 983
16. L.T. Yuranova, L.N. Komissarova, V.E. Pluyshchev, *Russ. J. Inorg. Chem. (English Ed.)* 7 (1962) 546
17. K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.* 13 (1985) 347
18. K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 185
19. P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Roes, *Appl. Catal.* 78 (1991) 79
20. C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaria-Gonzalez, A. Jiménez-Lopez, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. A-Gen.* 433 (2012) 179
21. Chisso Corporation (M. Fukui et al.) *Japan Kokai Patent*, 48-76807 (1973)
22. M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Kuno, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 258
23. Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.* 80 (1983) 307

24. K.I. Maruya, T. Maehashi, T. Haraoka, S. Nauri, K. Domen, T. Onishi, K. Domen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 1495
25. M.K. Patil, A.N. Prasad, B.M. Reddy, *Curr. Org. Chem.* 15 (2011) 3961
26. S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 180 (2002) 161
27. R. Akkari, A. Ghorbel, F. Figueras, N. Essayen, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 33 (2008) 189
28. A. Wongkaew, *Chiang Mai J. Sci.* 35 (2008) 156
29. J. Zhu, J.G. Van Ommen, A. Knoester, L. Lefferts, *J. Catal.* 230 (2005) 291
30. J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrian, *Curr. Org. Chem.* 11 (2007) 1113
31. J. Atribak, A. Bueno-López, A. López-López *J. Mol. Catal. A-Chem.* 300 (2009) 103
32. F.J. Urbano, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* 268 (2009) 79
33. A. Loganatahn, A.S. Gandhi, *T. Indian. I. Metals* 64 (2011) 71
34. X. Song, A. Sayari, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 329
35. A. Carimati, S. Marengo, S. Martinengo, L. Zanderighi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 61 (1991) 273
36. A. Szzybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler, *J. Catal.* 233 (2005) 297
37. M.J. Andrews, M.K. Ferber, E. Lara-Curzio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2633
38. H. Meerwein, R. Schmidt, *J. Liebigs Ann. Chem.* 444 (1925) 221
39. H. Lund, *Dtsch. Chem. Ges.* 70 (1937) 1520
40. A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 37 (1925) 537, 871
41. W.Z. Ponndorf, *Angew. Chem.* 39 (1926) 138
42. S.C. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 216
43. K.G. Akamanchi, N.R. Varalakshmy, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 3571
44. B.T. Ko, C.C. Wu, C.C. Li, *Organometallics* 19 (2000) 1864
45. T. Ooi, H. Ichikawa, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3610
46. T. Ooi, T. Miura, Y. Itagaki, H. Ichikawa, K. Maruoka, *Synthesis* (2002) 279
47. J. Chandrasekharan, P.R. Ramachandra, H.C. Brown, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5446
48. E.C. Ashby, R.S. Smith, *J. Org. Chem.* 225 (1982) 71
49. G.P. Giacomelli, R. Menicagli, L. Lardicci, *Tetrahedron Lett* 12 (1971) 4135
50. A. Lebrun, J.L. Namy, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 2355

51. Y. Zhu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.* 218 (2003) 396
52. E.C. Ashby, J.N. Argyropoulos, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3593
53. H. Leyrit, C. McGill, F. Quignard, A. Choplin, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 112 (1996) 395
54. F. Quignard, O. Graziani, A. Choplin, *Appl. Catal. A-Gen.* 182 (1999) 29
55. T. Høseggen, F. Rise, K. Undheim, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* (1986) 849
56. B. Knauer, K. Krohn, *Liebigs Ann.* (1995) 677
57. R. Chowdhury, J.E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1063
58. H.B. Henbest, T.R.B. Mitchell, *J. Chem. Soc.* (1970) 785
59. C.B. Castellani, O. Carugo, A. Perotti, D. Sachi, A.G. Invernizzi, G. Vidari, *J. Mol. Catal.* 85 (1993) 65
60. G.A. Molander, J. McKie, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5821
61. B.P. Warner, J.A. D'Alessio, A.N. Morgan III, C.J. Burns, A.R. Schake, J.G. Watkin, *Inorg. Chim. Acta.* 309 (2000) 45
62. J.R. Strickler, M.A. Bruck, P.A. Wexler, W.E. Wigley, *Organometallics* 9 (1990) 266
63. G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu, *Curr. Org. Chem* 10 (2006) 1639
64. M.A. Aramendia, V.Borau, C. Jimenez,, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 171 (2001) 153
65. M.A. Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M. Marinas, *Appl. Catal. A-Gen.* 244 (2003) 207
66. J. Kijenski, M. Glinski, J. Czarnecki, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*(1991) 1695
67. V.A. Ivanov, J. Bachelier, F.Audry, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 91 (1994) 45
68. S.H. Liu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.* 206 (2002) 321
69. E.J. Creighton, R.S. Downing, *J. Mol. Catal. A-Chem* 134 (1998) 47
70. V. Polshettiwar, R.S. Varma, *Green Chem.* 11 (2009) 1313
71. K. Bauer, D. Garbe, *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001
72. P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A-Gen* 292 (2005) 1
73. J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguia, *J. Mol. Catal. A-Chem* 234 (2005) 111
74. J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguia, *J. Mol. Catal. A-Chem* 222 (2004) 87
75. Y. Zhu, S. Liu, S. Jaenicke, G. Chuah, *Catal. Today* 97 (2004) 249
76. Y. Zhu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* 241 (2006) 25

77. A. Ramanathan, M.C. Castro Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 961
78. A. Ramanathan, D. Klomp, J.A. Peters, U. Hanefeld, *J. Mol. Catal. A-Chem* 260 (2006) 62
79. S. Nishiyama, M. Yamamoto, H. Izumida, S. Tsuyura, *J. Chem. Eng. Jpn.* 37 (2004) 310
80. A. Corma, S. Iborra, *Adv. Cat.* 49 (2006) 239
81. S. Axpuaq, M.A. Aramendia, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J.M. Marinas, V. Montes-Jiménez, F.J. Urbano, V. Borau, *Catal. Today* 187 (2012) 183
82. J. López, J.S. Valente, J.M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.* 208 (2002) 30
83. D. Klomp, T. Maschmeyer, U. Hanefeld, J.A. Peters, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 2088
84. F. Delbecq, P. Sautet, *J. Cat.* 152 (1995) 217
85. T. Kamitanaka, Y. Ono, H. Morisihima, T. Hikina, T. Matsuda, T. Harada, *J. Supercrit. Fluid.* 49 (2009) 221
86. T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4551
87. P. Krasik, H. Alper, *Tetrahedron* 50 (1994) 4347
88. K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8738
89. D. Tichit, D. El Alami, F. Figueras, *App. Cat. A-Gen* 145 (1996) 195
90. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 819
91. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid, Interf. Sci.* 217 (1999) 186

Capítulo 2

Instrumental y diseño experimental general

1 TÉCNICAS INSTRUMENTALES (EQUIPAMIENTO)

A continuación se detallan cada una de las técnicas e instrumentos empleados en el desarrollo de la labor investigadora.

1.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) [1]

En la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para análisis químico (XPS), la radiación incidente son rayos X monocromáticos. Los electrones internos son emitidos por la muestra mediante el denominado efecto fotoeléctrico con una energía cinética igual a la energía de los rayos X incidentes menos la energía de enlace de los electrones y la función de trabajo del instrumento (ϕ).

$$KE = h\nu - BE - \phi$$

La energía cinética de los electrones detectada es convertida en energías de enlace, permitiendo la identificación elemental. El espectro energético se obtiene como representación de la energía de enlace frente a la intensidad. Con el uso de factores de sensibilidad, la intensidad de los picos puede proporcionarnos la composición elemental superficial cuantitativa. El análisis XPS comprende sólo los 20-50Å superiores de la muestra, lo que la hace una técnica superficial extremadamente sensible.

El espectro XPS puede también proporcionar información sobre el entorno químico de los elementos analizados así como su estado de oxidación. El entorno químico de los átomos afecta a la fortaleza con la que los electrones están enlazados. Los átomos asociados con diferentes entornos químicos producen señales con pequeñas diferencias en las energías de enlace, las cuales se deben al grado de fortaleza del enlace químico. Los distintos estados químicos con energías similares pueden ser deconvolucionados usando programas de ajuste de picos para dar el porcentaje de composición de cada estado.

Los análisis XPS proporcionan, además, una resolución espacial de 300µm, superior a las de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), y permiten el análisis en un rango de profundidad superficial menor a EDX.

Las muestras sólidas con unas dimensiones entre 0,1 y 4.0 cm² y con baja presión de vapor son aptas para el análisis; además, tanto los sólidos aislantes como los conductores pueden ser analizados, usando neutralización de carga cuando sea necesario. Las muestras deben ser limpiadas y liberadas de cualquier componente con alta presión de vapor, aunque generalmente son analizadas como son recibidas y, posteriormente, tras la eliminación de 20Å de material mediante decapado con láser vuelven a ser analizadas.

Esta técnica proporciona una gran variedad de datos por lo que resulta muy interesante y productiva, a pesar de que tanto el hidrógeno como el helio no son detectables, y tiene una precisión en el análisis cuantitativo de 3-4 % y un límite de detección del 0,2 % en el porcentaje atómico, el cual depende del elemento analizado.

1.2 Espectroscopia de barrido electrónico (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) [2-4]

El análisis se realiza mediante el escaneado con el microscopio electrónico, en el que un haz de electrones es lanzado sobre la superficie de la muestra. Cuando los electrones golpean la muestra, una gran variedad de señales son generadas, y la detección de estas señales específicas es la que produce una imagen o da una composición elemental de la superficie. Las tres señales generadas en SEM son: electrones secundarios, electrones dispersados y rayos X; la detección de éstos proporciona gran cantidad de información.

Los electrones secundarios son emitidos desde los átomos que ocupan la superficie del sólido y producen una imagen de la superficie. El contraste de la imagen está determinado por la morfología de la muestra. Una imagen de alta resolución puede ser obtenida usando un pequeño diámetro de haz de electrones.

Los electrones dispersados en primer lugar son los del haz lanzado, que han sido refractados por los átomos superficiales del sólido. El contraste en la imagen producida está determinado por el número atómico de los elementos de la muestra. La imagen mostrará entonces la distribución de las diferentes fases químicas en la misma. Debido a que los electrones son emitidos desde átomos que se encuentran profundos en la muestra, la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios.

La interacción entre el haz de electrones emitido y los átomos en la muestra causa transiciones de electrones interiores lo que provoca la emisión de rayos X. Los rayos X emitidos tienen un patrón de energía característico de cada elemento. La detección y la medida de la energía permiten el análisis elemental (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X o EDX). La técnica EDX puede proporcionar un análisis cualitativo rápido y, con los adecuados estándares, un análisis cuantitativo de la composición elemental con una profundidad de muestreo de 1-2 micras. Los rayos X pueden también ser usados para hacer mapas o perfiles, mostrando la distribución elemental en la superficie de la muestra.

1.3 Espectroscopia Raman [5]

La espectroscopia Raman proporciona información clave sobre las estructuras moleculares. La posición e intensidad de las señales en los espectros reflejan la estructura de las moléculas y puede ser usada para determinar la identidad química de la muestra. El espectro puede, además, mostrar ligeros cambios dependiendo de la estructura o composición de la muestra, por lo que con las extensas bibliotecas de espectros que actualmente existen, es posible identificar compuestos de una manera muy sencilla mediante búsqueda bibliográfica.

Además, la espectroscopia Raman nos ofrece otros beneficios que incluyen:

- Preparación mínima o ninguna de la muestra
- Análisis no destructivo, por lo que la muestra mantiene su estructura química y/o composición
- Análisis no intrusivo, permitiendo que la muestra mantenga la integridad física (no es necesario su disolución, mezcla con otros componentes o tamizado)
- Relación proporcional entre la intensidad de la señal y la concentración de la muestra
- No interferencia del CO₂ ni H₂O atmosféricos

La interacción entre un haz de electrones y una muestra sólida se puede dar en distintos grados: *i*) pudiendo no existir interacción entre ambos, pasando la radiación a través de la

muestra; *ii*) con absorción de la radiación por parte de la muestra (UV, IR, NMR); *iii*) puede ser absorbida y re-emitida a diferente longitud de onda (espectroscopia de emisión fluorescente); *iv*) o bien puede ser dispersada como ocurre en la espectroscopia Raman, la cual se basa en el análisis y medición de la radiación dispersada por la muestra.

Cuando una muestra es irradiada con una fuente de intensa radiación monocromática (un láser normalmente) la mayoría de la radiación es dispersada por la muestra a la misma longitud de onda del láser incidente en un proceso denominado dispersión de Rayleigh.

Sin embargo, una pequeña proporción de la radiación incidente –aproximadamente un fotón de cada millón- es dispersado en una longitud de onda diferente a la longitud de onda original del láser. El fotón interacciona y distorsiona (polariza) los electrones para formar un “estado virtual” de corto periodo de vida. La nube electrónica de la molécula debe ser más fácilmente deformada en un extremo que en otro, creando un vector de polarización. Por el contrario, en IR la vibración debe causar un cambio en el dipolo permanente de la molécula.

El campo eléctrico del haz de electrones incrementa la energía del sistema por un instante induciendo una polarización en las especies químicas. Las condiciones de polarización no son realmente un verdadero estado energético y se denominan “estado virtual”. La relajación del “estado virtual” ocurre casi instantáneamente y es predominantemente hacia el estado fundamental. Este proceso produce una dispersión de Rayleigh, en la misma longitud de onda del haz de electrones incidente proveniente del láser, como ya hemos comentado. La interacción inelástica del fotón y la molécula produce que el fotón dispersado tenga mayor o menor energía. Cuando la molécula pasa a un estado vibracional o rotacional superior el fotón dispersado pierde la energía cedida a la molécula en el proceso, por lo que su frecuencia es menor (mayor longitud de onda) que la del láser. Este proceso se denomina desplazamiento Stokes. Además, como la mayoría de los sistemas tienen al menos una pequeña población de moléculas que están inicialmente en estado vibracional excitado, cuando el proceso Raman se inicia desde el nivel vibracional excitado la relajación hasta el nivel fundamental es posible produciendo una dispersión de mayor energía (menor longitud de onda) que la incidente, es decir, en este caso es la molécula la que transfiere energía al fotón con el paso a un nivel energético inferior. Este tipo de dispersión es llamada dispersión anti-Stokes. Como bien es sabido, a temperatura ambiente el estado fundamental de una molécula se encuentra

mucho más poblado que los niveles energéticos superiores, por lo que los desplazamientos anti-stokes son mucho menos intensos.

Es importante aclarar en esta parte un punto que puede inducir a error. La dispersión Raman que ocurre con disminución de la frecuencia del fotón incidente puede asemejarse en cierto sentido a la fluorescencia. Sin embargo el proceso de fluorescencia implica la absorción de un fotón por parte de la molécula, saltando a un estado electrónico excitado como consecuencia de ello, donde permanece por un corto período de tiempo (aprox. 10^{-9} seg) para luego volver al estado fundamental emitiendo luz de más baja frecuencia. En el proceso Raman el fotón no es absorbido sino que perturba la molécula introduciendo una transición vibracional, rotacional o ambas. Sin embargo, los fenómenos de fluorescencia compiten con la dispersión y estos suelen ser normalmente mucho más intensos que los procesos de dispersión por lo que enmascaran el espectro Raman. Por esta razón es por lo que se emplea en ocasiones radiación en la zona del IR-cercano en espectroscopia FT-Raman. Los espectrómetros FT-Raman usan un láser en el IR-cercano, normalmente a 1064 nm. A esta longitud de onda la fluorescencia está prácticamente ausente. Los equipos FT-Raman usan detectores en el IR-cercano como los detectores de indio galio arsénico (InGaAs) o germanio refrigerado con nitrógeno. Un interferómetro convierte la señal Raman en un interferograma, permitiendo al detector obtener el espectro completo simultáneamente. Incluso en niveles bajos de señal, el ruido del espectro es predominantemente debido al ruido “oscuro” del detector y es independiente de la intensidad de la señal del Raman. La aplicación del algoritmo de la transformada de Fourier al interferograma convierte los resultados en un espectro Raman convencional.

La espectroscopia FT-Raman tiene buena precisión en el eje X como resultado de la calibración interna del interferómetro proporcionada por el láser helio-neón incorporado. Estas propiedades y atributos hacen a la técnica FT-Raman una técnica ideal para la recolección de espectros en bibliotecas de referencia.

1.4 Espectroscopia infrarroja (IR) [6]

La espectroscopia infrarroja es una herramienta de análisis importante, usada para obtener información sobre la estructura de los componentes y como herramienta analítica para evaluar la pureza de un compuesto. El espectro IR es rápido y fácil de realizar.

La radiación infrarroja es absorbida por las moléculas y convertida en energía de vibración o vibracional. En espectroscopia IR, una molécula absorbe radiación electromagnética cuando esta radiación tiene una energía igual a la de alguna vibración molecular específica de dicha molécula. El número de onda se representa en el eje de abscisas, y el porcentaje de transmitancia en el eje de ordenadas, obteniéndose, por tanto, una representación de la curva de la absorción de energía radiante, donde el 100 % de transmitancia significa cero absorción.

Incluso moléculas sencillas generan un espectro complejo. Los valores de número de onda a los que se generan las señales dan gran cantidad de información química sobre la molécula. La complejidad de los espectros generados es útil para relacionar un espectro experimental con un compuesto conocido mediante la correlación pico a pico. Para facilitar el análisis, existen compilaciones de espectros IR (bibliotecas).

Una molécula con n átomos tiene un total de $3n$ grados de libertad, correspondientes a las coordenadas cartesianas de cada átomo en la molécula. En una molécula no lineal, tres de esos grados son rotacionales, tres son traslacionales y el resto corresponde a vibraciones fundamentales; en una molécula lineal, dos grados son rotacionales y tres son traslacionales. El número de vibraciones fundamentales para una molécula no lineal y lineal es por tanto $3n-6$ y $3n-5$, respectivamente.

Sin embargo, para que una vibración sea activa en espectroscopia IR ésta debe causar un cambio en el momento dipolar de la molécula, por lo que no todas las vibraciones fundamentales generan bandas en el espectro IR. El momento dipolar de la molécula se define como el producto de las cargas de la molécula y la distancia de separación de ellas, siendo por tanto un vector. Cuanto mayor sea éste, mayor será la intensidad de la banda en el espectro. La variación del momento dipolar molecular está relacionada con la transferencia de la energía desde el fotón a la molécula.

Otras de las causas por la que el número de bandas es menor que el teórico es la absorción fuera de la zona de los 4000-400 cm^{-1} (infrarrojo medio), que no puede ser resuelta por el instrumento, o en las que la absorción es muy débil. Por otro lado, la bandas adicionales pueden deberse a sobretonos o combinaciones de vibraciones fundamentales.

1.5 Espectroscopia IR de reflexión difusa mediante transformada de Fourier (DRIFT) [6]

En los últimos años se está usando una nueva técnica de espectroscopia IR denominada “de reflexión difusa por transformada de Fourier” o DRIFT derivado de sus siglas en inglés. Esta es una excelente herramienta para el análisis de muestras en polvo o materiales cristalinos en el rango espectral de infrarrojo medio y cercano. Como en los análisis de transmisión, generalmente antes de la medida las muestras deben ser molidas y mezcladas con sales cristalinas invisibles a la radiación IR, como el bromuro potásico. No obstante, en la reflexión difusa o DRIFT no son necesarios los procesos de pre-tratamiento de muestra de prensado para obtener pastillas, ahorrando con ello gran cantidad de tiempo.

Una de las mayores ventajas de la reflexión difusa es la posibilidad de realizar estudios térmicos en catalizadores.

La reflexión difusa se basa en el fenómeno de la reflexión. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel en las que se establece que la intensidad de la radiación reflejada en relación a la incidente depende de los índices de refracción de los medios sobre los que interactúa la radiación (aire y muestra). Para una superficie irregular formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles, la reflexión global se produce en todas las direcciones (reflexión difusa). Cuando se trata de partículas, la capa superficial de éstas puede ser atravesada por la radiación y producirse la reflexión, refracción o dispersión del haz incidente en el interior de la muestra. Si además las partículas absorben parte de la radiación, la radiación proyectada desde la muestra se verá disminuida en función de la ecuación de Lambert-Beer.

La determinación del camino óptico es muy compleja en estos casos. Sin embargo, según la teoría de la reflexión difusa de Kubelka-Munk junto con la ley de Lambert-Beer, si asumimos una capa en la interfase completamente opaca y de grosor infinito, entonces se cumple:

$$c = cte + \frac{s}{\epsilon} \log \frac{1}{R}$$

donde c es la concentración

s es la constante de dispersión

ϵ es el coeficiente de extinción molar

R es la reflexión

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que s no es constante y depende del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva una reducción de la dispersión y, consecuentemente, un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, y por lo tanto un incremento de $\log(1/R)$. Debido a que s depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de R no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no sólo afecta al espectro IR por la presencia de bandas de absorción características, sino porque también se introduce una variación del índice de refracción del medio. Es por esta razón por la que se debe de trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de s y dificulta el análisis cuantitativo.

El sistema para espectroscopia DRIFT consta de 6 espejos, dos de los cuales son elipsoidales. Mientras el primero de ellos focaliza el haz sobre la muestra, otro recolecta la radiación difusa reflejada por ésta y la dirige al detector.

La profundidad de la muestra en el portamuestras debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz de radiación IR en la muestra; en caso contrario, la radiación no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFT depende fuertemente del tamaño de las partículas, de la concentración y de las características de la muestra. Las partículas de tamaños mayores reflejan más eficientemente la radiación, dificultando una

buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la superficie de las partículas de las capas más internas de la muestra, por lo que las muestras deben ser molidas antes del análisis obteniéndose así cristales menores y más homogéneos.

1.6 Análisis termogravimétrico (ATG-ATD) [7]

La definición generalmente aceptada de análisis termogravimétrico comprende un grupo de técnicas en las que se monitoriza una variable del sistema en función de la temperatura, la cual es controlada mediante un programa térmico.

Los materiales se ven afectados por el aumento de la temperatura de distinta manera, produciéndose cambios en muchas de sus propiedades. Los cambios en el peso de la muestra configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de la energía constituye la base del análisis termodiferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas técnicas pueden aplicarse prácticamente a cualquier sustancia.

En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de la muestra colocada en una atmósfera controlada (generalmente He o aire sintético). Al comenzar el experimento, la temperatura va aumentando de manera controlada con un gradiente térmico (normalmente lineal) que ha sido fijado previamente. La representación de la masa en función de la temperatura se denomina termograma, y en función de lo que se represente puede ser convencional (masa) o diferencial (derivada de la masa, DTG).

Los instrumentos comerciales actuales empleados en termogravimetría constan de cuatro partes: una balanza analítica de alta precisión, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. El sistema de purga permite, además, cambiar el gas de purga.

El tipo de balanza más comúnmente usada en termogravimetría es la que proporciona información cuantitativa sobre muestras de una masa de entre 5 y 20 mg. La balanza, excepto por el soporte de la muestra, debe de estar aislada térmicamente del horno. La balanza detecta la modificación de la masa de la muestra a través de la disminución de

una corriente fotodiódica, ya que el brazo que sostiene el soporte donde se encuentra la muestra se interpone entre dos fotodiodos. La corriente es amplificada y alimenta la bobina que genera un campo magnético devolviendo al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos.

El intervalo de temperatura en el que trabajan los sistemas termogravimétricos suele encontrarse entre la temperatura ambiente y los 1500 °C. Las rampas de temperaturas usadas suelen variar entre valores cercanos a cero y 200 °C/min. El horno debe de constar de un buen sistema de aislamiento y permitir purgar el horno para prevenir la oxidación de la muestra.

1.7 Difracción de rayos X [8]

Los materiales sólidos pueden englobarse en dos categorías según el ordenamiento atómico:

- Sólidos amorfos: los átomos se encuentran dispuestos en un orden similar al que se encuentran en un líquido.
- Sólidos cristalinos: los átomos se encuentran distribuidos siguiendo un patrón regular, en el que existe una unidad mínima elemental de volumen denominada celda unidad. Las dimensiones de la celda unidad se describen mediante tres ejes: a , b y c ; y mediante los ángulos formados por ellos: α , β y γ .

Un electrón en un campo magnético alterno oscilará con la frecuencia del campo. Cuando un haz de rayos X “golpee” el átomo en una muestra dada, el electrón alrededor del átomo comenzará a oscilar con la frecuencia del haz, y emitirá ondas en esa misma frecuencia. Ésta encontrará interferencias destructivas en casi todas las direcciones generadas por la interacción del haz de rayos X con cada uno de los átomos de su entorno. Por lo que las combinaciones de ondas en un sólido amorfo serán fuera de fase y no existirá energía resultante emitida desde el sólido. Sin embargo los átomos de un cristal los cuales se encuentran distribuidos según un patrón en distintas distribuciones, tendrán

una interferencia constructiva. Las ondas estarán en fase y habrá un haz de rayos X bien definido emitido por el sólido en varias direcciones. Por tanto, un haz difractado puede ser descrito como un haz compuesto por una larga serie de rayos dispersados que se refuerzan entre sí.

Este modelo es algo complejo matemáticamente, y habitualmente hablamos de difracción de rayos X desde una serie de planos paralelos dentro de un cristal. La orientación y los espacios interplanares de estos planos son definidos por tres números enteros llamados índices: h , k y l . Un conjunto de planos con índices h , k y l cortan el eje a de la celda unidad en h secciones, el eje b en k secciones y el eje c en l secciones. Cuando uno de los índices tiene un valor cero indica que el plano correspondiente es paralelo al eje correspondiente. Por ejemplo, el plano $2\ 2\ 0$ corta el a los ejes a y b por la mitad, pero es paralelo al c . Si usamos la difracción tridimensional como un modelo matemático, los tres índices h , k y l pueden convertirse en un orden de difracción a lo largo de los ejes de la celda unidad a , b y c , respectivamente.

Consideremos ahora un haz de rayo X incidente en dos planos paralelos separados por una distancia interplanar d .

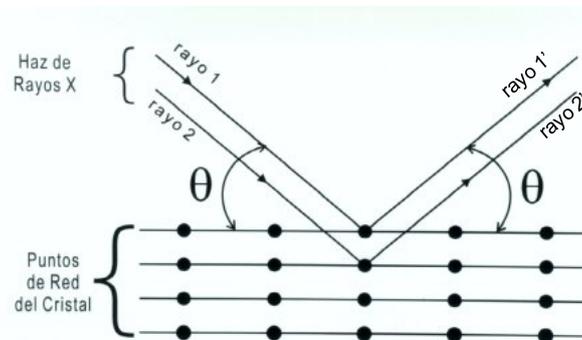


Figura 1.- Esquema de la difracción de un haz de luz en dos planos paralelos.

Los rayos incidentes 1 y 2 conforman un ángulo θ con los planos paralelos, Figura 1. Un haz reflejado de máxima intensidad resultará si las ondas representadas por 1' y 2' se encuentran en fase. La diferencia de recorrido entre 1 y 1' y entre 2 y 2' deben ser igual a un número entero de longitud de onda, $n\lambda$, para que de este modo los rayos difractados estén en fase. Podemos expresar esto con la relación matemática de la ley de Bragg.

$$2d * \sin \theta = n\lambda$$

El proceso de difracción está descrito aquí en términos de rayos incidentes y difractados, los cuales crean un ángulo θ con un plano cristalino dado. Las difracciones se producen desde los planos en un ángulo θ con respecto al haz incidente y genera un haz difractado con un ángulo 2θ con respecto al haz incidente.

El espacio d definido por los índices h , k y l , y el parámetro de red, a , está determinado por la forma de la celda unidad. Por tanto, los posibles valores que pueden dar reflexiones quedan determinados por las dimensiones de la celda unidad. Sin embargo, las intensidades de las difracciones están determinadas por la distribución de electrones en la celda unidad. La mayor densidad electrónica se encuentra alrededor de los átomos. Siendo así, las intensidades dependen del tipo de átomos y de la posición que tengan en la celda unidad. Planos que pasen por zonas de alta densidad electrónica difractarán fuertemente, planos con baja densidad electrónica generarán picos débiles.

En difracción de rayos X normalmente se trabaja distinguiendo entre estructuras cristalinas únicas y policristalinas o muestras en polvo. La muestra con una única estructura cristalina es un cristal perfecto, con todas las unidades alineadas en un patrón perfecto extendido. Sin embargo, los difractogramas con diversas estructuras cristalinas deben asociarse a difractogramas almacenados en la biblioteca que el equipo posee, los que se usan principalmente para elucidar la estructura de nuevos compuestos, ya sean compuestos naturales o artificiales. La difracción en compuestos presentados en polvo es usada principalmente como “huella digital” de los distintos materiales sólidos que componen una muestra.

Es importante en la difracción de muestras en polvo y policristalinas tener una muestra con un suave plano superficial. Si es posible, la muestra debe estar tamizada en partículas de un tamaño entre 0,002 mm y 0,005 mm de sección. La muestra ideal sería homogénea y con cristales aleatoriamente distribuidos. La muestra se prensa ligerísimamente para que presente una superficie lisa.

La instrumentación mecánica se compone del portamuestras, el brazo del detector y el engranaje asociado que se denomina goniómetro. El goniómetro trabaja con el principio de Bragg-Brentano. La distancia de la fuente de rayos X hasta la muestra es la misma que la distancia entre la muestra y el detector.

Existen dos tipos de goniómetros, a saber: goniómetros $\theta:2\theta$ y goniómetros $\theta:\theta$. En los goniómetros $\theta:2\theta$ la fuente de rayos X es estacionaria y la muestra se mueve, sin embargo en los goniómetros $\theta:\theta$, son la fuente y el detector los que se mueven.

El valor de espacio interplanar d depende sólo de la forma de la celda unidad, el cual puede obtenerse mediante la ley de Bragg.

$$d = \frac{n\lambda}{2} \sin \theta$$

Cada reflexión queda completamente definida cuando conocemos el espacio d , la intensidad (área bajo el pico) y los índices h, k y l . Si conocemos tanto los índices como el valor de la distancia entre planos, d , podemos calcular las dimensiones de la celda unidad.

La difracción de rayos X puede proporcionar también a partir de la ecuación de Scherrer el tamaño de partícula, D :

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B}$$

donde K es una constante

λ es la longitud de onda de la radiación incidente

B es la anchura del pico a la semialtura del pico

θ_B es el ángulo en el que aparece el pico

1.8 Desorción térmica programada (TPD) [9-10]

La desorción térmica programada es una de las técnicas más usadas para el estudio de reacciones superficiales y procesos de adsorción. El experimento básico es muy simple, involucrando un paso inicial de adsorción de una o varias especies moleculares en la superficie a bajas temperaturas, y otro de calentamiento de la muestra de manera controlada (preferentemente con una rampa de temperatura lineal) mientras se monitoriza la evolución de las especies desde la superficie hasta la fase gaseosa. En los equipos

modernos, el detector es un pequeño espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) y el proceso íntegro es llevado a cabo bajo un control informatizado.

Los datos obtenidos del experimento consisten en la variación de la intensidad de cada uno de las masas registradas como una función del tiempo/temperatura. En el caso de un proceso de adsorción reversible simple sólo es necesario el registro de una señal, la atribuida al ión molecular del adsorbato en cuestión.

Desde que la espectrometría de masas es usada, la sensibilidad de la técnica ha ido mejorando hasta alcanzar límites de detección inferiores al 0,1 % de una monocapa de adsorbato.

Los siguientes puntos merecen ser tenidos en consideración:

- El área del pico es proporcional a la cantidad original de adsorbato y por tanto proporcional al área cubierta por el mismo.
- La cinética de desorción (obtenida a partir del perfil) da información del estado de agregación de las especies adsorbidas: adsorción molecular frente a adsorción disociativa.
- La posición del pico está relacionada con la entalpía de adsorción, es decir, con la fuerza del enlace entre el adsorbato y la superficie.

El último punto implica que si hay más de un tipo de unión entre la superficie y la molécula adsorbida en la superficie (y éstas tienen una entalpía de adsorción significativamente diferente) entonces se mostrarán múltiples picos en el perfil TPD.

La velocidad de desorción de una especie superficial vendrá dada por la ecuación de Polanyi-Wigner, dependiente proporcionalmente de la fracción $-\frac{E_a^{\text{des}}}{RT}$: donde E_a^{des} es la energía de desorción de las moléculas, R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura.

En un experimento de desorción a temperatura programada en el cual la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo la intensidad de la señal de desorción, $I(T)$, es proporcional a la velocidad a la cual la concentración superficial de especies decrece.

Este problema puede también ser considerado de un modo gráfico más simple.

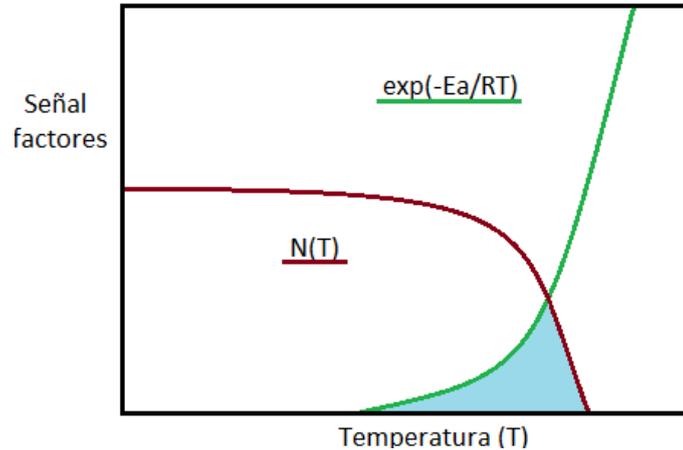


Figura 2.- Influencia de la población adsorbida y de la temperatura en la forma del pico TPD.

Inicialmente, a bajas temperaturas $E_a \gg RT$ y el término exponencial es muy pequeño. Sin embargo, conforme la temperatura va aumentando el término exponencial crece muy rápidamente cuando el valor de RT se aproxima al de la energía de activación, E_a .

Por el contrario, el término pre-exponencial es dependiente del grado de cobertura, $N(T)$, a una temperatura dada, permaneciendo con el valor inicial hasta que la velocidad de desorción comienza a ser significativa como resultado del incremento del término exponencial. A partir de entonces, descenderá más rápidamente hasta reducirse a cero. La forma del área de la función es una representación aproximada del producto de las dos funciones, y por tanto estas expresiones nos dan una idea aproximada del perfil que se obtendrá en la desorción, como se ilustra en Figura 2.

En cuanto a la temperatura a la que aparece el pico debemos hacer notar que:

- cuando E_a^{des} (la energía de activación para la desorción) aumenta, entonces el T_p aumenta.
- el pico de temperatura es independiente del proceso de adsorción, y consecuentemente no cambia con el grado de recubrimiento inicial $N_{t=0}$.
- la forma del pico de adsorción tenderá a ser asimétrica, con el rápido decrecimiento de la señal después del máximo de desorción.

1.9 Plasma acoplado inductivamente (ICP) [11]

Inductively coupled plasma o plasma inductivamente acoplado es una técnica analítica usada para la detección elemental en muestras. El objetivo de la técnica ICP es conseguir la emisión característica de los metales en su longitud de onda específica de manera que pueda ser medida. Desde sus primeros usos en los 60's del pasado siglo la tecnología usada en ICP ha sido mejorada y refinada en conjunción con otros procedimientos para análisis cuantitativos.

Los componentes típicos de un ICP son: un sistema de introducción de muestra o nebulizador, una antorcha del ICP, un generador de alta frecuencia, un sistema de transferencia óptica y la interfaz informática.

Un ICP acepta tanto muestras sólidas como líquidas. Las muestras sólidas se introducen mediante ablación láser o bien siendo llevadas a disolución. Sin embargo, la disolución implica la necesidad de un tratamiento previo que puede acarrear pérdida de sensibilidad y selectividad.

Las muestras son introducidas a través de un nebulizador que aspira la muestra con un flujo de argón a alta velocidad, formando una fina neblina. El aerosol entonces pasa a una cámara de spray donde las gotas de mayor tamaño son eliminadas. Normalmente sólo el 2 % de la neblina original pasa a través de la cámara de spray. Este proceso es necesario para producir gotas suficientemente pequeñas para ser vaporizadas en la antorcha del plasma.

El hardware del ICP está diseñado para generar un plasma, el cual es un gas en el que los átomos están presentes en un estado ionizado. La configuración básica de un ICP consiste en tres tubos concéntricos, hechos de sílice en su mayoría (Figura 3). Estos tubos, denominados loop exterior, loop intermedio y loop interior, en conjunto conforman la antorcha en la que se produce la llama. La antorcha está situada dentro de una espiral de un generador de radiofrecuencia (r.f.). Cuando el flujo gaseoso es introducido en la antorcha, se activa el campo de radiofrecuencia y el gas en la región, al calentarse, se ioniza pasando a ser eléctricamente conductor. Esta secuencia de acontecimientos generan el plasma.

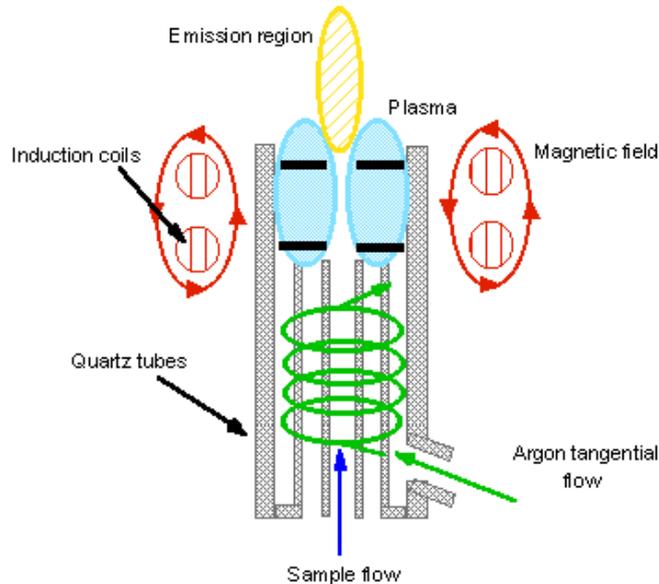


Figura 3.- Esquema de un ICP.

El plasma se mantiene gracias al calentamiento inductivo del flujo de gases. La inducción de un campo magnético genera una corriente eléctrica anular de alta frecuencia dentro del conductor. El conductor es calentado como resultado de la resistencia óhmica. Para prevenir posibles cortocircuitos así como la posible fusión de parte del sistema, el plasma debe ser aislado térmicamente del resto del instrumento.

Una vez que la muestra pasa el nebulizador, es parcialmente desolvatada, y el aerosol se mueve hacia el cuerpo de la antorcha y se mezcla con más argón. La espiral de acoplamiento es usada para transmitir la radiofrecuencia necesaria para calentar el argón, produciendo un plasma de argón o “llama” en la antorcha. El plasma elimina cualquier disolvente remanente y causa la atomización y la ionización. El aerosol se desplaza al fondo del cuerpo de la antorcha.

La luz emitida por los átomos de un elemento en un ICP debe ser convertida en una señal eléctrica que pueda ser medida cuantitativamente. Además, el sistema lleva acoplado un sistema monocromador para medir la intensidad de la luz intensificada mediante tubos fotomultiplicadores, a las longitudes de onda específicas de cada uno de los elementos. La luz emitida por los átomos o iones en el ICP es comparada con patrones de disoluciones a concentraciones conocidas de los elementos para obtener el valor de la concentración elemental en la muestra.

1.9.1 ICP-MS

La eficiencia en la producción de iones elementales cargados positivamente en ICP para la mayoría de los elementos hace que sea una fuente de ionización efectiva para un espectrómetro de masas. De este modo se consigue un sistema con capacidad para el análisis de trazas, a menudo en niveles de concentración de partes por trillón.

El esquema básico de un sistema ICP-MS contiene dos o tres secciones con diferente presión que son usadas en la extracción de los iones desde la presión atmosférica del plasma hasta la baja presión requerida en el espectrómetro de masas. Los iones pasan a través de un cono de refrigeración (normalmente de Ni) con un orificio de 1 mm de diámetro aproximadamente. El gas se expande después de atravesar el orificio, y una porción de éste pasa por un segundo cono denominado “espumador”. Una serie de lentes iónicas, mantenidas al voltaje apropiado, son usadas para dirigir los iones hacia el analizador. Los iones son entonces detectados en el espectrómetro en función de su masa y carga atómica.

El sistema ICP-MS está considerado como un analizador secuencial multielemental que precisa menos de 20 ms por barrido. La intensidad de la señal es función del número de iones en el plasma y del transporte a través del espectrómetro de masas. A continuación detallaremos los pormenores de la espectrometría de masas.

1.10 Espectrometría de masas [12]

La espectrometría de masas es una técnica analítica que mide la relación masa / carga de las partículas cargadas. La técnica tiene usos tanto cualitativos como cuantitativos. Estos incluyen la identificación de compuestos desconocidos, la determinación de la composición isotópica de elementos en una molécula y la determinación de la estructura molecular mediante el estudio de la fragmentación molecular. Otros usos pueden ser la cuantificación de la cantidad de un compuesto en una muestra o el estudio de la fase gaseosa iónica.

El instrumento consta de tres módulos:

- Una fuente de iones: la cual puede convertir la muestra en fase gaseosa en iones.
- Un analizador de masas: que clasifica los iones según la relación m/z aplicando campos electro-magnéticos.
- Un detector: que proporciona datos de las abundancias de cada ión.

En un procedimiento típico de espectrometría de masas una muestra es introducida en el instrumento y es sometida a vaporización, entonces los componentes de la muestra son ionizados mediante el bombardeo con un haz de electrones obteniéndose diferentes tipos de partículas cargadas. Los iones son sometidos a fuertes campos eléctricos y magnéticos con el propósito de dirigirlos hacia el detector. La velocidad de los iones puede incrementarse o disminuirse y su dirección se verá alterada al atravesar los campos eléctricos y magnéticos. Una vez alcanzado el detector, las partículas cargadas son separadas en función de la relación m/z y de la trayectoria seguida hasta el detector. La señal obtenida es procesada informáticamente registrando la abundancia relativa de cada tipo de ión para generar un espectro.

Conocidas las condiciones iniciales se puede determinar completamente la dinámica de los iones y su posición en función de su m/Q . Normalmente se usa la denominación m/z donde z es el número elemental de cargas del electrón en el ión, es decir $z=Q/e$. Esta cantidad, aunque es informalmente llamada “relación masa-carga”, para ser más precisos es la relación entre el número másico y el número de carga, z .

Existen muchos tipos de analizadores que presentan distinta resolución y precisión. El analizador de cuadrupolo, por ejemplo, usa un campo eléctrico oscilante con el que estabiliza o desestabiliza la trayectoria de los iones que pasan a través de él. La radiofrecuencia del campo cuadrupolar se crea entre cuatro bastones paralelos. Esto permite que mediante un barrido rápido se puedan determinar un amplio rango de valores de m/z , sin presentar discontinuidades.

1.11 Isotermas de adsorción de nitrógeno: superficie BET y BJH [13-14]

Los procesos de adsorción son generalmente estudiados a través de gráficas conocidas como isotermas de adsorción. En éstas se representa la cantidad de sustancia adsorbida en la superficie del adsorbente frente a la presión, a temperatura constante. Existen diferentes isotermas de adsorción conocidas: Freundlich, Langmuir...

La cantidad de gas adsorbido en función de la presión parcial a una temperatura fija es, como ya hemos dicho, una isoterma de adsorción. Existen muchos tipos de isotermas descritas en la literatura, las cuales tienen distintas formas dependiendo del tipo de adsorbente, tipo de adsorbato, las interacciones intermoleculares entre el gas y la superficie, etc.

Siguiendo el principio de Le-Chatelier, el equilibrio en un proceso de adsorción se desplazará hacia donde la tensión sea mitigada. En el caso de existir una excesiva presión en el medio, la reacción se desplazará hacia la adsorción, disminuyendo de ese modo el número de moléculas y aliviando la presión. Así, un aumento de la presión conllevará siempre un aumento de la adsorción superficial hasta que se alcance la denominada presión de saturación, a partir de la cual no se produce más adsorción. A esta presión se suponen ocupados todos los centros de adsorción superficiales.

La teoría BET fue desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller [15], en ella se desarrolla la idea de que la adsorción física en realidad tiene lugar mediante multicapas.

Una de las principales suposiciones de la isoterma de Langmuir era que la adsorción se producía mediante monocapa. La ecuación de Langmuir se desarrolla a baja presión, donde las moléculas pueden tener alta energía térmica y alta velocidad de escape como resultado de lo cual un elevado número de moléculas gaseosas podrían estar disponibles cerca de la superficie del adsorbente.

Bajo estas condiciones, la energía térmica de las moléculas gaseosas disminuye y más moléculas podrían estar disponibles por unidad de área superficial, lo que podría conducir a la adsorción en multicapas.

El primer intento de clasificar los tipos de isothermas de adsorción lo realizaron Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) en 1940 [16]. Estos autores hicieron una clasificación en cinco tipos de isoterma que se ha convertido en el corazón de la moderna clasificación de la IUPAC, a la que posteriormente se le ha unido un tipo adicional de isoterma descrita por Sing (Figura 4).

La isoterma tipo I es característica de adsorbentes microporosos; los tipos II y III describen la adsorción en adsorbentes macroporosos con interacciones adsorbente-adsorbato tanto fuertes como débiles; los tipos IV y V representan adsorciones con ciclos de histéresis y finalmente, la isoterma tipo VI presenta adsorción por pasos (o etapas).

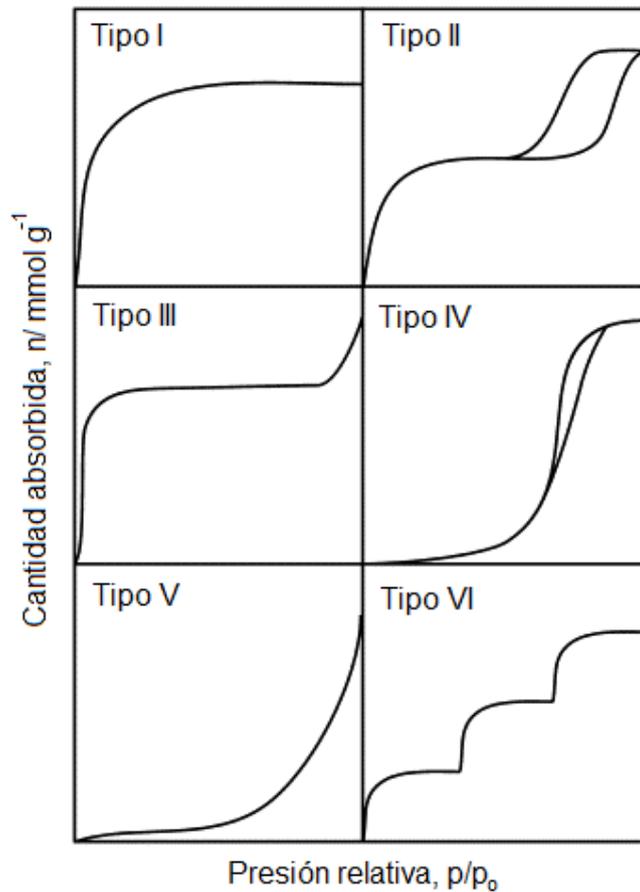


Figura 4.- Distintos tipos de isothermas de adsorción.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este apartado se centra en la descripción de los procesos realizados y enumeración de los equipos usados en el desarrollo de cada una de las partes de la tesis. De este modo, con el objeto de no resultar muy repetitivo con la descripción de cada una de ellas en los siguientes capítulos, a continuación se describen aquéllos que son comunes en las distintas etapas de trabajo.

2.1 Síntesis de catalizadores

El óxido de zirconio ha sido la base de la mayoría de los catalizadores desarrollados en la presente tesis. La preparación del óxido de zirconio siguió el mismo procedimiento en cada una de las tres síntesis realizadas para cada una de las series de catalizadores con las que se ha trabajado. En los capítulos posteriores se detallará pormenorizadamente los procedimientos de modificación de la zirconia.

El óxido de zirconio se sintetizó empleando oxiclورو de zirconio (Sigma-Aldrich Ref. 31670) como sal precursora. La cantidad adecuada de dicho precursor se disolvió en 500 mL de agua MilliQ y, posteriormente, se adicionó gota a gota hidróxido amónico 5N hasta alcanzar pH 9.5 con el fin de conseguir un precipitado de $ZrO(OH)_2$. Tras un periodo de envejecimiento del gel de 20 horas a temperatura ambiente, el sólido se recuperó mediante filtración a vacío, se secó en estufa a 110 °C, se molturó, tamizó y calcinó a 300 °C durante 6 horas (rampa de calentamiento, 1.4 °C/min), dando lugar al catalizador ZrO_2 .

2.2 Análisis químico y caracterización de los catalizadores

2.2.1 Composición química

2.2.1.1 ICP-MS

La composición global de los sólidos se determinó mediante ICP-MS en un equipo Perkin Elmer, ELAN-DRC-e ubicado en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. La digestión de los catalizadores basados en óxido

de zirconio (0.1 g) se realizó en una mezcla de H₂O:H₂SO₄:HF (proporción volumétrica 1:1:1, en 12 mL) y posterior dilución a 100 mL con HNO₃ al 3 %. La digestión de los catalizadores basados en óxido de titanio (segunda serie) precisó un medio más agresivo por lo que la proporción de H₂O:H₂SO₄:HF fue 1:1:4, siguiéndose posteriormente el mismo procedimiento que en el resto de sólidos. Por otro lado, se tuvo especial precaución en la tercera serie de catalizadores con aquellos que contenían oro para evitar su fotoreducción, lo que imposibilitaría su detección. Las disoluciones anteriores fueron posteriormente diluidas 100 veces más, para proceder al análisis. La calibración del equipo se realizó con los estándares de espectroscopia atómica apropiados (10 µg/mL de cada metal), en un rango de concentraciones de 1-100 ppb, incluyendo los resultados de un blanco.

2.2.1.2 SEM-EDX

El análisis químico superficial de los catalizadores mediante el análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX) se realizó con un detector de análisis de energía dispersiva de rayos X EDS LINK ISIS acoplado a un microscopio de barrido electrónico (SEM) JEOL JSM-6300 que opera a un voltaje acelerador de 20 keV y con una resolución de 65 keV. La información presentada es el promedio obtenido tras el estudio de tres zonas del sólido, elegidas de forma aleatoria y sobre las que se aplicó distinta magnificación (dos a 600 aumentos y una a 1000 aumentos).

2.2.2 Caracterización textural y estructural de los sólidos

2.2.2.1 Análisis termo-gravimétrico

El análisis termo-gravimétrico y termo-diferencial de todos los geles secos (catalizadores sin calcinar) fue llevado a cabo en un equipo Setaram modelo SetSys 12. En un crisol de alúmina para análisis ATG-ATD se colocaron aproximadamente 20 mg de muestra. El análisis se realizó en un flujo de aire sintético (40 mL/min) en un intervalo de temperaturas entre 30 y 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, obteniéndose información sobre la pérdida de peso, el flujo calorífico y la derivada de la pérdida de peso.

2.2.2.2 Determinación del área superficial: BET

El área superficial de los catalizadores se obtuvo a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición, sobre los sólidos previamente desgasificados a 110 °C y 0.1 Pa durante 2 horas, en un equipo Micromeritics ASAP 2010, empleando el método BET [16].

2.2.2.3 Difracción de rayos X

Se realizaron análisis de los sólidos mediante difracción de rayos X en un difractómetro Siemens D5000, con radiación proveniente de una fuente de cobalto, CoK α , y un monocromador de grafito. El goniómetro giraba a una velocidad de 2° min⁻¹ y el voltaje empleado fue de 20KV y 25mA. El barrido se realizó en el intervalo 4° > 2 θ > 75°, en pasos de 0.05 °2 θ .

2.2.2.4 FT-Raman

La espectroscopia Raman (FT-Raman) se realizó en un equipo Perkin Elmer System 2000 NIR FT-Raman equipado con un láser Nd:YAG (9394.69 cm⁻¹) como fuente de radiación. La potencia de láser fue de 300 mW acumulando 64 scans a una resolución de 4 cm⁻¹.

Los sólidos correspondientes a la tercera serie de catalizadores se analizaron mediante espectroscopia FT-Raman en un equipo Renishaw inVia Raman Microscope con un detector Renishaw CCD Camera (578x400) y un láser 1200 l/mm (interlineado 633/780). Los espectros se generaron con un tiempo de exposición de 10 s y 5 acumulaciones (scans) en un rango de desplazamiento de 100-1500 cm⁻¹ Raman Shift.

2.2.2.5 FT-IR

La espectroscopia infrarroja (FTIR) de los catalizadores sintetizados se realizó en un equipo BOMEM-CALC FT-IR MB-100 donde se obtuvieron los espectros infrarrojos de transmisión en un rango de número de onda de 400-4000 cm⁻¹. Las pastillas se obtuvieron mezclando el sólido al 5 % (w/w) en bromuro potásico.

2.2.2.6 XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores fue realizada sobre pastillas de 1 cm de diámetro y 0,5 mm de grosor obtenidas mediante el prensado del sólido. En determinados casos, los sólidos se analizaron sobre muestras en polvo. Previamente a la realización de la medida todas ellas fueron sometidas a un proceso de desgasificación a una presión inferior a $2 \cdot 10^{-8}$ Torr a 150 °C en una cámara de pre-análisis en el mismo instrumento, con el objetivo de eliminar las especies volátiles. El espectrómetro usado fue un Leibold-Heraeus LHS10, que opera por debajo de $2 \cdot 10^{-9}$ Torr y que está equipado con un analizador de electrones EA-200MD, con una fuente dual de rayos X, empleando $AlK\alpha$, ($h\nu=1486,6$ eV) a 120 W y 30 mA, y utilizando C(1s) como energía de referencia (284,6 eV). Los espectros obtenidos fueron deconvolucionados en sus componentes mediante el software CasaXPS.

2.2.3 Propiedades ácido-básicas superficiales

2.2.3.1 TPD

La cuantificación de los centros ácidos y básicos superficiales de los catalizadores se realizó empleando piridina y CO_2 como moléculas sonda respectivamente, mediante experiencias de desorción térmica programada con detección mediante espectrometría de masas (TPD-MS) o conductividad térmica (TCD).

En la determinación de la basicidad mediante TPD-MS de CO_2 , se introdujeron 100 mg de catalizador en un reactor de 10 mm de diámetro que se alojó dentro de un horno. El sólido se limpió en flujo de Ar (75 mL/min) mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 300 °C, seguido de enfriamiento por inercia térmica hasta la temperatura de saturación (50 °C para CO_2). Una vez alcanzada esta temperatura se inicia la saturación con la molécula sonda mediante un flujo de 75 mL/min de una mezcla de CO_2 al 5 % en Ar durante media hora. La saturación de la muestra se comprueba mediante espectrometría de masas monitorizando el nivel de CO_2 ($m/z=44$) con un equipo VG PROLAB Benchtop QMS (Thermo Scientific). Una vez finalizada la saturación se eliminan los restos de molécula sonda fisisorbida sometiendo el sólido a un flujo de Ar hasta que la intensidad de las masas monitorizadas caen a los niveles de pre-saturación. Finalmente se eleva la temperatura a razón de 10 °C/min hasta 300 °C para

provocar la desorción térmica del CO₂ quimisorbido, manteniéndose la temperatura final durante 30 min adicionales. La cuantificación de los moles de CO₂ desorbidos se basó en una calibración previa del espectrómetro de masas con un estándar de CO₂/Ar al 5 % (v/v).

Para la determinación de la acidez superficial de los catalizadores se empleó la desorción térmica programada de piridina (TPD-PY), para lo cual se usó un sistema similar al descrito para la determinación de la basicidad. En él se colocaron 100 mg de muestra en flujo de Ar (75 mL/min) en un reactor de 10 mm de diámetro dentro de un horno. Los sólidos se limpian en este flujo mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura máxima de calcinación, seguido de enfriamiento por inercia térmica hasta 50 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se inicia la saturación de la superficie con piridina mediante borboteo del flujo de Ar en piridina líquida, a temperatura ambiente. El nivel de saturación se controla mediante monitorización de la molécula sonda mediante espectrometría de masas ($m/z = 79$ para piridina) con un equipo VG PROLAB Benchtop QMS (Thermo Scientific) acoplado en línea al reactor. Tras la saturación, se limpia el exceso de moléculas superficiales fisisorbidas pasando un flujo de argón (75 mL/min) hasta que el nivel de las masas monitorizadas ha caído cerca de los niveles de pre-saturación. Se inicia la desorción elevando de nuevo la temperatura a razón de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura máxima de desorción, manteniendo la temperatura final durante media hora. La cuantificación de la piridina desorbida se realizó mediante una calibración previa de la señal del espectrómetro de masas tras la inyección de diferentes volúmenes de piridina.

La determinación de la acidez de los catalizadores usados en la tercera serie, así como los frescos a 200 °C, se llevó a cabo con un procedimiento similar al anterior, en un equipo PID Eng&Tech. En este caso, 50 mg de muestra se introdujo en un tubo de cuarzo en forma de U, y el flujo gaseoso con el que se realizó todo el proceso de limpieza y saturación con piridina fue de 10 mL/min de He en lugar de Ar. Además, se usó un detector de conductividad térmica (TCD) en lugar de usar un espectrómetro de masas. Por lo demás, las etapas y temperaturas del proceso fueron idénticas.

Los perfiles TPD de piridina y CO₂ como moléculas sonda realizados en este trabajo barren unas temperaturas que van desde 30-300 °C, por lo que debemos tener en consideración que los centros ácidos-básicos más fuertes no están cuantificados ya que

estos desorben las moléculas sonda a temperaturas superiores a 400 °C, y sólo estimaremos los centros débiles (<250 °C) y centros de acidez-basicidad moderada (250-300 °C). A pesar de este hecho, los TPD nos dan una idea del comportamiento del catalizador durante la reacción así como una valoración relativa de la basicidad y la acidez entre los catalizadores sintetizados, lo que nos servirá en el análisis de la reactividad en la reacción de MPV.

La desorción térmica programada de piridina proporciona información sobre la acidez total de los catalizadores, no aportando información sobre el tipo de centros ácidos (Brønsted o Lewis) que cada catalizador posee. Esta determinación se realizó mediante espectroscopia FT-Raman de los sólidos saturados con piridina, como se describe a continuación, junto con el resto de ensayos de adsorción llevados a cabo en este trabajo.

2.2.3.2 Ensayos de adsorción monitorizados mediante FT-Raman

Las experiencias de desorción térmica programada (TPD) de piridina informan sobre el número total de centros ácidos del catalizador independientemente de su naturaleza, Brønsted o Lewis. Para llevar a cabo la distinción entre ambos tipos de centros se procedió a saturar los sólidos con piridina de igual modo que en los TPD, pero a diferencia de éstos, en el punto en el que comenzaría la desorción térmica programada se realizaron *ex-situ* los espectros FT-Raman de los sistemas. Hasta el momento en el que se retira el sólido del sistema y se traslada al FT-Raman se monitoriza el proceso mediante el espectrómetro de Masas, garantizando que la señal de piridina ($m/z=79$) cae a los valores de pre-saturación antes de retirar el sólido.

En Raman, la vibración más sensible del espectro de la piridina a las interacciones con centros ácidos es la correspondiente a la respiración de anillo simétrica (vs, ν_1 , A₁) que aparece a 991 cm^{-1} en la piridina líquida. La interacción de la piridina con los centros ácidos superficiales produce un desplazamiento de esta banda a mayores Raman Shift. Así, la posición de esta banda podría indicar una interacción a través de puentes de hidrógeno (996-1008 cm^{-1}), o quimisorbida sobre centros ácidos de Brønsted (1007-1015 cm^{-1}) o de Lewis (1018-1028 cm^{-1}). Los espectros registrados fueron tratados mediante el software PeakFit v4.11 para obtener las componentes correspondientes a la piridina adsorbida en sus tres variantes.

El estudio mediante FT-Raman de la distribución de los distintos tipos de centros ácidos se llevó a cabo sólo para las dos primeras series de catalizadores (capítulos 3 y 4).

2.2.3.3 Espectroscopia infrarroja (transformada de Fourier) de reflexión difusa (DRIFT)

Como complemento al estudio de la acidez general mediante la realización de TPD descrito anteriormente, se realizó un estudio de espectroscopia infrarroja de reflexión difusa, o DRIFT, de los catalizadores saturados con piridina a fin de determinar el tipo de centros ácidos presentes en nuestros sólidos. Este estudio sólo se realizó en la tercera serie de catalizadores (capítulo 5).

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro infrarrojo ABB Bomen MB Series equipado con una “cámara ambiental” (Spectra Tech, P/N 0030-100) incluyendo un dispositivo de reflexión difusa, con una resolución de 8 cm^{-1} y 256 barridos (scans) para cada análisis. La muestra fue purgada con un flujo de nitrógeno durante las medidas. Los espectros se efectuaron en un intervalo de número de onda de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. La cámara de control ambiental permite realizar los espectros fijando la temperatura deseada, controlada mediante un termopar, mientras la muestra se encuentra en contacto con un flujo gaseoso.

Los sólidos estudiados se depositaron en un pequeño crisol procurando que la superficie de los mismos fuese plana. Previamente al análisis, se realizó un tratamiento térmico del catalizador durante 30 min a la temperatura máxima alcanzada en la síntesis de cada uno, o bien a la temperatura de uso en la reacción. De este modo se llevó a cabo un estudio cuya temperatura máxima fue 150 °C y otro en el cual la temperatura máxima fue 200 °C (sobre los sólidos que habían sido obtenidos a 200 °C). En los últimos minutos de cada tratamiento térmico fueron realizados espectros de referencia, repitiendo el procedimiento a las distintas temperaturas a las que se realizarán posteriormente los espectros.

Los sólidos se mantuvieron en una campana a 50 °C con atmósfera saturada de piridina durante media hora como procedimiento para la adsorción de piridina sobre los centros ácidos. Posteriormente los sólidos saturados fueron llevados de nuevo al equipo DRIFT donde se registraron los espectros a 50 , 100 , 150 y 200 °C (este último sólo en los

catalizadores calcinados a 200 °C), a distintos tiempos a partir de alcanzarse la temperatura de análisis: 15, 30 y 60 min.

2.3 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley

Todos los catalizadores fueron ensayados en la reacción de reducción selectiva de crotonaldehído a 2-buten-1-ol mediante transferencia de hidrógeno desde propan-2-ol, denominada reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Se usó crotonaldehído predominantemente trans, proporcionado por Sigma-Aldrich. Usaremos “crotonaldehído” en lugar de (2E)-but-2-enal (nomenclatura IUPAC) ya que fue la terminología usada en los artículos publicados, los cuales han sido adjuntados como anexos al final de la tesis.

La reducción MPV de crotonaldehído se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de 10 mm de diámetro alojado en un horno tubular en el que se introdujeron 50 mg de catalizador. Previamente a la reacción, el catalizador se sometió a un proceso de limpieza en flujo de aire sintético (40 mL/min) a 300 °C durante 30 min (rampa de calentamiento de 10 °C/min). Una vez finalizado el proceso de limpieza y que la temperatura se hubiera estabilizado a 200 °C, la reacción comienza cambiando el flujo de aire sintético por el flujo de reacción o alimentación. Este flujo consta de un flujo de nitrógeno (50 mL/min) en el que se inyecta una disolución 0.5 M de crotonaldehído en propan-2-ol (1 g/h), que es evaporada en un mezclador/evaporador CEM (Bronkhorst High-Tech) que se mantuvo a 130 °C. Las reacciones se efectuaron en régimen de temperaturas isoterma, a 200 °C. El reactor se encuentra acoplado en línea a un cromatógrafo FISIONS GC 8000 series, en el que se inyecta 1 mL del flujo gaseoso de salida del reactor cada 8 minutos, monitorizando de este modo el avance de la reacción. La separación se llevó a cabo en una columna capilar Supelcowax-10 de 30 m de longitud, 0,25 mm ID y de 0.25 µm de espesor de película, con un detector de ionización de llama (FID). Los productos de reacción se confirmaron mediante patrones cromatográficos. Se realizaron las calibraciones para cada compuesto en el intervalo de concentraciones entre 0.05 y 0.5 M. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura del puerto de inyección; 225 °C, temperatura del puerto de detección; 275 °C, presión de cabeza de columna; 100 kPa, programa de temperatura; horno isoterma a 60 °C durante dos minutos y rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta 105 °C.

En la tercera serie de catalizadores se modificó ligeramente el sistema de reacción, aunque los parámetros de flujo, caudal, cantidad de catalizador empleado, concentraciones y temperaturas continuaron siendo los mismos. En este caso para el estudio de la reactividad, el catalizador se depositó en un reactor metálico de forma cilíndrica de 10 cm de longitud y aproximadamente 0,3 cm de diámetro interno. El reactor se introdujo en un horno mediante el cual se controla la temperatura del proceso gracias a un termopar situado en el interior del reactor. Los parámetros del flujo, caudal y temperatura en la preparación de la alimentación del sistema de reacción fueron establecidos y controlados desde un sistema CEM (Bronkhorst High-Tech). Para la monitorización de los productos de la reacción en esta serie de catalizadores el reactor fue acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 7890A usando el mismo tipo de columna descrita anteriormente, con un detector de conductividad térmica (TCD). Del mismo modo la frecuencia de inyección fue idéntica a la practicada en las dos primeras series.

3 REFERENCIAS

1. “*Encyclopedia of materials characterization*”- C.R. Brundle, C.A. Evans Jr, S. Wilson, Butterworth-Heinemann (1992) ISBN-13:978-7506-9168-0
2. “*Introduction to electron microscopy*”- FEI Company (2012)
3. “*Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*”- R.F. Egerton (1996) ISBN:0-306-45223-5
4. “*Energy dispersive X-Ray analysis in the electron microscope*”- A.J. Garratt-Reed, D.C. Bell, P. Nicholson, Bios Scientific Publishers Ltd (2003) ISBN-13:978-1859961094
5. “*Handbook of FT-Raman spectroscopy*”- I.R. Lewis, H.G.M. Edwards, ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc. ISBN:0-8247-0557-2
6. “*Fourier Transform infrared spectrometry*”- P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Wiley-Interscience (2007) ISBN-13:978-0-471-19404-0
7. “*Thermogravimetric analysis. A review*”- A.W. Coats, J.P. Redfern Analyst (1993) 906
8. “*Elements of X-ray crystallography*”- L. V. Azaroff, McGraw-Hill, (1968)
9. “*Temperature programmed desorption*”- S.L.M. Schroeder, M. Gottfried (2002)
10. [http: www.chn.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_6.htm](http://www.chn.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_6.htm)
11. “*Practical guide to ICP-MS*”- R. Thomas, Taylor & Francis Group, LLC (2008) ISBN-13:978-1-4200-6786-6
12. “*Ion mobility spectrometry-mass spectrometry: theory and applications*”, C.L. Wilkin, S. Trimpin. Taylor and Fracis Group, LCC (2011) ISB: 978-1-4398-1324-9-1938
13. “*Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*”- S. Lowell, J.E. Shieds, M.A. Thomas, M. Thommes, Springer-Verlag New York Inc (2004) ISBN-13: 978-1402023026
14. “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”- S.J. Gregg, K.S.W. Sign, Academic Press (1982) ISBN:0-12-300956-1
15. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E.J. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309
16. S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723

Capítulo 3

Reducción en fase líquida y gaseosa de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído sobre catalizadores de ZrO_2 modificado con Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 338 (2011) 121–129

Contents lists available at ScienceDirect

 **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molcata

Liquid and gas-phase Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde on ZrO_2 catalysts modified with Al_2O_3 , Ga_2O_3 and In_2O_3

Juan F. Miñambres, María A. Aramendía, Alberto Marinas, José M. Marinas, Francisco J. Urbano*

Department of Organic Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building (Annex), E-14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Article history:</i> Received 15 December 2010 Accepted 6 February 2011 Available online 12 February 2011</p> <p><i>Keywords:</i> Zirconia based catalysts Surface acidity Surface basicity Meerwein–Ponndorf–Verley reduction Crotonaldehyde</p>	<p>A series of catalysts consisting of ZrO_2 modified with Al, Ga and In by coprecipitation with their precursor salts or impregnation of previously synthesized ZrO_2 with the nitrates of the metals was prepared. The solids thus obtained were characterized using a wide range of techniques including TG/DTG; XRD, SEM-EDAX, ICP-MS, FTIR and FT-Raman spectroscopies; and nitrogen adsorption–desorption at 77 K. The catalysts prepared by impregnation were found to contain Al, Ga and In nitrates while those obtained by coprecipitation contained Al_2O_3, Ga_2O_3 and In_2O_3. The catalysts were analyzed for surface acidity and basicity by thermal programmed desorption of pyridine and CO_2, respectively. The impregnated solids calcined at 300 °C exhibited low basicity and moderate acidity due to Brønsted and Lewis sites. The coprecipitated solids were slightly more acid and basic than their impregnated counterparts, their acidity being mainly due to the presence of Brønsted sites. Both types of solids were used as catalysts in the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde with 2-propanol as hydrogen donor. The impregnated solids calcined at 300 °C (particularly the Ga/ZrO_2 catalyst) were the most active and selective ones in the liquid phase reaction. The selectivity towards 2-butenol in the reaction in the gas phase was high at temperatures up to 250 °C, above which it dropped in a rapid manner. Again, the impregnated solids calcined at 300 °C were the most active and selective systems in the process (particularly Ga/ZrO_2).</p>

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

En el anexo 1 se muestra una copia íntegra del artículo publicado en "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical"

1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 1 hemos comentado las peculiaridades del óxido de zirconio y cómo la modificación del mismo con pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos puede cambiar sus propiedades catalíticas. El estudio del óxido de zirconio modificado y su comparación con el sólido puro puede aportarnos valiosa información, analizando detalladamente las propiedades superficiales a través de una amplia caracterización. Así, la distribución y fortaleza de los centros ácidos de Brønsted y de Lewis, y/o de los centros básicos superficiales indudablemente se verán modificadas, lo que influirá en la reactividad del catalizador final obtenido. En este sentido, es de suponer que la modificación del óxido de zirconio con óxidos de Al, Ga e In conduzca a sólidos con diferentes propiedades ácido-básicas, así como diferente actividad catalítica y selectividad en el proceso de reducción MPV.

La influencia de metales como el Al, Ga e In ha sido estudiada tomando como base catalizadores básicos como son las hidrotalcitas calcinadas, en las que ha sido analizada su actividad catalítica en procesos de reducción MPV desde el punto de vista exclusivo de la basicidad superficial [1,2]. No se han encontrado referencias bibliográficas sobre la modificación de catalizadores ácidos o anfóteros con estos óxidos metálicos, aplicables a procesos de reducción MPV.

Sin embargo, como se comentó en la introducción, el aluminio se ha usado tradicionalmente, en forma de alcóxido, como catalizador de la reducción de MPV catalizada homogéneamente [3,4]. Además, se ha empleado en catálisis heterogénea en forma de alcóxido soportado [5], de óxido [6], óxido mixto $Mg(Al)O_x$ [7] o en compuestos de tipo zeolítico [8,9] o mesoporoso [10].

Por lo que respecta al óxido de galio e indio, su utilización en procesos de reducción MPV ha sido escasa, con la excepción de compuestos de tipo hidróxidos dobles laminares [1]. No obstante, se ha estudiado el comportamiento del Ga_2O_3 como soporte de Pt en reacciones de hidrogenación de crotonaldehído, obteniendo una notable mejora de la selectividad en la reducción del enlace $C=O$ [11].

La modificación de las propiedades químicas superficiales en óxidos ha sido ampliamente estudiada en catálisis [12]. De este modo, procederemos a estudiar la modificación del

ZrO₂ mediante la incorporación de Al₂O₃, Ga₂O₃ o In₂O₃, lo que nos permitirá examinar la influencia de los centros ácidos (Brønsted y Lewis) y básicos en la actividad catalítica y en la selectividad de la reducción de compuestos carbonílicos α , β -insaturados mediante transferencia de hidrógeno desde propan-2-ol.

En este capítulo se abordará pues, el estudio de los catalizadores a través de una completa caracterización y su uso en la reducción selectiva de crotonaldehído a través de la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley, tanto en fase líquida como en fase gaseosa.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores han sido sintetizados a partir de óxido de zirconio obtenido mediante la síntesis descrita en el capítulo 2. El óxido de zirconio ha sido modificado con óxidos de aluminio, galio e indio al 10 % molar mediante dos procedimientos de síntesis distintos: *i*) co-precipitación de las correspondientes sales precursoras o *ii*) impregnación de ZrO_2 puro sintetizado previamente, y que utilizaremos como referencia.

El ZrO_2 obtenido tras calcinación a 300 °C se dividió en 4 porciones, tres de las cuales se modificaron mediante *impregnación* con una disolución acuosa de nitrato de aluminio, galio o indio, respectivamente. Para ello, se suspendieron 6 g de ZrO_2 en el volumen mínimo posible de agua Milli-Q y se añadió la cantidad necesaria del nitrato correspondiente para conseguir un 10 % molar de óxido en el sólido final. La mezcla se introdujo en un rotavapor donde se mantuvo en rotación durante dos horas hasta formar una pasta homogénea. Posteriormente y aún en el rotavapor, se evaporó el disolvente mediante vacío en baño de agua a 60-80 °C. Una vez seco, el sólido se calcinó a 175 o 300 °C, durante seis horas. Una vez calcinado el sólido, se molturó y tamizó (0,15 mm).

Mediante un procedimiento análogo al descrito en el capítulo 2 para la síntesis del ZrO_2 de referencia, se han preparado sólidos basados en ZrO_2 modificado con un 10 % molar de Al_2O_3 , Ga_2O_3 o In_2O_3 mediante *co-precipitación*. Las disoluciones de partida consistieron en los correspondientes precursores (oxicloruro de zirconio y nitratos de Al, Ga e In, respectivamente) disueltos en las proporciones adecuadas en 500 mL de agua Milli-Q. El proceso por el que se obtuvo el gel fue similar al descrito para la síntesis del óxido de zirconio (cap. 2), consistente en la precipitación añadiendo una base (hidróxido amónico). Los sólidos fueron calcinados a 175 o 300 °C, durante 6 horas, y finalmente fueron molturados y tamizados.

En la nomenclatura de los catalizadores preparados, se indica en primer lugar el elemento modificador del óxido de zirconio (Al, Ga, In), a continuación el método de síntesis (*co* para co-precipitación o *im* para impregnación) y finalmente la temperatura de calcinación (175 ó 300 °C). De este modo, el sólido consistente en Al_2O_3 al 10 % molar sobre óxido

de zirconio obtenido mediante co-precipitación y calcinado a 300 °C se ha denominado **Alco300**.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Los sólidos obtenidos en esta serie fueron sometidos a las técnicas de caracterización descritas en el capítulo 2, a saber: análisis termogravimétrico (ATG-ATD), espectroscopia FT-Raman, espectrometría FT-IR, XPS, ICP-MS, SEM-EDX, difracción de rayos X, programas de desorción térmica (TPD) y determinación del área superficial (S_{BET}).

A continuación se detallan los procedimientos realizados en exclusividad para esta serie de catalizadores y que, por tanto, no aparecen en el capítulo 2.

2.2.1 Ensayos de adsorción monitorizados mediante FT-Raman

A fin de obtener información adicional sobre la estructura químico-superficial del sólido así como estudiar la interacción de reactivos y productos con el mismo, se realizaron ensayos de adsorción de crotonaldehído y 2-buten-1-ol sobre los catalizadores, monitorizados mediante espectroscopia FT-Raman, siguiendo un procedimiento similar al usado para la determinación de los centros ácidos mediante la saturación de los catalizadores con piridina, descrito en el capítulo 2.

Los ensayos de adsorción de crotonaldehído y 2-buten-1-ol, monitorizados mediante espectroscopia FT-Raman, se realizaron en una célula ambiental con sistema de calefacción para sólidos (Modelo H4, Ventacon Ltd., Winchester, UK) en la que se depositaron 20-30 mg de catalizador, sobre los que se hizo pasar durante dos horas un flujo de nitrógeno saturado con la molécula sonda en estudio mediante borboteo a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el período de saturación, se cortó el flujo de nitrógeno y se activó una bomba de bajo caudal de evacuación al final de la línea con el fin de crear, a modo de limpieza, una pequeña corriente sobre el catalizador durante 2-4 horas. Todo el proceso fue monitorizado en un espectrofotómetro FT-Raman Perkin-Elmer System 2000, realizando espectros de los sólidos antes de iniciar la saturación así como durante los procesos de saturación y limpieza.

Por último, y con objeto de estudiar la interacción crotonaldehído-superficie del catalizador en presencia de una base que envenenase los centros ácidos, se usó el montaje anterior y se alternaron los dos procesos de saturación (crotonaldehído y piridina) sobre los catalizadores Gaim300 y ZrO₂. En primer lugar, se saturó el catalizador en estudio con crotonaldehído. Inmediatamente después y sin aplicar ningún proceso de limpieza se sometió al sólido saturado a un flujo esta vez de piridina. De nuevo todo el proceso fue monitorizado mediante el citado espectrofotómetro FT-Raman realizando espectros al inicio, durante los procesos de saturación y limpieza. Este procedimiento también fue realizado invirtiendo el orden de los compuestos de saturación, es decir: primero piridina y después crotonaldehído.

2.3 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley

El proceso de reducción MPV del crotonaldehído empleando propan-2-ol como dador de hidrógeno se realizó tanto en fase líquida como en fase gaseosa.

Las experiencias en fase gaseosa se llevaron a cabo mediante el procedimiento descrito en el capítulo 2. Además de la experiencia isoterma anteriormente descrita tomada como reacción tipo en esta tesis, se realizaron reacciones a temperatura programada, en fase gaseosa, en las que se siguió la actividad y selectividad catalíticas a medida que aumentaba la temperatura de reacción desde 150 hasta 350 °C a razón de 10 °C/min. La máxima temperatura (350 °C) se mantuvo durante 30 min seguida de enfriamiento de nuevo hasta 150 °C (10 °C/min).

Las reacciones en fase líquida se llevaron a cabo mediante dos procedimientos distintos: individualmente en un matraz de fondo redondo con un refrigerante acoplado y en multireactor.

La totalidad de los catalizadores se ensayaron en un matraz de fondo redondo de dos bocas en el que se introdujo 25 mL de una disolución 0,5 M de crotonaldehído en propan-2-ol y 0,5 g de catalizador. El matraz se acopló a un refrigerante de reflujo y se introdujo en un baño de etilenglicol que se mantuvo a la temperatura de reacción, 130 °C. La

reacción se desarrolla con agitación constante durante ocho horas tomando alícuotas de 0,2 mL a distintos tiempos.

Por otro lado, los catalizadores calcinados a 300 °C junto con el óxido de zirconio de referencia se usaron en la reducción MPV en un multireactor tipo “Carousel 12 Radleys” montado sobre una placa IKA RCT basic. En cada uno de los tubos de ensayo de los que constaba el instrumento se introdujeron 5 mL de disolución 0,5M de crotonaldehído en propan-2-ol y 0,1 g de catalizador, manteniendo las proporciones respecto al otro ensayo en fase líquida. La reacción se llevó a cabo a 160 °C (máxima permitida por el equipo) con una agitación de 1200 rpm durante 8h. Mediante el uso de una jeringa se tomaron alícuotas cada media hora.

El análisis de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía de gases con detección mediante FID. Las muestras obtenidas en los ensayos en fase líquida fueron filtradas con un filtro de nylon de 0,45 μm antes de su análisis mediante cromatografía de gases (capítulo 2).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Composición química: SEM-EDX, ICP-MS y XPS

La síntesis de catalizadores se orientó para obtener un 10 % molar del óxido modificador. Sin embargo, los resultados obtenidos por ICP-MS muestran que el porcentaje molar teórico no se alcanza para ningún catalizador (Tabla 1), quedando en todos los casos entre el 3,4 y el 5,6 % molar. No existe diferencia apreciable entre ambos métodos de síntesis.

Catalizador	T_p^{flow}	S_{BET} (m^2/g)	Composición química			Acidez superficial		Basicidad superficial	
			EDX % molar	ICP % molar	XPS % molar	μmol Pyr/g	μmol Pyr/ m^2	μmol CO ₂ /g	μmol CO ₂ / m^2
Alco300	608	220	4,9	4,2	13,0	32,3	0,15	329,3	1,49
Gaco300	506	163	5,4	5,1	3,7	31,2	0,19	191,6	1,18
Inco300	445	173	4,0	5,6	7,8	22,7	0,13	301,7	1,75
Alim300	550	167	9,6	4,8	68,2	24,3	0,15	48,8	0,29
Gaim300	509	175	8,2	5,5	8,8	22,1	0,13	85,9	0,49
Inim300	459	161	6,3	3,4	40,4	20,2	0,13	63,7	0,40
ZrO ₂	430	256	-	-	-	32,3	0,18	118,6	0,46
Alco175	608	276	4,9	4,2	-	-	-	-	-
Gaco175	506	215	5,4	5,1	-	-	-	-	-
Inco175	445	267	4,0	5,6	-	-	-	-	-
Alim175	550	136	9,6	4,8	-	-	-	-	-
Gaim175	509	167	8,2	5,5	-	-	-	-	-
Inim175	450	151	6,3	3,4	-	-	-	-	-

Tabla 1.- Composición química y propiedades texturales, estructurales y químico-superficiales más relevantes de los catalizadores sintetizados.

Por otro lado los resultados de SEM-EDX correspondientes a la composición química superficial de los sólidos son claramente superiores en los catalizadores impregnados respecto a los de co-precipitación. Así, los catalizadores sintetizados por co-precipitación apenas alcanzan el 5 % molar de óxido añadido, mientras que los catalizadores preparados mediante impregnación tienen un alto rendimiento en la incorporación superficial, en especial en los sólidos Alim y Gaim (9,6 y 8,2 % molar respectivamente). Finalmente, los datos de cuantificación obtenidos a partir de XPS distan mucho de los resultados de las otras dos técnicas, como se observa en la Tabla 1. Las diferencias son mayores en Alim e Inim, donde la relación superficial metal/zirconio impregnado obtenida se encuentra en torno a 0,5. En cambio, los demás catalizadores tienen valores similares a los obtenidos en las otras técnicas o no excesivamente diferentes. Los datos de cuantificación son dispares. Quizás la superficie de los sólidos impregnados no sea

totalmente homogénea y presente irregularidades que a los niveles de muestra a los que trabaja en XPS puedan llegar a hacerse notar.

3.1.2 Caracterización textural y estructural

3.1.2.1 XPS

Continuando con el análisis XPS, se observó que sólo los sólidos sintetizados mediante impregnación contenían nitrógeno remanente en la superficie, y no así los coprecipitados. Posteriormente, las técnicas espectrométricas FT-Raman y FT-IR confirmarán este hecho. En la superficie del catalizador se encontraron señales correspondientes a zirconio, oxígeno, el metal impregnado y carbono. Este último se presenta adsorbido superficialmente procedente de la atmósfera en la mayoría de los análisis XPS; normalmente se denomina “*adventitious carbon*”. La señal de carbono se encuentra en todos los catalizadores en una concentración superficial relativa de 10-15 %, salvo para el indio en el que es superior al 20 %. La señal presenta tres picos al ser deconvolucionada, uno de ellos claramente separado de los otros dos, a mayor energía de enlace donde se suele asociar a especies altamente oxidadas. En la Figura 1 se pueden observar los espectros del catalizador Gaim300, que sirven de referencia para el resto ya que, salvo por diferencias en las intensidades y pequeñas diferencias en la energía de enlace, las señales fueron muy parecidas en cuanto a los elementos en común de los catalizadores, es decir: zirconio, oxígeno y carbono.

La señal de zirconio no presenta diferencias significativas con la que se podría esperar de un óxido de zirconio sin ningún tipo de modificación. La señal muestra dos picos que solapan, los cuales corresponden con los orbitales $Zr3d_{5/2}$ y $Zr3d_{3/2}$, situados en torno a los 182 y 184 eV respectivamente, separados por 2,4 eV lo que encaja con los valores bibliográficos para el óxido de zirconio [13].

La señal correspondiente al oxígeno es también muy similar en todos los catalizadores. Consta de un pico asimétrico que puede ser deconvolucionado en tres señales individuales alrededor de: 529, 531 y 532 eV. Estas señales son asignadas respectivamente a oxígeno enlazado al zirconio, a oxígeno formando parte de grupos hidroxilos y a oxígeno en especies carbonadas superficiales altamente oxidadas (lo que concuerda con la señal del carbono) [13].

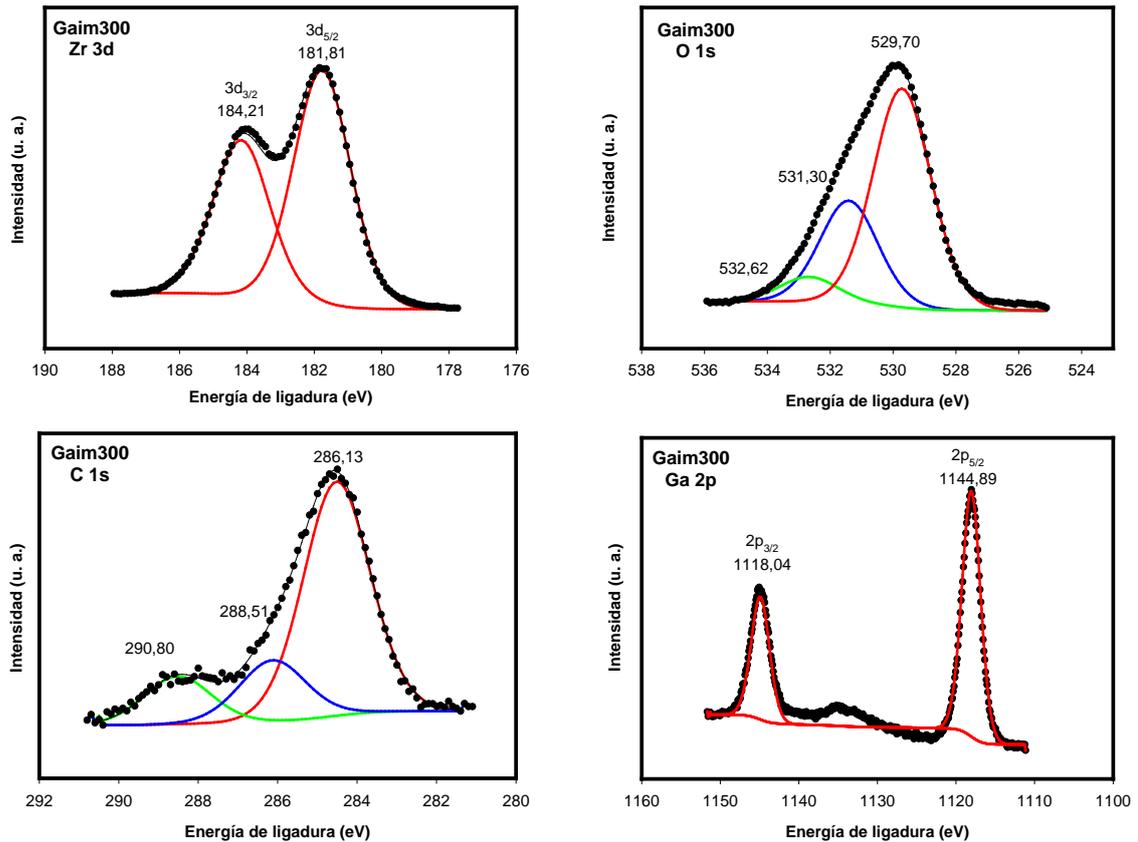


Figura 1.- Espectros XPS correspondientes al Gaim300.

Las señales obtenidas en XPS de los elementos metálicos impregnados indican que todos ellos se encuentran en sus formas catiónicas: Al^{+3} , Ga^{+3} e In^{+3} . Las diferencias entre las señales obtenidas para los catalizadores impregnados y co-precipitados no son significativas. En este caso, los datos obtenidos mediante XPS no ofrecen información suficiente para poder establecer diferencias entre los catalizadores obtenidos mediante distintos métodos de síntesis, ya que las formas cationicas M^{+3} pueden formar parte tanto del óxido metálico, M_2O_3 , como del correspondiente nitrato remanente impregnado superficialmente, $M(NO_3)_3$.

3.1.2.2 *Análisis termogravimétrico: ATG-ATD*

El análisis termo-gravimétrico (TG-DTG) y termo-diferencial (ATD) se realizó a todos los geles secos obtenidos justo antes del proceso de calcinación (pre-catalizadores). En el análisis termogravimétrico de dichos pre-catalizadores se observan de nuevo diferencias entre los sólidos preparados mediante co-precipitación y los sintetizados por impregnación. En la Figura 2 se muestra, a modo de ejemplo, los perfiles

correspondientes a los geles precursores de los catalizadores Alco (Figura 2a) y Alim (Figura 2b).

El perfil TG obtenido para los precursores conlleva en todos los casos una pérdida de peso similar, que se sitúa entre el 10-15 %. Se distinguen dos pasos bien definidos en la pérdida de peso: uno en torno a los 145 °C correspondiente a la pérdida del agua de coordinación y que conduce a un hidróxido de zirconio amorfo, seguida de una segunda fase que comienza sobre los 250 °C y se prolonga hasta los 400 °C atribuida a la pérdida progresiva de grupos hidroxilo conducente a la formación de óxido de zirconio amorfo (procesos de olación y oxolación) [14].

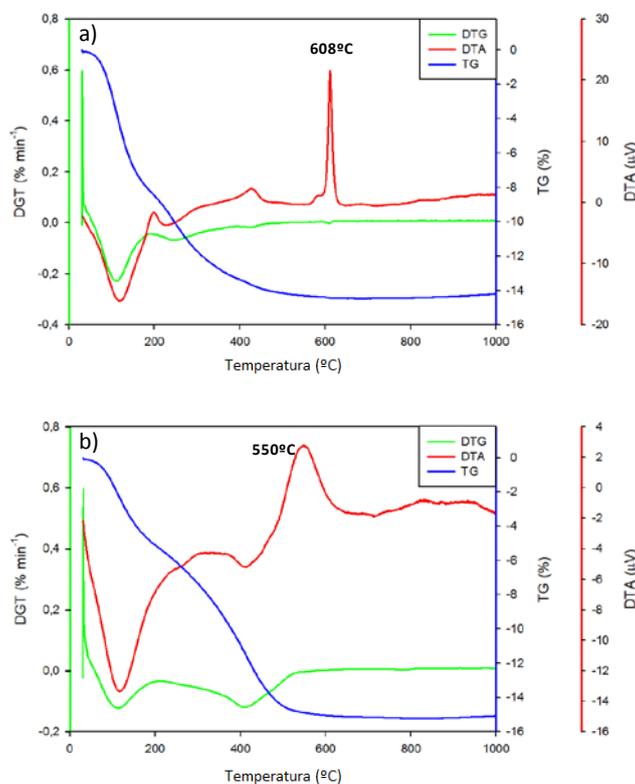


Figura 2.- Representación de TG, ATD y DTG de los catalizadores a) Alco y b) Alim

En los sólidos sintetizados mediante co-precipitación, así como en el ZrO₂ de referencia, la separación de éstas dos procesos es menos evidente que en los sólidos preparados por impregnación en los que la separación es bastante más pronunciada. El flujo calorífico revela que entre 400 y 600 °C todos los catalizadores sufren una re-estructuración atómica mediante la cual el óxido de zirconio pasa a un estado de mayor ordenamiento, alcanzando una estructura cristalina tetragonal (o monoclinica) [15]. Esta ordenación atómica se refleja en un pico exotérmico no asociado a pérdida de peso, denominado en la

bibliografía como “*glow exotherm*” que viene determinado por la temperatura del máximo flujo exotérmico, T_{glow} [14,16]. En nuestro caso, la cristalización del ZrO_2 tiene lugar a 430 °C, pero la presencia de aditivos retarda la cristalización, aumentando la T_{glow} (Tabla 1). A diferencia de los catalizadores de impregnación en los que el pico es ancho, los catalizadores sintetizados por co-precipitación presentan un pico agudo.

La intensidad del pico está relacionada con el grado de ordenación previo del catalizador. La medida de la entalpía del “*glow exotherm*” corresponde a la diferencia de energía entre el óxido de zirconio amorfo e hidratado, y el óxido de zirconio cristalino. El óxido de zirconio amorfo al estar altamente desordenado presenta una alta energía, que el óxido de zirconio ordenado no posee y que es liberada en el cambio de fase como calor. Por tanto la energía del estado final es la misma en todos los casos [16]. De este modo es evidente que los catalizadores impregnados, con la excepción del Inim, presentan un ordenamiento atómico mayor que el de los catalizadores de co-precipitación. Esto podría estar relacionado con el hecho de que el soporte utilizado hubiese sido calcinado a 300 °C previamente a la impregnación. Esta calcinación ha pre-ordenado el sistema, eliminando una gran cantidad de agua fisisorbida por lo que, efectivamente, el sistema tras la impregnación estaba más “ordenado”. Esta discusión concuerda con los resultados de la superficie específica (S_{BET}).

3.1.2.3 Isotermas de adsorción: Superficie BET

Por lo que respecta a la caracterización textural de los sólidos, en la Figura 3 se muestra, a modo de ejemplo, la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a su temperatura de ebullición, sobre el ZrO_2 de referencia. Las isotermas obtenidas para todos los sólidos son similares a la presentada en la Figura 3, clasificándose según la nomenclatura de la IUPAC como isotermas de tipo IV con un ciclo de histéresis de tipo H2 asociado a poros de cuello de botella (poros con la entrada más pequeña que el resto del poro). El perfil de distribución de tamaño de poro (Figura 3, inserto) indica que nos encontramos con un sistema poroso de diámetro medio inferior a 50 Å.

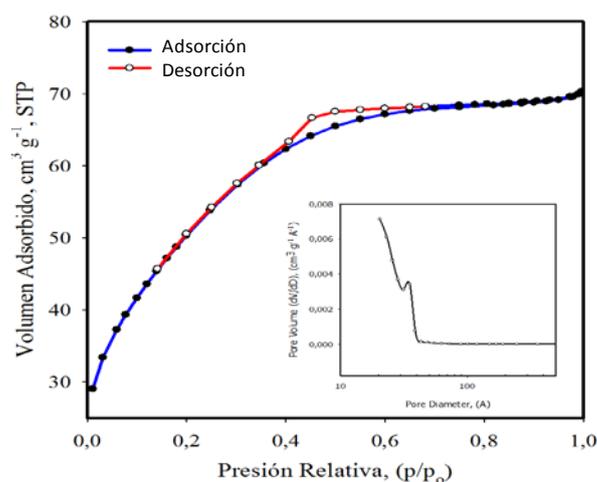


Figura 3.- Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno, a su temperatura de ebullición, correspondiente al catalizador ZrO_2 . Inserto: Perfil de distribución de tamaño de poros correspondiente a este catalizador.

Por lo que respecta a la superficie específica de los sólidos sintetizados, el Alco175 presenta la mayor superficie de todos los catalizadores preparados, con $276 \text{ m}^2/\text{g}$. Los catalizadores calcinados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ presentan una superficie sobre los $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (salvo el Alco300 cuya superficie se eleva por encima de los $200 \text{ m}^2/\text{g}$) mientras que los calcinados a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ presentan áreas superficiales comprendidas entre los $276 \text{ m}^2/\text{g}$ del Alco175 y los $136 \text{ m}^2/\text{g}$ del Alim175. Por otro lado, a pesar de sutiles diferencias, las superficies de los sólidos calcinados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ son bastantes similares mientras que las superficies de los catalizadores calcinados a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ son más dispares (Tabla 1). Además, cuando se comparan los resultados para un mismo modificador, los sólidos obtenidos mediante coprecipitación muestran una mayor área superficial que los obtenidos mediante impregnación, salvo en los catalizadores modificados con galio y calcinados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Parece evidente que durante el proceso de impregnación del ZrO_2 de referencia calcinado previamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, el sistema poroso del soporte ya formado se ocluye parcialmente debido a la incorporación del modificador, obteniéndose áreas superficiales inferiores a la de dicho soporte. Por otro lado, en los catalizadores preparados mediante coprecipitación, el sistema poroso se crea con el modificador incorporado lo que conduce a una superficie específica más cercana a la del ZrO_2 de referencia.

3.1.2.4 Difracción de rayos X: XRD

El presumible carácter amorfo de los catalizadores al estar calcinados a temperaturas claramente inferiores a la de cristalización de cada sólido (T_{glow} , Tabla 1), ha sido confirmado mediante difracción de rayos X (XRD). Los sólidos presentan un

difractograma sin ningún pico o banda de difracción. Sólo se aprecia una banda ancha y de muy poca intensidad en cada uno de ellos que no aporta ningún tipo de información. Los diferentes métodos de síntesis (co-precipitación o impregnación) y temperaturas de calcinación del sólido (175 o 300 °C) no producen variaciones de consideración en los difractogramas.

3.1.2.5 Espectroscopia FT-Raman

Los espectros FT-Raman no proporcionan demasiada información sobre los catalizadores, debido a que éstos presentan estructura amorfa, de acuerdo con los resultados proporcionados por XRD. Los espectros presentan todos el mismo perfil, salvo por la aparición de un pico estrecho a 1050 cm^{-1} en los catalizadores preparados mediante impregnación, los cuales se muestran en la Figura 4.

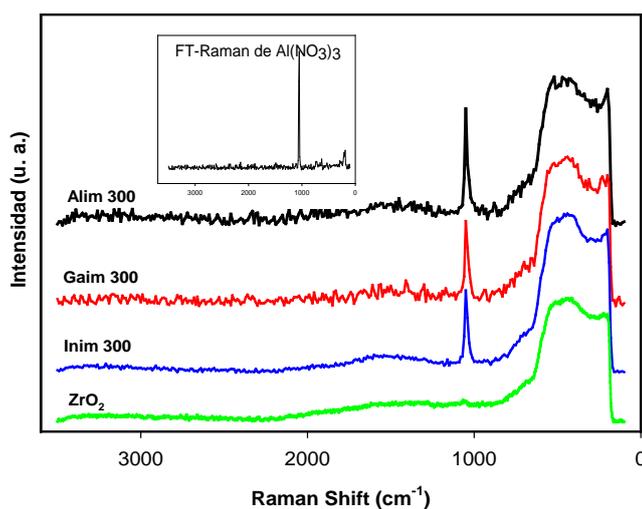


Figura 4.- Espectros FT-Raman del óxido de zirconio y de los catalizadores sintetizados mediante impregnación calcinados a 300 °C. Espectro FT-Raman del nitrato de aluminio (inserto).

Tras la realización del espectro FT-Raman a los correspondientes nitratos precursores (véase inserto en Figura 4), quedó patente que este pico pertenece a nitratos superficiales remanentes, concretamente corresponde a la vibración ν_1 (*symmetric stretching*) del grupo nitrato [17].

Durante el proceso de impregnación se incorporan los nitratos al ZrO_2 que tras una calcinación a bajas temperaturas (175- 300 °C) no se descomponen totalmente quedando soportados en el catalizador final. Este pico no aparece en los catalizadores preparados

por co-precipitación debido a que el nitrato se transforma en el correspondiente hidróxido en el proceso de precipitación con NH_4OH . El posterior proceso de lavado al que son sometidos los sólidos elimina definitivamente los nitratos residuales.

3.1.2.6 Espectroscopia infrarroja: FT-IR

Los espectros de infrarrojo correspondientes a los catalizadores sintetizados mediante impregnación y co-precipitación apenas muestran variación entre sí y entre el del óxido de zirconio de referencia, salvo por una banda intensa que aparece en los sólidos de impregnación a 1385 cm^{-1} (Figura 5).

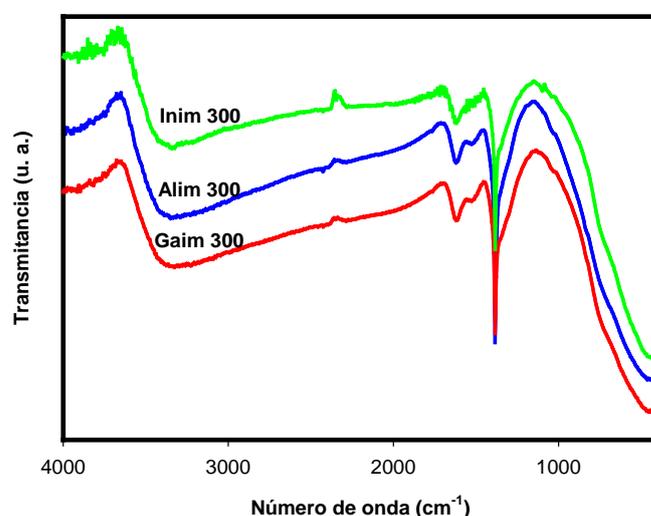


Figura 5.- Espectros FT-IR de los compuestos impregnados calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Este hecho distintivo se ha asociado, de acuerdo con los resultados obtenidos en FT-Raman, a la presencia de restos de nitrato en los catalizadores cuyo método de síntesis fue la impregnación. La realización de espectros FT-IR de los nitratos de aluminio y galio calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas confirma la asignación realizada. El resto de bandas del espectro infrarrojo son asignadas al óxido de zirconio. De este modo, la banda ancha entre $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de grupos OH pertenecientes al óxido hidratado, disminuyendo ligeramente en los sólidos calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica una cierta pérdida de grupos OH en la calcinación, en concordancia con los perfiles TG-DTG. La banda que aparece a unos 1600 cm^{-1} puede ser atribuida tanto al agua como al CO_2 (en forma de bicarbonato) retenidos en el sólido desde la atmósfera. Por otro lado, la banda que aparece por debajo de los 1400 cm^{-1} se atribuye, asimismo, a la adsorción de CO_2 atmosférico en forma de carbonato bidentado, observado en XPS. Por último, la banda

intensa y ancha que aparece a 470 cm^{-1} corresponde al enlace Zr-O, mientras la banda a 1000 cm^{-1} característica del enlace Zr=O no aparece, evidenciando que el zirconio se sitúa entre puentes de oxígeno [14].

3.1.3 Propiedades ácido-básicas superficiales de los catalizadores.

3.1.3.1 Desorción térmica programada: TPD

El estudio de la acidez y basicidad superficial de los catalizadores ha sido realizado mediante la desorción térmica programada de moléculas sonda (Piridina y CO_2) quimisorbidas en los centros ácidos y básicos superficiales, respectivamente. En las Figuras 6 y 7 se muestran los perfiles de desorción térmica programada de piridina y CO_2 , respectivamente, obtenidos para los sólidos calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$. En la Tabla 1 se muestra la acidez y basicidad superficial de los catalizadores obtenida mediante la integración del área bajo la curva de desorción de piridina o CO_2 , respectivamente.

3.1.3.1.1 Determinación de la acidez superficial

Los diferentes catalizadores sintetizados muestran un perfil TPD de piridina similar, observándose que la desorción de piridina comienza sobre los $70\text{ }^\circ\text{C}$ alcanzándose el máximo de desorción en torno a los $140\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6).

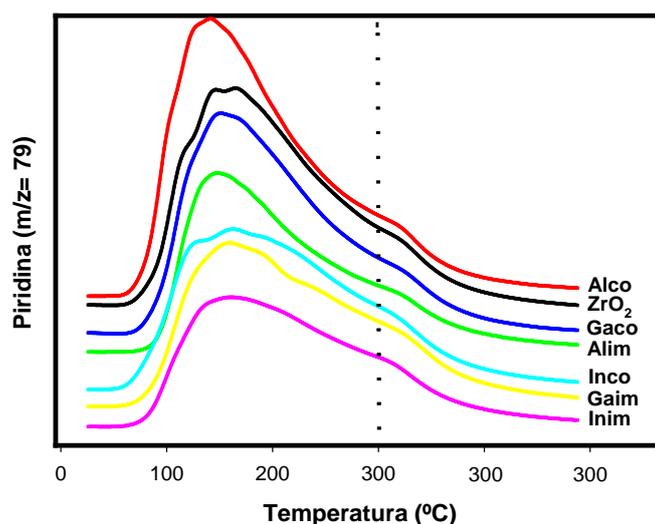


Figura 6.- Perfiles de desorción térmica programada de piridina quimisorbida sobre los catalizadores calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

La integración de los perfiles indica que el catalizador que presenta una mayor acidez, por gramo de sólido, es el ZrO_2 de referencia, seguido de Alco300 y de Gaco300 (Tabla 1). Por otro lado, los catalizadores Inim300, Gaim300, Inco300 y Alim300 son los que presentan una menor acidez superficial (Tabla 1).

La elevada área superficial del Alco300 y del ZrO_2 de referencia hace que la acidez por metro cuadrado de estos dos catalizadores caiga por debajo de la del Gaco300. Desde un punto de vista más general, parece que los catalizadores sintetizados mediante coprecipitación muestran una mayor acidez, especialmente Alco300 y Gaco300 mientras que el procedimiento de impregnación conduce a sólidos con una acidez bastante inferior a la del ZrO_2 de referencia (si la expresamos por gramo de catalizador). Los fenómenos de impregnación tienden a cubrir parte de la superficie de los sólidos, como se ha comentado en el apartado de superficie BET, eliminando con ello también parte de sus centros ácidos.

3.1.3.1.2 Determinación de la basicidad superficial

Por lo que respecta a las propiedades básicas superficiales, éstas quedan puestas de manifiesto con los perfiles TPD de CO_2 que se muestran en la Figura 7, y se resumen en la Tabla 1. Los perfiles TPD de CO_2 son similares para todos los catalizadores calcinados a 300 °C.

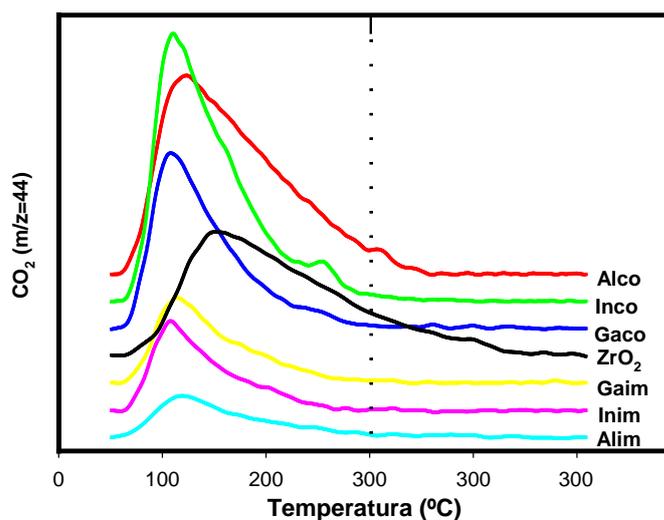


Figura 7.- Perfiles de desorción térmica programada de CO_2 quimisorbido sobre los catalizadores calcinados a 300 °C.

La desorción de CO₂ en todos los casos comienza a 60 °C alcanzándose el máximo a temperaturas que oscilan entre los 100 °C del Inco300 y los 150 °C del ZrO₂ de referencia. La Tabla 1 muestra que la modificación del ZrO₂ mediante impregnación con Al, Ga o In conduce a una disminución muy importante de los centros básicos superficiales del catalizador. En el caso más extremo, el catalizador Alim300 presenta una basicidad que es menos de la mitad de la que presenta el ZrO₂ de referencia.

Por otro lado, los sólidos sintetizados mediante co-precipitación presentan una basicidad superficial muy superior a la del ZrO₂ de referencia, llegando incluso a triplicarla en el caso del Alco300 (expresada por gramo de catalizador). A diferencia de las propiedades ácidas en las que las variaciones entre catalizadores son leves, las diferencias en la basicidad de los catalizadores calcinados a 300 °C son muy elevadas, de forma que entre la basicidad del sólido menos básico (Alim300) y el más básico (Alco300) existe un factor superior a 6. El hecho de que el proceso de impregnación conduzca a sólidos en los que el metal modificador se encuentra en forma de nitrato (véanse los resultados de espectroscopias FT-IR y FT-Raman) podría limitar la basicidad de estos sólidos al no formarse las especies Al₂O₃, Ga₂O₃ o In₂O₃. Por otro lado, la impregnación de los cationes metálicos tenderá a localizarse sobre los centros básicos superficiales del óxido de zirconio, lo que provocará la disminución de la basicidad de estos frente al óxido de zirconio de referencia, algo que no sucede en los sólidos obtenidos por co-precipitación.

3.1.3.2 Tipos de centros ácidos: adsorción de PY monitorizada por FT-Raman

La realización de los perfiles TPD ofrece valiosos datos de acidez y basicidad de manera general. Sin embargo, podemos, mediante deconvolución, distinguir varios picos que conforman el perfil global del catalizador. De ese modo, en los perfiles TPD de piridina se pueden distinguir en función de la temperatura de desorción tanto picos de acidez moderada, como débil en todos los catalizadores.

No obstante, dado que la temperatura máxima de desorción son 300 °C los centros de mayor acidez, principalmente de tipo Lewis, no son cuantificables. El estudio mediante FT-Raman de los sólidos con piridina quimisorbida, justo en el punto previo al comienzo del TPD ofrece una herramienta mediante la cual podemos discernir los tipos de centros ácidos que cada catalizador posee.

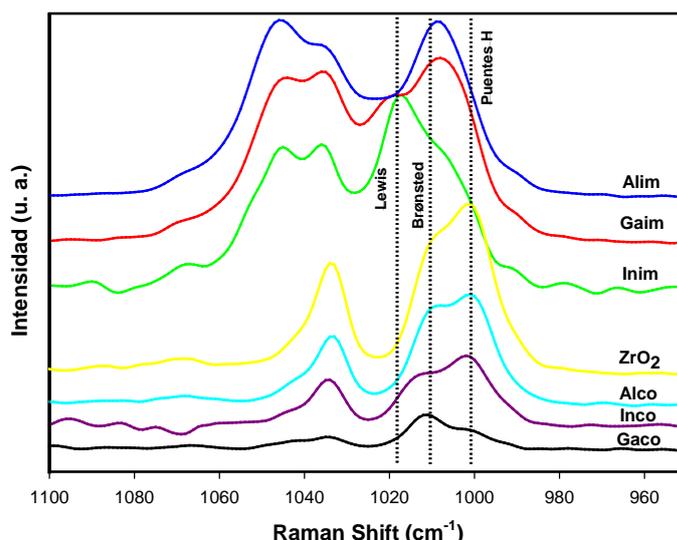


Figura 8.- Espectros FT-Raman de piridina quimisorbida sobre catalizadores calcinados a 300 °C, en la región de aparición de la vibración simétrica de “respiración” del anillo de piridina (ν_s, ν_1, A_1).

En la Figura 8 se muestra los espectros FT-Raman de piridina quimisorbida sobre los catalizadores, en la región de aparición de la “respiración” simétrica del anillo de piridina (ν_s, ν_1, A_1).

La interacción de la piridina con los centros ácidos superficiales produce un desplazamiento de esta banda a mayores números de onda (Raman Shift). Así, la posición de esta banda, que aparecería a 993 cm^{-1} en piridina líquida, podría indicar una interacción a través de puentes de hidrógeno ($996\text{-}1008 \text{ cm}^{-1}$), o quimisorbida sobre centros ácidos de Brønsted ($1007\text{-}1015 \text{ cm}^{-1}$) o de Lewis ($1018\text{-}1028 \text{ cm}^{-1}$) [12]. El hecho diferencial más relevante que se observa en esta Figura consiste en que puede distinguir los tipos de centros ácidos entre catalizadores co-precipitados e impregnados. La deconvolución del perfil FT-Raman mediante un software informático (PeakFit 4.11) en el rango $1030\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$ nos permite obtener la población relativa de centros ácidos de cada tipo, Figura 9.

De ese modo, observamos cómo los sólidos sintetizados mediante impregnación presentan una componente muy importante de centros ácidos de Lewis ($\sim 1021 \text{ cm}^{-1}$), especialmente el catalizador Inim300. Junto con esta componente de Lewis, los catalizadores impregnados muestran una notable acidez de Brønsted ($\sim 1007 \text{ cm}^{-1}$) y una prácticamente nula interacción con piridina mediante puentes de hidrógeno.

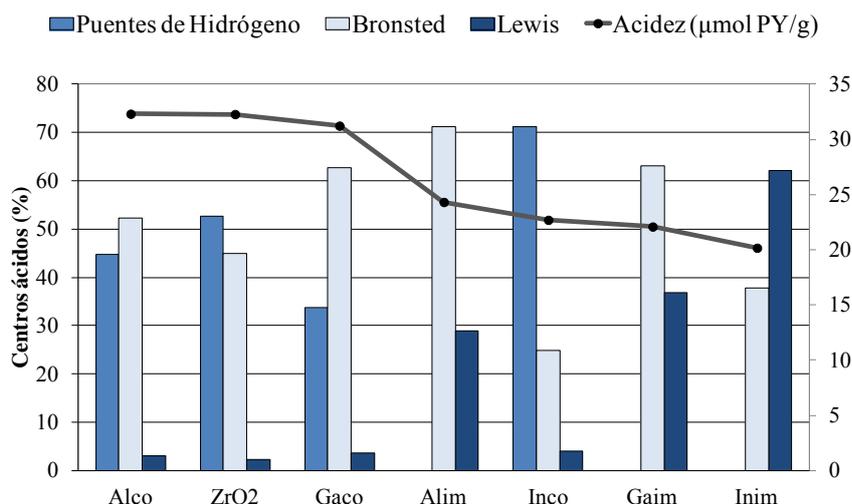


Figura 9.- Cuantificación de la concentración relativa de los distintos tipos de centros ácidos en la superficie de los catalizadores calcinados a 300 °C.

Por otro lado, los catalizadores sintetizados mediante co-precipitación, así como el ZrO_2 de referencia, presentan fundamentalmente centros ácidos protónicos de Brønsted ($\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$) y centros ácidos que enlazan piridina a través puentes de hidrógeno ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). En la Figura 9 se muestra la población relativa de los centros ácidos en cada uno de los catalizadores así como los datos de acidez global determinada mediante TPD-PY, observándose de nuevo las semejanzas existentes entre los catalizadores sintetizados por el mismo procedimiento.

3.2 Ensayos de adsorción de reactivos sobre los catalizadores

3.2.1 Uso de 2-buten-1-ol como molécula sonda

Los ensayos de adsorción con los reactivos no se llevaron a cabo sobre la totalidad de los catalizadores, sino sobre algunos de los sólidos impregnados y sobre el óxido de zirconio de referencia. En ellos se observa cómo durante el proceso de saturación se produce la interacción entre la superficie del sólido y el gas, obteniéndose espectros equivalentes a la suma del espectro del catalizador y el espectro de la molécula sonda. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 10a, cuando se detuvo el flujo de 2-buten-1-ol y se activó un ligero flujo de limpieza sobre el catalizador las señales correspondientes al 2-buten-1-ol rápidamente perdieron intensidad hasta desaparecer completamente.

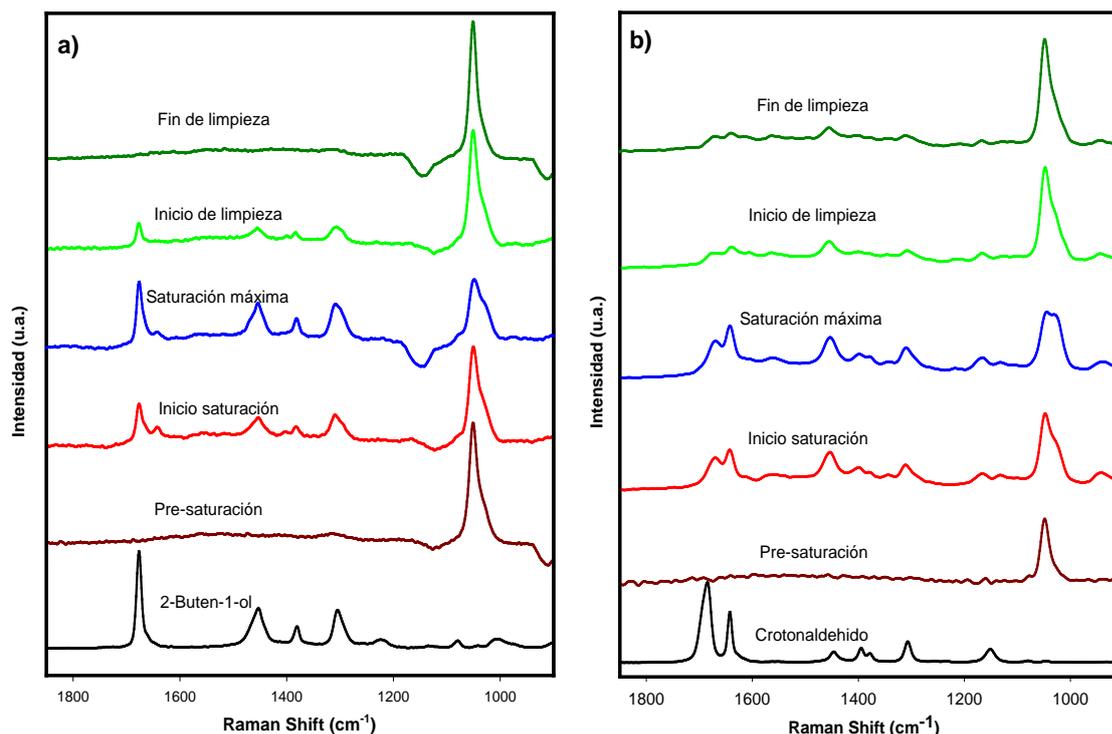


Figura 10.- Espectros FT-Raman de saturación: a) de Inim300 con 2-buten-1-ol, y b) de Gaim300 con crotonaldehído.

3.2.2 Uso de crotonaldehído como molécula sonda

Los ensayos de saturación de los catalizadores con crotonaldehído al igual que los realizados con 2-buten-1-ol solo se realizaron sobre algunos de los catalizadores, en este caso: Gaim300, Gaco300 y ZrO_2 . La saturación con crotonaldehído y la posterior limpieza mostraron un comportamiento ligeramente diferente a los ensayos con 2-buten-1-ol. Los resultados fueron en primer término muy parecidos, como puede comprobarse en la Figura 10b, observándose cómo aumentan los picos correspondientes al crotonaldehído durante la saturación. Sin embargo, la limpieza no eliminó totalmente las señales de la molécula sonda. El crotonaldehído presentó mayor interacción con la superficie del catalizador produciéndose una adsorción más fuerte y duradera. Es significativo cómo se ve afectado el pico 1050 cm^{-1} , asignado anteriormente al grupo nitrato residual, durante la saturación. La presencia de crotonaldehído produjo una disminución de intensidad y ensanchamiento en el pico, donde se vislumbra un desdoblamiento de la señal (Figura 10b). La interacción crotonaldehído-nitrato, por tanto se hace evidente. Este suceso se manifiesta también en el ensayo de saturación con 2-buten-1-ol, pero es de menor magnitud, disminuyendo la intensidad y produciéndose el

ensanchamiento del pico, si bien no se observa de manera clara el desdoblamiento de la señal.

3.2.3 Ensayos con saturaciones alternativas de piridina y crotonaldehído

En primer lugar se ensayó la saturación del catalizador con crotonaldehído seguida posteriormente de la saturación con piridina, para finalmente activar un ligero flujo de limpieza. Como es lógico, durante la saturación las señales tanto de crotonaldehído como de piridina aparecieron en los espectros FT-Raman de monitorización, Figura 11a. Hemos de destacar que sobre Gaim300 la señal de crotonaldehído y de piridina no desaparecen tras el periodo de limpieza, aunque, al igual que en los ensayos anteriores, el ZrO_2 parece presentar menor capacidad de retención de moléculas en su superficie. Algunas de las señales tanto de piridina como crotonaldehído prácticamente desaparecen del espectro final después de aplicarse el procedimiento de limpieza. Este hecho evidencia la mayor interacción del Gaim300, posiblemente debido a su mayor contenido en centros ácidos de Lewis de mayor fortaleza, teniendo en cuenta que en términos globales de acidez el óxido de zirconio presenta mayor capacidad de adsorción de piridina.

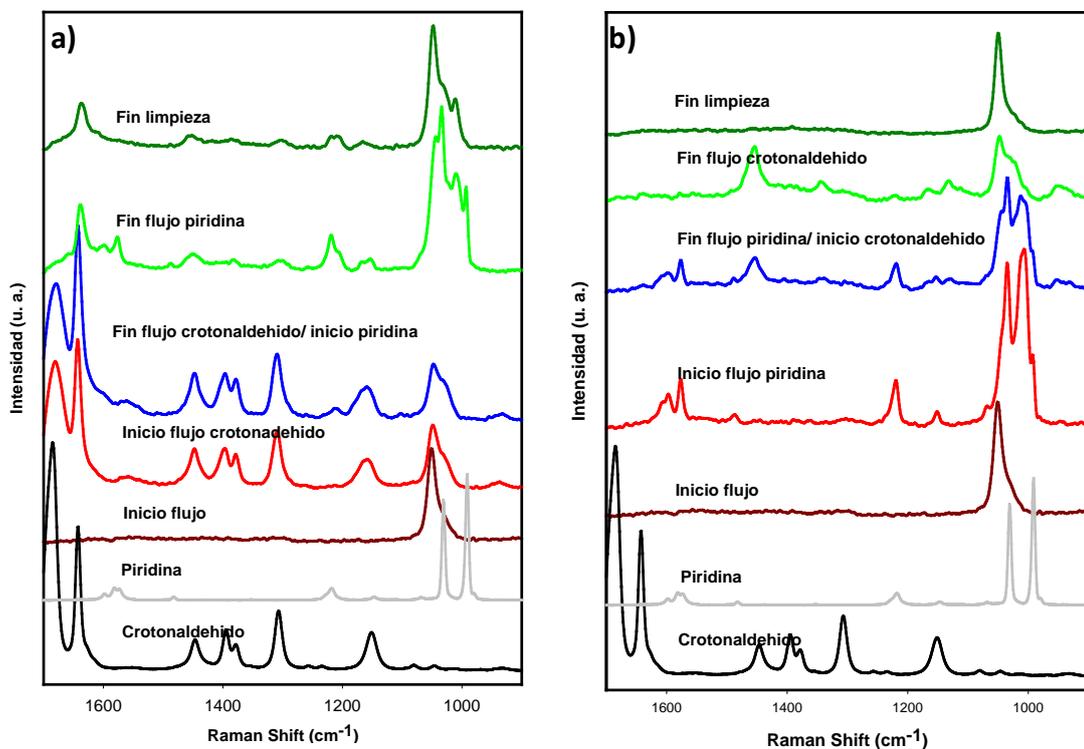


Figura 11.- Espectros FT-Raman de la saturaciones monitorizadas y consecutivas de a) crotonaldehído y piridina sobre Gaim300 y b) viceversa.

En el proceso inverso, saturación con piridina seguida de la saturación con crotonaldehído, los espectros FT-Raman finales tras el proceso de limpieza no muestran prácticamente ninguna de las señales de piridina o crotonaldehído, Figura 11b. Lo más destacado es que las señales del crotonaldehído apenas aparecen incluso durante la saturación. Solo aparecen débiles señales a 1430 y 1320 cm^{-1} . Resulta llamativa la total ausencia de las bandas correspondientes a las insaturaciones que son las de mayor intensidad en el espectro del crotonaldehído, las cuales fueron las señales más intensas en los ensayos anteriores.

Probablemente la piridina queda retenida sobre los centros ácidos bloqueándolos y provocando que éstos no adsorban moléculas de crotonaldehído en el segundo proceso de saturación. El hecho de que sean las señales debidas a las insaturaciones las que no aparezcan sugiere que la adsorción tiene lugar a través de ellas sobre centros ácidos fuertes, capaces de retener piridina actuando ésta como envenenadora de dicho centros.

3.3 Reactividad

Los sólidos sintetizados y caracterizados previamente, se utilizaron como catalizadores en el proceso de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído empleando propan-2-ol como agente donador de hidrógeno. El proceso de reducción quimioselectiva a 2-buten-1-ol se ha estudiado tanto en fase líquida, a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción (130 °C), como en fase gaseosa. Los resultados obtenidos en dichos procesos se muestran en las Tablas 2 y 3, así como en las Figuras 12, 13, 14 y 15.

Catalizador	Matraz de dos bocas-8 horas				Multi-reactor-8h			
	% Conv.	%S _{ENOL}	r _g ($\mu\text{mol}/\text{min g}$)	r _s ($\mu\text{mol}/\text{min m}^2$)	% Conv.	%S _{ENOL}	r _g ($\mu\text{mol}/\text{min g}$)	r _s ($\mu\text{mol}/\text{min m}^2$)
Alco175	8	78	3,75	0,014	-	-	-	-
Gaco175	7	51	3,31	0,015	-	-	-	-
Inco175	5	79	2,39	0,009	-	-	-	-
Alim175	8	77	4,20	0,031	-	-	-	-
Gaim175	15	87	7,67	0,046	-	-	-	-
Inim175	9	79	4,44	0,029	-	-	-	-
Alco300	5	44	2,42	0,011	14	31	6,98	0,032
Gaco300	8	88	4,00	0,025	21	25	10,33	0,063
Inco300	5	46	2,36	0,014	32	13	15,92	0,092
Alim300	21	81	10,26	0,061	58	49	29,03	0,174
Gaim300	26	86	12,94	0,074	61	46	30,73	0,176
Inim300	12	87	5,77	0,036	51	43	25,37	0,158

Tabla 2.- Resultados de la reducción en 8h de crotonaldehído a través de la reducción de MPV en matraz de dos bocas y en multireactor.

3.3.1 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley en fase líquida

Por lo que respecta a la reducción MPV en fase líquida (Tabla 2), el proceso llevado a cabo en matraz de dos bocas transcurre con una actividad catalítica moderada-baja (5-26 % conversión molar tras 8 h de reacción) y una selectividad a alcohol insaturado media-alta (44-88 %). Los sólidos preparados por impregnación son claramente superiores en actividad y selectividad catalítica a los co-precipitados, observándose esta tendencia en ambas temperaturas de calcinación pero de forma más evidente en los calcinados a 300 °C. Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador Gaim300 (26 % conv., 86 % Sel. a 2-buten-1-ol), seguido del Alim300 (21 % Conv., 81 % Sel. a 2-buten-1-ol).

Las velocidades de reacción medias obtenidas tras 8 horas de reacción son significativamente inferiores a las correspondientes a las 2 horas (no mostradas) lo que pone de manifiesto que existen procesos de desactivación en los catalizadores sometidos a reacción. No obstante, en lo que respecta a la selectividad no se observa un patrón claro, aunque para algunos catalizadores se observa un considerable aumento de la selectividad a 2-buten-1-ol con el proceso de la reacción. Esto indicaría que en los tramos iniciales del proceso de reacción habría una menor selectividad (causada por la formación de butanol) y que la desactivación tendría mayor incidencia sobre los centros activos que conducen a esta pérdida de selectividad a alcohol insaturado. La desactivación es más drástica en los catalizadores calcinados a 175 °C, tanto impregnados como co-precipitados, con la excepción del Gaim175. Los sólidos impregnados, tras la calcinación a 300 °C muestran una mayor resistencia a la desactivación. Posiblemente, los tratamientos térmicos a mayores temperaturas generen más centros ácidos superficiales (tanto Brønsted como Lewis) al eliminarse más moléculas de agua adsorbidas en la superficie, lo que implica que éstos tengan más capacidad catalítica y, por tanto, mejores resultados, aunque por otro lado sufran procesos de desactivación más evidentes.

En la Tabla 2 podemos ver los resultados obtenidos en los ensayos de reacción en el multireactor después de 8 h. Como se puede observar sólo se realizaron ensayos con los catalizadores calcinados a 300 °C, puesto que han sido estos los que mejores resultados presentaron en las reacciones llevadas a cabo en matraz de dos bocas. De nuevo, la mejor actividad catalítica fue para los catalizadores impregnados. Por otro lado, las conversiones fueron mayores, algo lógico ya que se trabajó a mayor temperatura, aunque

ello condujo a una selectividad menor en todos los casos. Los mejores resultados de nuevo se obtuvieron para Gaim300 y Alim300 cuyas conversiones fueron cercanas al 60 % y mostraron una selectividad en torno al 48 %. Es posible que la refrigeración de la que consta el multireactor fuera insuficiente para evitar que compuestos altamente volátiles como butanal, o incluso crotonaldehído, pasaran a fase gas, lo que conduciría a errores en el cálculo de la conversión y selectividad. Si tenemos en cuenta las temperaturas de ebullición de reactivos y productos (butanal 75 °C; crotonaldehído 104 °C; 2-buten-1-ol 121 °C; propan-2-ol 82,5 °C), a la temperatura de reacción (160 °C) la mayoría se encuentra en fase gaseosa y si la refrigeración no es la adecuada la probabilidad de pérdidas de componentes de la reacción es bastante alta.

3.3.2 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley en fase gaseosa

3.3.2.1 Reacciones realizadas con rampa de temperatura

Por lo que respecta a las experiencias en fase gaseosa, éstas se han llevado a cabo en rampa de temperatura, de forma que se obtiene una visión general del comportamiento de los catalizadores en un intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 350 °C. En cualquier caso, las conclusiones obtenidas han de obviar los probables procesos de desactivación a altas temperaturas y el hecho de que la temperatura de reacción supere en 50 °C a la de calcinación del catalizador. Se han realizado experiencias para los catalizadores de aluminio (Alco300 y Alim300, Figura 12), galio (Gaco300 y Gaim300, Figura 13), indio (Inco300 e Inim300, Figura 14) y para el ZrO₂ de referencia (Figura 15).

En las figuras se observa que los catalizadores ya muestran actividad a 150 °C, siendo ésta bastante elevada para determinados sólidos entre los que se encuentran el Alco300, Alim300, Gaim300 e Inim300. El ZrO₂ de referencia muestra, asimismo, cierta actividad catalítica a 150 °C mientras que en el resto de catalizadores la actividad a baja temperatura es mínima. No obstante, algunos de los catalizadores más activos a baja temperatura pierden rápidamente actividad al aumentar la temperatura de reacción. Este es el caso del Alim300 (Figura 12b), Gaim300 (Figura 13b) Inim300 (Figura 14b), curiosamente, todos ellos preparados mediante impregnación.

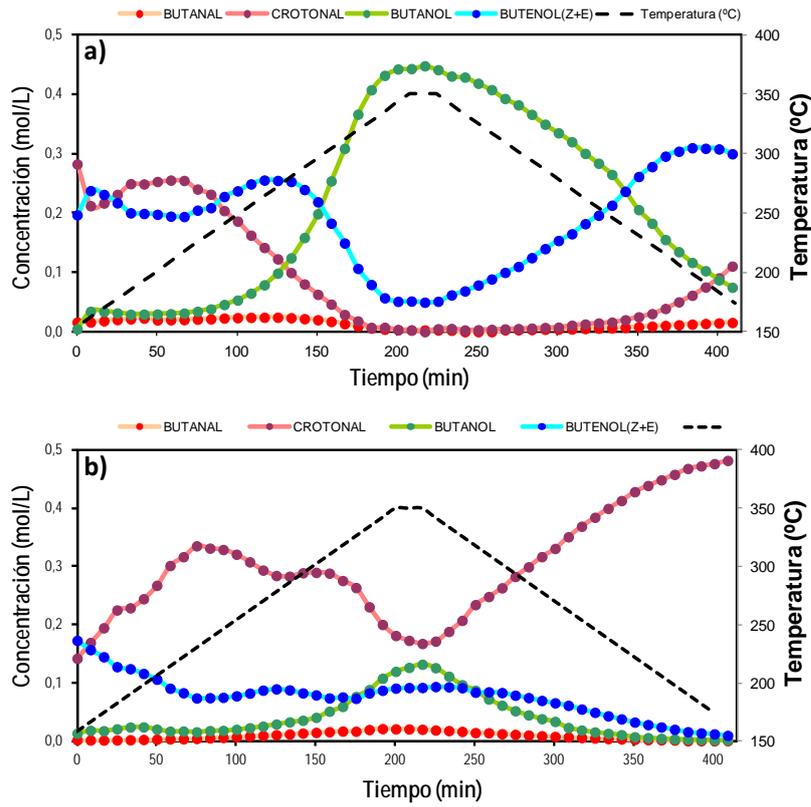


Figura 12.- Reducción MPV de crotonaldehído en fase gaseosa, a temperatura programada sobre a) Alco300 y b) Alim300.

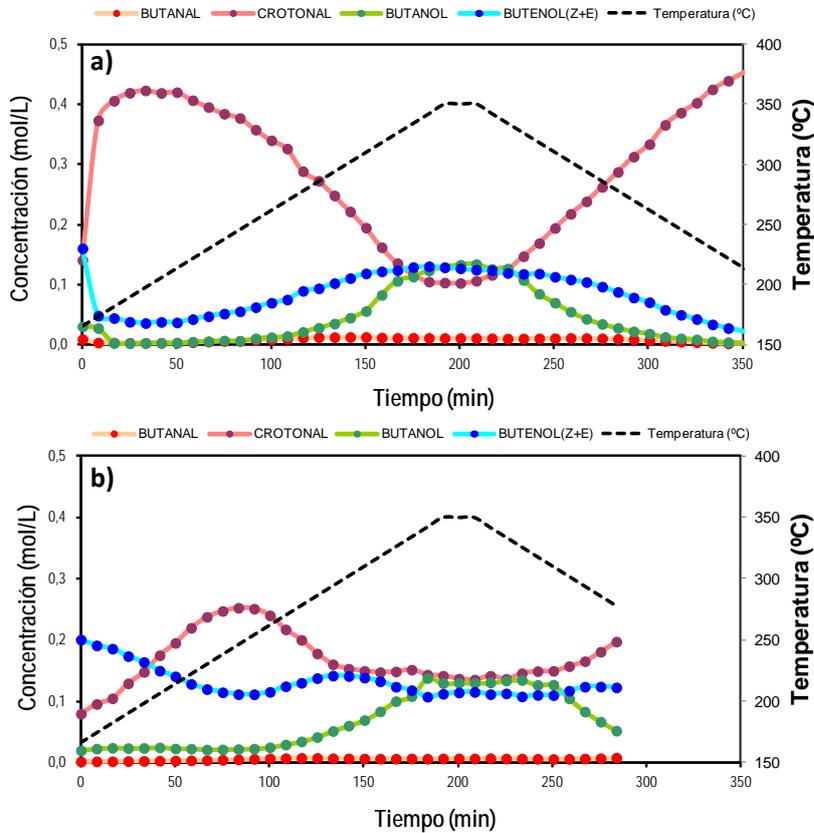


Figura 13.- Reducción MPV de crotonaldehído en fase gaseosa, a temperatura programada sobre a) Gaco300 y b) Gaim300.

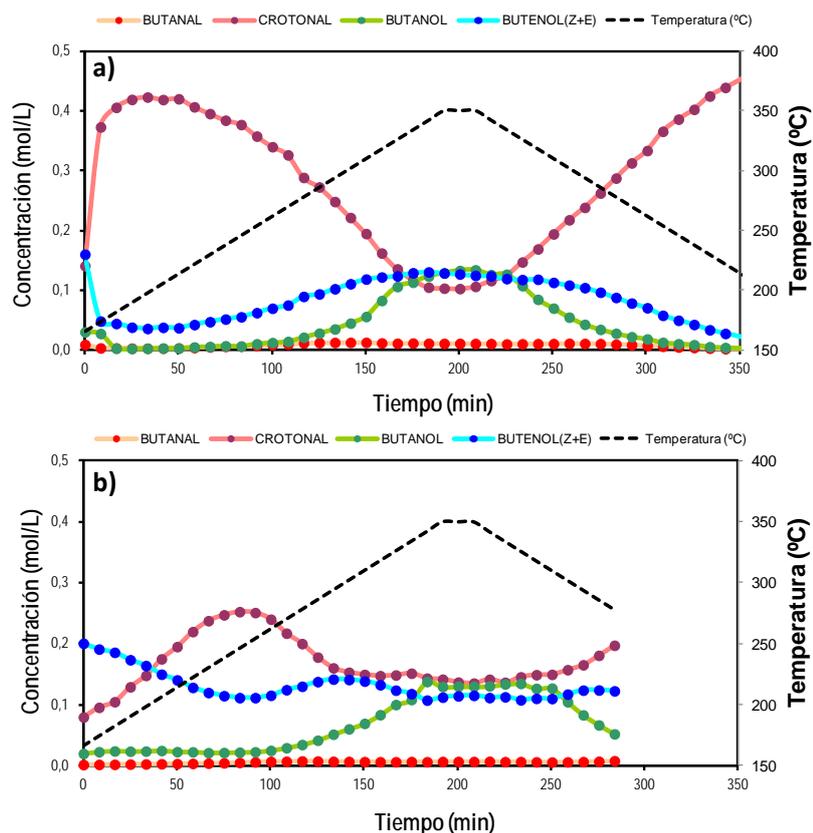


Figura 14.- Reducción MPV de crotonaldehído en fase gaseosa a temperatura programada sobre los a) Inco300 y b) Inim300.

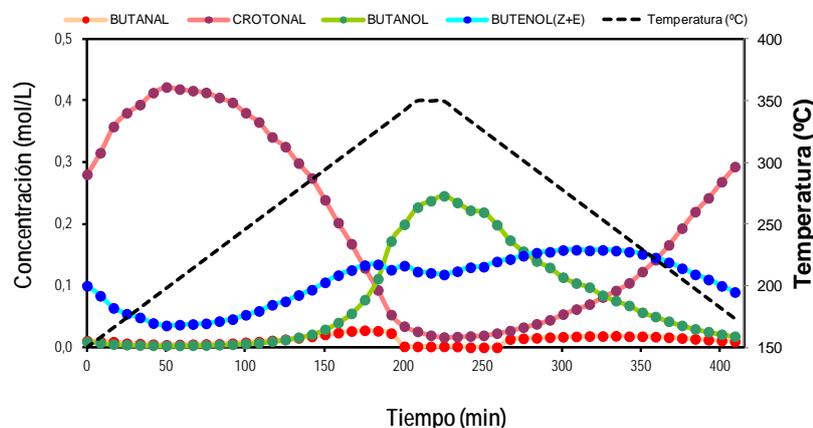


Figura 15.- Reducción MPV de crotonaldehído en fase gaseosa a temperatura programada sobre ZrO_2 .

El catalizador Alco300 (Figura 12a) muestra, sin embargo, una conversión que ronda el 40 % a bajas temperaturas y se muestra bastante estable en conversión y selectividad hasta temperaturas de unos 250 °C. Para este catalizador, a temperaturas superiores a 250 °C, la conversión aumenta progresivamente hasta alcanzar el 100 % a unos 330 °C, aunque la selectividad a 2-buten-1-ol cae drásticamente a valores del 10 %, produciéndose fundamentalmente butanol, como consecuencia de la doble reducción. Los

niveles de butanal son residuales para este catalizador en todo el intervalo de temperaturas, lo que indicaría que es factible la reducción del C=C del 2-buten-1-ol (conducente a butanol) pero no la del C=C del crotonaldehído (conducente a butanal). En estudios anteriores sobre deshidratación/deshidrogenación de propan-2-ol sobre ZrO_2 se puso de manifiesto que la deshidrogenación del propan-2-ol a acetona e hidrógeno tiene lugar a temperaturas elevadas (superiores a 300 °C) [18]. La reducción del C=O tendría lugar mediante una transferencia directa de hidrógeno desde el alcohol al grupo carbonilo a través del estado de transición cíclico propuesto en la bibliografía [19-20]. Para el resto de los perfiles presentados, los resultados son similares, independientemente del nivel de conversión alcanzado a las diferentes temperaturas. En este sentido, para temperaturas medias-bajas (inferiores a 250 °C) las selectividades obtenidas son muy elevadas hacia 2-buten-1-ol, cayendo fuertemente a temperaturas superiores debido a la formación de butanol. En ningún caso se han detectado niveles de butanal superiores al 4-5 %. En función de los resultados obtenidos, se consideraron los 200 °C como temperatura óptima a la que realizar un estudio isoterma de la reducción MPV en fase gaseosa, para todos los catalizadores calcinados a 300 °C. Esta temperatura permitirá obtener cierta conversión de crotonaldehído con todos los catalizadores, sin la pérdida de selectividad que se produce a mayores temperaturas (superiores a 250 °C).

3.3.2.2 Reacciones en régimen isoterma de 200 °C

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en la reducción MPV de crotonaldehído en fase gaseosa realizada a 200 °C sobre los catalizadores calcinados a 300 °C, en los que se centró esta parte del estudio de reactividad. En ella podemos observar los niveles de conversión molar, selectividades a alcohol insaturado y las velocidades de reacción para dos tiempos de reacción diferentes (80 y 335 min). A tiempos de reacción bajos, todos los catalizadores se muestran activos aunque con grandes diferencias en la conversión de crotonaldehído. Así mientras que los catalizadores co-precipitados y el ZrO_2 de partida presentan conversiones que se sitúan entre el 4 % del Inco300 y el 16 % del Alco300, los catalizadores impregnados conducen a conversiones claramente superiores, que van desde el 42 % del Inim300 al 67 % del Gaim300. El nivel de selectividad, no obstante, es del mismo orden para todos los catalizadores, situándose entre el 80 % del Gaco300 y el 88 % del Alim300.

A tiempos de reacción mayores (335 min), la desactivación de los catalizadores es la nota predominante, siendo ésta tan drástica para los sólidos co-precipitados y el óxido de zirconio puro, que se muestran totalmente inactivos en el proceso tras 5 horas de reacción. Los catalizadores impregnados también presentan una fuerte desactivación aunque, dado el elevado nivel de conversión mostrado inicialmente, retienen una conversión de entre el 9 % del Inim300 y el 21 % del Gaim300 tras 335 min de reacción. En este caso, y a diferencia de las reacciones en fase líquida, la desactivación no afecta a la selectividad hacia alcohol insaturado, que sigue manteniéndose en niveles del 86-88 %. Los mejores resultados en la reducción de MPV de crotonaldehído, en fase gaseosa a 200 °C, son los obtenidos sobre el catalizador Gaim300 que muestra tras más de 5 horas de reacción un 21 % de conversión y un 86 % de selectividad a 2-buten-1-ol. Es importante recordar que este catalizador también ha sido el que se ha comportado mejor en los procesos de reducción MPV en fase líquida con un 26 % de conversión y un 86 % de selectividad. Los otros dos catalizadores preparados por impregnación y calcinados a 300 °C le siguen en prestaciones poniéndose de manifiesto que este procedimiento de síntesis conduce a catalizadores más activos y tanto o más selectivos que el procedimiento de co-precipitación.

Catalizador	80 MINUTOS				335 MINUTOS			
	% Conv.	%S _{ENOL}	r _g ($\mu\text{mol}/\text{min g}$)	r _s ($\mu\text{mol}/\text{min m}^2$)	% Conv.	%S _{ENOL}	r _g ($\mu\text{mol}/\text{min g}$)	r _s ($\mu\text{mol}/\text{min m}^2$)
Alco300	16	83	33,99	0,123	0	0	0,00	0,000
Gaco300	6	80	13,19	0,061	0	0	0,00	0,000
Inco300	4	87	8,44	0,032	0	0	0,00	0,000
Alim300	63	88	133,45	0,981	14	88	30,09	0,221
Gaim300	67	87	141,42	0,848	21	86	45,49	0,273
Inim300	42	86	89,53	0,591	9	88	19,10	0,126
ZrO ₂	8	82	16,96	0,066	0	0	0,00	0,000

Tabla 3.- Reducción MPV de crotonaldehído a 200 °C en fase gaseosa sobre los catalizadores calcinados a 300 °C. Conversión molar, selectividad a 2-buten-1-ol y velocidad de reacción media (por gramo y por metro cuadrado de catalizador) a dos tiempos de reacción diferentes.

En relación con las propiedades ácido-básicas superficiales, los catalizadores impregnados y calcinados a 300 °C forman un grupo de sólidos con unas propiedades básicas poco acentuadas (menos de 1 μmol de CO₂ por m², Tabla 1) unidas a una acidez moderada. No obstante, el estudio mediante FT-Raman de piridina quimisorbida sobre estos catalizadores puso de manifiesto que los sólidos impregnados presentan una

componente muy importante de piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis, ausente en los sólidos co-precipitados y en el ZrO₂ de referencia.

Teniendo en cuenta las diferencias existentes en la caracterización, podemos inferir que la presencia de nitratos en el catalizador, puesta de manifiesto mediante las espectroscopias FT-IR, FT-Raman y XPS, podría ser la causante de la mayor actividad de los compuestos impregnados.

En el siguiente capítulo se describe la investigación efectuada como continuación al trabajo realizado sobre estos catalizadores. Los esfuerzos investigadores fueron encaminados a comprobar si la presencia de estos nitratos de Al, Ga o In es la responsable de la acidez de Lewis de los sólidos y de la mayor actividad que muestran estos catalizadores en la reducción MPV de crotonaldehído.

Por otro lado, las investigaciones posteriores, tanto con esta serie de catalizadores como con las siguientes, estuvieron centradas en el estudio de los procesos de desactivación cuyos resultados serán descritos en el capítulo 6.

4 REFERENCIAS.

1. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F. Urbano, *Appl. Catal. A* 249 (2003) 1
2. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* 255 (2003) 301
3. T. Ooi, Y. Itagaki, T. Miura, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 2137
4. T. Ooi, T. Miura, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Edit.* 37 (1998) 2347
5. S. Shylesh, M.P. Kapoor, L. Juneja, P.P. Samuel, C. Srilakshmi, A.P. Singh, *J. Mol. Catal. A* 301 (2009) 118
6. F. Braun, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today* 116 (2006) 206
7. J.R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, J.M. Hidalgo, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1036
8. J. López, J.S. Sánchez-Valente, J.M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.* 208 (2002) 30
9. J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, *J. Catal.* 211 (2002) 540
10. C. Zapolko, Y.C. Liang, W. Nerdal, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 3169
11. E. Gebauer-Henke, J. Grams, E. Szubiakiewicz, J. Farbotko, R. Touroude, J. Rynkowski, *J. Catal.* 250 (2007) 195
12. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid Interf. Sci.* 217 (1999) 186
13. V.N. Zhitomirsky, S.K. Kim, L. Burstein, R.L. Boxman, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6246
14. G.Y. Guo, Y.L. Chen, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4039
15. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218
16. G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, *J. Catal.* 175 (1998) 80
17. J. Ramaswamy, M. Umadevi, R.K. Rajaram, V. Ramakrishnan, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 806
18. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Chem. Soc. Faraday T.* 93 (1997) 1431
19. J.R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, *Curr. Org. Chem.* 11 (2007) 1113
20. G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1639

Capítulo 4

Reducción quimioselectiva de crotonaldehído mediante transferencia de hidrógeno sobre nitratos puros y soportados

Journal of Catalysis 295 (2012) 242–253

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



Journal of Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat



Chemoselective crotonaldehyde hydrogen transfer reduction over pure and supported metal nitrates

Juan F. Miñambres, Alberto Marinas, José M. Marinas, Francisco J. Urbano *

Department of Organic Chemistry, Campus de Excelencia Internacional CeIA3, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building (Annex), E-14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 June 2012
Revised 17 August 2012
Accepted 18 August 2012
Available online 25 September 2012

Keywords:
Meerwein–Ponndorf–Verley reduction
Chemoselective crotonaldehyde reduction
Surface acidity
Deactivation
 α,β -Unsaturated carbonyl compounds

ABSTRACT

A series of catalysts based on calcined aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates was synthesised. Gallium and zirconyl nitrate were also supported (impregnation method) over ZrO_2 and TiO_2 . The whole set of catalysts was characterised and tested for the gas-phase chemoselective reduction of crotonaldehyde by hydrogen transfer from 2-propanol (Meerwein–Ponndorf–Verley process, MPV). Catalyst characterisation revealed that calcined nitrates consisted of metal oxides with residual metal nitrates as evidenced by FT-Raman and XPS measurements. Those systems showed high-strength acid sites (as determined by pyridine TPD). A relationship between high strength Brønsted plus Lewis acidity and the yield to 2-butenol was found for all the systems, calcined zirconyl nitrate being the solid leading to better catalytic results. Pyridine poisoning experiments confirmed the role of the strong acid sites in the MPV reduction of crotonaldehyde. However, all catalysts presented a severe deactivation process that seemed to consist of both irreversible and reversible processes since reactivation cycles only led to a partially recovered catalytic activity. The strong adsorption of polymeric species formed over the strong acid sites accounts for the irreversible deactivation process.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

En el anexo 2 se muestra una copia íntegra del artículo publicado en "Journal of Catalysis"

1 INTRODUCCIÓN

Como se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior, ha quedado constancia de la presencia de nitratos en los sólidos calcinados a 300 °C sintetizados por impregnación. Existen diversos estudios en los que la descomposición del grupo nitrato se fija alrededor de los 160 °C [1]. Ante esta disyuntiva se planteó la posibilidad de estudiar la descomposición térmica de los nitratos, para corroborar que el nitrato soporta procesos de tratamiento térmico agresivos sin descomponerse totalmente. En bibliografía existen algunos ejemplos de la permanencia de nitratos, si bien en estos casos la calcinación se realizó a temperaturas superiores pero en atmósfera reductora [2].

La aparente relación entre la alta reactividad de los catalizadores con restos de nitrato procedente de la sal de impregnación usada como fuente de metal, nos llevó a estudiar la reactividad en la reducción de MPV directamente de los nitratos calcinados.

El uso de nitratos como catalizadores no es atípico ya que existe un amplio número de catalizadores basados en sales de nitratos, usadas tal cual o bien como sustancias impregnadas sobre soportes. De este modo, nitratos de metales alcalinos soportados sobre zirconia hidratada han sido usados para la oxidación de partículas de hollín [3-4]. Por otro lado, nitratos de berilio soportados sobre sílice han sido desarrollados para la acetilación de alcoholes [5].

Dentro de los nitratos, el nitrato de amonio y cerio (“Cerium (IV) ammonium nitrate: CAN”) es un catalizador muy importante para diversos tipos de procesos químicos en síntesis orgánica. Los catalizadores basados en CAN han demostrado ser aplicables en química verde para la formación de enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-heteroátomo en reacciones de oxidación y otros procesos [6-7]. También el nitrato de lantano ha sido propuesto como catalizador en procesos de transesterificación [8].

Las investigaciones descritas en este trabajo están encaminadas a determinar hasta qué punto los grupos nitrato residuales son responsables de las propiedades ácidas de Lewis de los sólidos sintetizados mediante impregnación (capítulo anterior) y si esta componente ácida de Lewis es la responsable de la actividad y selectividad mejoradas que estos catalizadores mostraron en relación a los correspondientes catalizadores sintetizados mediante co-precipitación. Para eliminar el posible efecto del óxido de zirconio usado

como soporte, que se ha mostrado activo en la reacción [9], se han estudiado catalizadores procedentes directamente de la calcinación a 300 °C de los nitratos comerciales de Al, Ga e In, incluyendo, además, el nitrato de zirconilo.

Por otro lado, para diferenciar las actividades catalíticas de Zr y Ga, se ha procedido a incorporar, mediante impregnación, los nitratos de galio y de zirconilo sobre un soporte que no muestre actividad en el proceso, como el óxido de titanio comercial (Degussa, P25).

2 EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

La síntesis de catalizadores en este capítulo, correspondiente a la segunda serie de catalizadores de la tesis, fue la más variada de todas las realizadas. En primer lugar, se volvió a sintetizar óxido de zirconio siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la primera parte de este trabajo, se sintetizó de nuevo el catalizador de la primera serie que obtuvo mejor rendimiento catalítico, es decir, el óxido de zirconio impregnado con nitrato de galio calcinado a 300 °C. El procedimiento seguido fue el mismo descrito en el apartado experimental del capítulo anterior. Los catalizadores, que teóricamente son iguales a los obtenidos en la primera síntesis, se denominarán igual indicando mediante números romanos que se trata de la segunda serie: ZrO₂II y GaImII.

Por otro lado, se obtuvo una serie de catalizadores mediante calcinación directa de los nitratos comerciales de aluminio, galio, indio y zirconilo a 300 °C durante 6 horas la misma rampa de calentamiento (1,5 °C/min) empleada en la síntesis de la primera serie en los catalizadores de óxido de zirconio modificados con nitratos. Los catalizadores obtenidos se denominaron Al(N), Ga(N), In(N) y ZrO(N).

Por último, los catalizadores basados en óxido de titanio se sintetizaron a partir de TiO₂ comercial (Degussa, P25) mediante impregnación hasta humedad incipiente con los nitratos de galio y zirconilo (relación molar Ga/Ti y Zr/Ti= 5 %, respectivamente). La síntesis fue igual a la realizada en el capítulo 3 para obtener los catalizadores impregnados. Los sólidos impregnados se secaron en estufa a 110 °C, se molturaron y calcinaron a 300 °C durante 6 horas (rampa de calentamiento, 1,5 °C/min), dando lugar a los catalizadores denominados Ga(N)/TiO₂ y ZrO(N)/TiO₂.

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de las casas comerciales Merck y Sigma-Aldrich y fueron usados sin purificar.

2.2 Estudio de la descomposición térmica de nitratos

La descomposición térmica de los nitratos se realizó en un tubo en forma de U de 1 cm de diámetro introducido en un horno y acoplado a un espectrómetro de masas VG PROLAB Benchtop QMS (Thermo Scientific) en el que se depositaron 250 mg del nitrato correspondiente. Los sólidos fueron sometidos a una rampa de temperatura de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 520 °C en un flujo de 50 mL/min de argón. En el espectrómetro de masas se monitorizaron las señales m/z 18, 30, 44 y 46 correspondientes a H₂O, NO, CO₂ y NO₂.

Para obtener más información del proceso, también se estudió la estabilidad térmica de los nitratos usando un instrumento de análisis termogravimétrico (descrito en el capítulo 2). En éste, 10 mg de nitrato fueron calentados en un intervalo de temperaturas de 30-500 °C con una rampa de 5 °C/min en atmósfera oxidante (aire sintético). A la salida del flujo de evacuación del instrumento se acopló un espectrómetro de masas (descrito en el capítulo 2), con el que se monitorizaron las masas de los productos de descomposición del nitrato.

2.3 Caracterización de catalizadores

Los sólidos obtenidos en esta serie fueron sometidos a una caracterización idéntica a la realizada en la primera serie. Así, todos los sólidos fueron sometidos a las técnicas descritas en el capítulo 2, a saber: ATG-ATD, FT-Raman, FT-IR, XPS, ICP-MS, SEM-EDX, difracción de rayos X, programas de desorción térmica (TPD) y determinación del área superficial (S_{BET}).

Junto con la determinación de la acidez global efectuada mediante TPD de piridina, los catalizadores se sometieron a los estudios adsorción de piridina monitorizada por FT-Raman, para obtener información de los distintos tipos de centros ácidos superficiales existentes en cada uno de los catalizadores sintetizados, siguiendo el mismo procedimiento expuesto en el capítulo anterior.

2.4 Ensayos de adsorción monitorizados mediante FT-Raman

Los ensayos de adsorción de crotonaldehído y 2-buten-1-ol sobre los catalizadores se volvieron a realizar esta vez sobre los catalizadores de esta segunda serie. El estudio de las interacciones nos aportará datos relevantes de la reactividad de los catalizadores, así como información adicional sobre la posible adsorción irreversible de especies relacionadas con la desactivación de los catalizadores.

Los ensayos de adsorción siguieron el procedimiento descrito en la sección de experimental del capítulo 3. A diferencia de lo llevado a cabo en la primera serie, en la cual sólo se estudiaron los sólidos más interesantes desde el punto de vista de la reactividad, en este caso todos los catalizadores se sometieron a los ensayos de adsorción con crotonaldehído.

Sin embargo, los ensayos de saturación con 2-buten-1-ol sólo se realizaron sobre los nitratos calcinados y sobre el óxido de zirconio de referencia en esta serie (ZrO_2 II).

2.5 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley

Los resultados obtenidos en la primera serie de catalizadores nos hicieron focalizar la investigación en el sistema de reacción que ofreció mejores resultados, más comodidades prácticas, y que presenta mejores características para poder ser usado a mayor escala.

Por lo tanto, el proceso de reducción de MPV de crotonaldehído se realizó en fase gaseosa a 200 °C, mediante la evaporación de una disolución de crotonaldehído 0,5 M en propan-2-ol a 130 °C. La disolución evaporada es inyectada a razón de 1 g/L en un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, siguiendo la reacción modelo optimizada en el capítulo anterior y descrita en el capítulo 2.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Composición química: SEM-EDX, ICP y XPS

Los resultados obtenidos en relación a la composición química de los catalizadores calcinados se detallan en la Tabla 1. El análisis másico realizado mediante ICP-MS indica que la relación atómica Ga/Zr en el catalizador GaimII es del 8,6 %, ligeramente inferior al 10 % teórico. Por otro lado, en los catalizadores soportados sobre óxido de titanio que fueron preparados para obtener una relación atómica M/Ti del 5 %, se obtuvo un valor ligeramente superior al teórico (Zr/Ti= 5,6 %; Ga/Ti= 5,9 %).

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	T ^a _{glow}	φ _{poro} (BJH)	Composición química			Acidez superficial		Basicidad superficial	
				EDX % molar	ICP % molar	XPS % molar	μ mol Py/g	μ mol Py/m ²	μ mol CO ₂ /g	μ mol CO ₂ /m ²
Al(N)	123	-	62	-	-	-	14,52	0,12	5,86	0,05
Ga(N)	109	-	59	-	-	-	8,73	0,08	4,00	0,04
In(N)	6	-	223	-	-	-	1,64	0,28	9,26	1,61
ZrO(N)	139	460	31	-	-	-	11,30	0,08	18,75	0,13
ZrO ₂ II	146	418	21	-	-	-	7,15	0,05	57,72	0,40
GaimII	141	395	20	8,10	8,62	10,90	8,07	0,06	10,39	0,07
TiO ₂	58	-	89	-	-	-	2,95	0,05	5,08	0,09
ZrO(N)/TiO ₂	67	-	111	4,86	5,61	2,21	3,75	0,06	5,03	0,09
Ga(N)/TiO ₂	58	-	123	3,92	5,85	15,45	2,73	0,05	8,12	0,12

Tabla 1.- Composición química (relación molar metal impregnado/metal soporte) y propiedades texturales, estructurales y químico-superficiales más relevantes de los catalizadores de la segunda serie.

La composición química de los catalizadores, obtenida mediante SEM-EDX conduce a valores similares aunque ligeramente inferiores a los valores másicos obtenido por ICP-MS. El análisis SEM-EDX de los nitratos metálicos calcinados a 300 °C muestra la presencia en todos ellos de nitrógeno, lo que confirma la permanencia de residuos del ion nitrato tras la calcinación. De nuevo, al igual que en la primera serie, los datos de XPS difieren respecto a las otras dos técnicas cuantitativas. La relación “metal impregnado/metal soporte” obtenido en XPS para GaimII es del orden de la obtenida en las otras técnicas, no ocurriendo lo mismo para los sólidos basados en óxidos de titanio. La menor sensibilidad de XPS hace que en cuestiones de relaciones entre especies minoritarias se obtengan datos poco precisos que no son representativos de la realidad de la superficie del sólido, como ya ocurrió en el capítulo 3.

En términos generales según los datos de SEM-EDX el In(N) es el sólido que presenta un mayor porcentaje atómico de nitrógeno (10 %) seguido del Al(N), Ga(N) y ZrO(N) que

presentan unos valores similares (6, 5 y 4 %, respectivamente). Por otro lado, el oxígeno es el elemento más abundante en todos los sólidos, variando entre el 58 % del Ga(N) y el 71 % de Al(N) e In(N), lo que en parte apoya el hecho de que, tras de la calcinación, los sólidos son mayoritariamente óxidos con grupos nitrato residuales.

3.1.2 Caracterización textural y estructural

3.1.2.1 Análisis térmico de los sólidos: ATG-ATD

Se obtuvieron los perfiles ATG-ATD de los geles secos de los catalizadores: ZrO₂II, GaimII, Ga(N)/TiO₂ y ZrO(N)/TiO₂. Los análisis se realizaron sobre los geles obtenidos tras la filtración y su secado, en su etapa previa al proceso de calcinación. Los sistemas basados en óxido de zirconio presentaron, como dato más característico, el pico exotérmico (glow exotherm) en torno a los 400-460 °C que refleja la cristalización del sólido amorfo [10]. En la Tabla 1 se muestra la temperatura a la que aparece cada uno de los óxidos de zirconio. El pico exotérmico que aparece es de poca intensidad y ancho. Como ya se comentó en el capítulo anterior, un mayor grado de cristalinidad previo conduce a una menor intensidad del pico “glow exotherm”, por lo que podemos inferir un grado de ordenamiento mayor en estos sólidos que el obtenido en sus respectivos homólogos de la primera serie. El pico exotérmico también se vislumbra en el perfil ATG/ATD del ZrO(N), que detallaremos más adelante, lo que evidencia que gran parte del nitrato de zirconilo pasa a ser óxido de zirconio durante el proceso de calcinación.

Por otro lado, el estudio de la descomposición de nitratos que será desarrollado en un apartado posterior aportará información sobre el comportamiento térmico de cada uno de los nitratos a nivel particular y las características de la descomposición a nivel global.

3.1.2.2 Superficie BET

La Tabla 1 muestra las áreas específicas de todos los catalizadores preparados en este trabajo. Los sólidos empleados presentaron áreas superficiales que van desde los 6 m²/g del In(N) a los 146 m²/g del ZrO₂II. El catalizador GaimII sintetizado a partir del ZrO₂II presenta una superficie BET de 141 m²/g similar a la del soporte, lo que indica que la incorporación del galio no modifica apreciablemente el sistema poroso del óxido de zirconio. Encontramos en este punto divergencias entre las características del óxido de zirconio sintetizado en la primera serie y el obtenido en esta (256 y 146 m²/g para ZrO₂ y

ZrO₂II, respectivamente), observándose una menor superficie probablemente asociada a un mayor ordenamiento, lo que además concuerda con la forma del “Glow exotherm”. Estos resultados divergen de los obtenidos en la primera a pesar de haber seguido el mismo procedimiento en ambos.

Los nitratos metálicos calcinados a 300 °C presentan un área superficial bastante desigual. Así, mientras los nitratos calcinados de aluminio, de galio o de zirconilo presentan áreas BET del mismo orden de magnitud (123, 109 y 139 m²/g, respectivamente), el nitrato de indio presenta una superficie específica muy inferior a las de los anteriores (solo 6 m²/g). Por otro lado, los catalizadores preparados sobre óxido de titanio comercial (Degussa, P25, S_{BET} 58 m²/g) tienen áreas superficiales similares a las de éste (58 y 67 m²/g para ZrO(N)/TiO₂ y Ga(N)/TiO₂, respectivamente) lo que de nuevo indica que la incorporación de los metales, en este caso, no modifica sustancialmente la estructura porosa del soporte.

3.1.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura final de los sólidos calcinados fue analizada mediante difracción de rayos X, algunos de los cuales se muestran en la Figura 1. Los resultados obtenidos indican que el ZrO₂II de partida (usado para sintetizar GaimII) ha cristalizado parcialmente en la variedad monoclinica (difracciones a 2θ= 24, 28, 34 y 49) [11], probabilidad que se especuló evaluando los resultados de ATG-ATD, y que explica la baja superficie BET de los óxidos de zirconio de esta serie, en comparación con la serie anterior.

Las especies relacionadas con galio (óxido o nitrato) en el sólido GaimII no son visibles mediante esta técnica. Por lo que respecta al TiO₂ comercial y a los catalizadores preparados mediante impregnación de éste, en todos se observan las fases cristalinas anatasa (80 %) y rutilo (20 %) (difractogramas no mostrados). Al igual que en el caso anterior, no se observan especies relacionadas con el galio o zirconio, ya sean óxidos o nitratos. En cuanto a los sólidos obtenidos mediante calcinación a 300 °C de los correspondientes nitratos, el difractograma de rayos X correspondiente al sólido Al(N) muestra una estructura amorfa, sin difracciones asociadas a óxidos o nitratos cristalinos, mientras que el patrón obtenido para Ga(N) se corresponde a una estructura incipientemente cristalina. Así, el Ga(N) presenta un difractograma asociado a γ-Ga₂O₃ [12]. Sin embargo, el ZrO(N) evidencia un incipiente proceso de cristalización en forma

de óxido de zirconio, aunque menos evidente que los óxidos de zirconio comentados anteriormente, y que se asemeja al obtenido en todos los sólidos de la primera serie. Finalmente, el In(N) muestra un patrón indicativo de una elevada cristalinidad, que muestra los picos de los planos 211, 222, 400, 440 y 622, correspondientes a la fase cúbica del óxido de indio (III) [13]. El alto grado de cristalización del In(N) es coherente con la baja área superficial obtenida para este sólido ($6 \text{ m}^2/\text{g}$, Tabla 1).

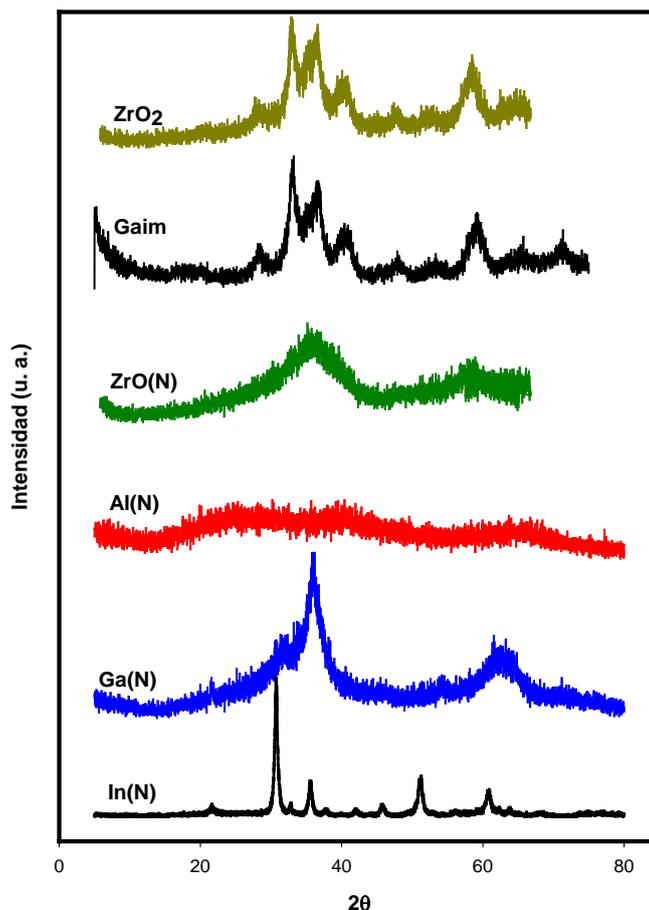


Figura 1.- Difractogramas de rayos X correspondientes a los nitratos y óxidos de zirconio sintetizados en la segunda serie de catalizadores.

3.1.2.4 FT-Raman y FT-IR

A diferencia de la difracción de rayos X, los resultados obtenidos mediante espectroscopia FT-Raman muestran en todos los nitratos calcinados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ un pico característico del grupo nitrato (*symmetric stretching*, ν_1) a 1050 cm^{-1} (Figura 2) [9], lo que está de acuerdo con la presencia de nitrógeno en el análisis superficial realizado mediante SEM-EDX y XPS. Los dos catalizadores sintetizados a partir de óxido de

zirconio muestran unos espectros FT-Raman (no mostrados) con picos definidos (477, 381, 337 y 192 cm^{-1}) asociados a la variedad monoclinica del óxido de zirconio [11], en concordancia con los resultados proporcionados por XRD, los que vuelven a dar constancia de la diferencia de ordenamiento atómico entre el óxido de zirconio de la primera serie y el sintetizado en esta parte de la tesis. El espectro correspondiente al GaimII muestra, además, el pico del ion nitrato (1050 cm^{-1}) indicativo de la presencia de este grupo en el catalizador final. Finalmente, de la misma forma que en difracción de rayos X, los catalizadores basados en óxido de titanio, ZrO(N)/TiO₂ y Ga(N)/TiO₂, muestran los mismos espectros FT-Raman que el óxido de titanio comercial (P25 Degussa) consistentes en una mezcla de anatasa y rutilo (80:20), mostrando como única peculiaridad la presencia de un pequeño pico a 1050 cm^{-1} correspondiente, como ya sabemos, al grupo nitrato, algo más intenso en el ZrO(N)/TiO₂ que en el correspondiente Ga(N)/TiO₂.

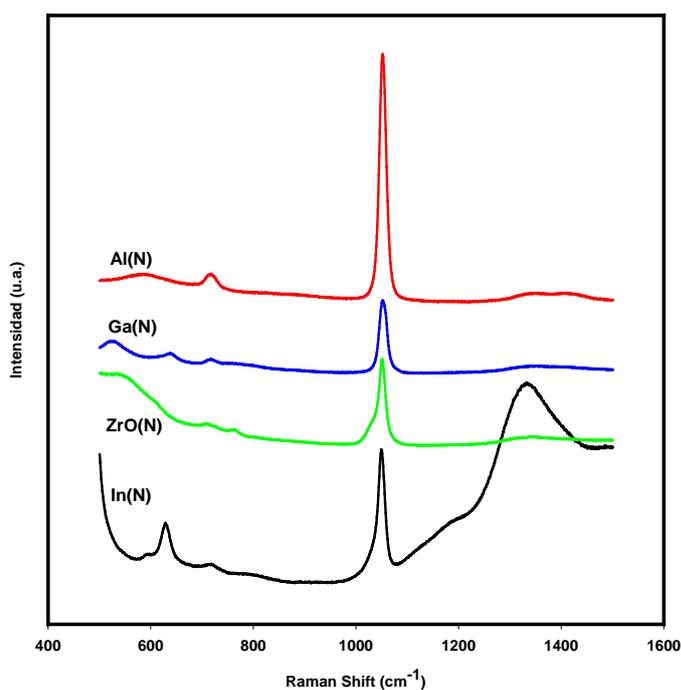


Figura 2.- Espectros FT-Raman de los nitratos calcinados a 300 °C.

Por otro lado, los resultados proporcionados por la espectroscopia DRIFT confirman la presencia de nitratos residuales en los catalizadores preparados a partir de nitratos metálicos (no mostrados).

3.1.2.5 XPS

A diferencia del estudio XPS de la primera serie, en este caso se realizó un estudio XPS más profundo con el fin de obtener más información relativa al nitrógeno. En el capítulo anterior sólo se obtuvo información de carácter cualitativo y semi-cuantitativo, sin tener en cuenta valoraciones de la energía de ligadura ni de la forma de la señal. En el actual capítulo se ha profundizado más, a fin de obtener la máxima información de los grupos nitratos, eje central de esta parte del estudio.

3.1.2.5.1 Nitratos calcinados de Al, Ga, In y ZrO

Todos los nitratos metálicos calcinados a 300 °C muestran claramente las señales correspondientes al metal (Al, Ga, In o Zr), nitrógeno, oxígeno y carbono, éste último procedente de la adsorción de CO₂ y/o especies carbonáceas en la superficie del catalizador (“*adventitious carbon*”). La señal en XPS debida al nitrógeno procede del nitrato precursor que no se ha descompuesto completamente tras el proceso de calcinación, Figura 3. Teniendo en cuenta que los nitratos han sido calcinados a 300 °C en aire durante 6 horas, es evidente que este tratamiento térmico no es suficiente para descomponer completamente el nitrato precursor, tal y como se ha mostrado anteriormente en los espectros FT-Raman. La señal correspondiente al N 1s es asimétrica en todos los sólidos lo que demuestra la presencia de al menos dos especies de nitrógeno diferentes, una de ellas mayoritaria. Si bien, en el caso concreto de In(N) la segunda especie es prácticamente despreciable.

A su vez podemos diferenciar claramente dos comportamientos en el nitrógeno dentro de los cuatro nitratos calcinados. Por un lado, las señales correspondientes a Al(N) y ZrO(N) aparecen a mucha mayor energía de enlace (403-407 eV) que los otros dos nitratos, cuyas señales aparecen por debajo de los 400 eV. Los nitratos de cationes metálicos con una electronegatividad similar a la del aluminio generan señales en torno a los 406-408 eV [14], por lo que, tanto en Al(N) como en ZrO(N) la sal originaría se encuentra como tal en la superficie, observándose además una señal no identificada sobre los 403 eV. Por lo que respecta a los restantes nitratos, las señales XPS aparecen a energías muy bajas, habiéndose encontrado en bibliografía el nitrato de galio a energías similares, sin embargo, en este punto no se puede confirmar su presencia [15].

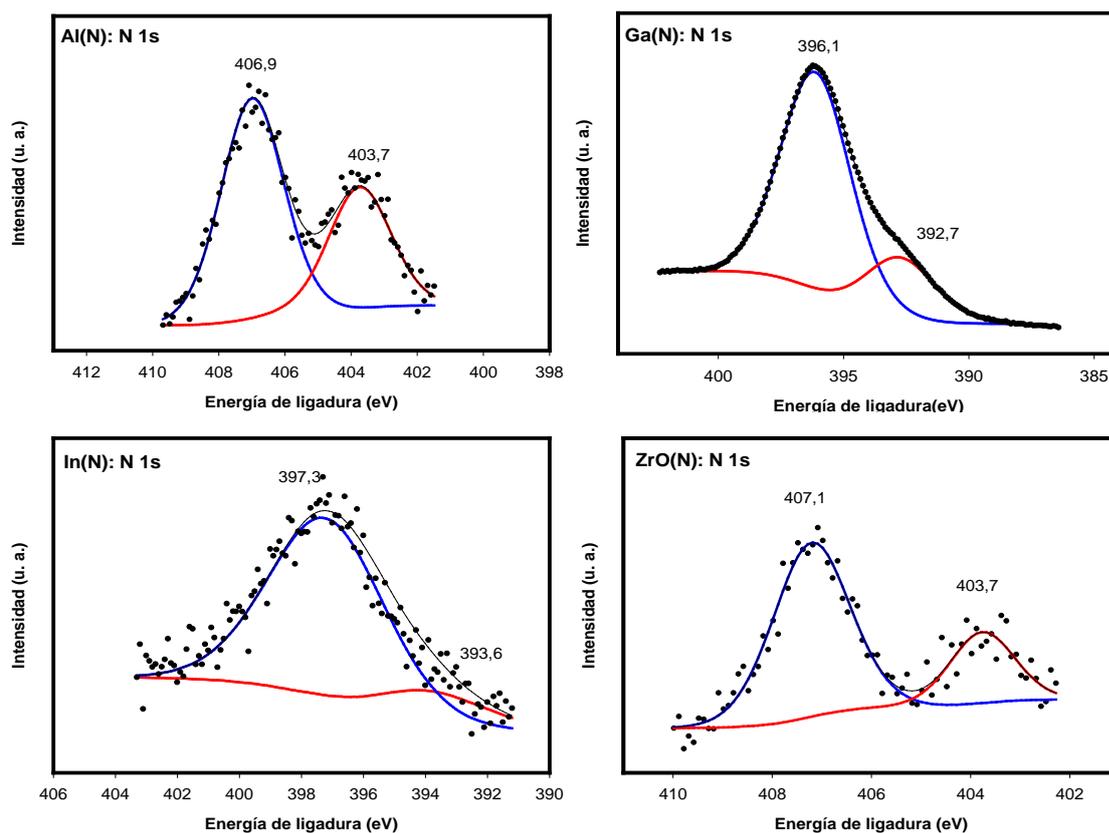


Figura 3.- Espectros XPS correspondientes a las señales N 1s de los nitratos calcinados.

Los espectros XPS del oxígeno correspondientes a la señal 1s no son homogéneos, presentando diferencias entre cada uno de los nitratos (Figura 4). Tan solo Al(N) y Ga(N) presentan una señal similar, que es deconvolucionada en dos picos claros debidos a las dos especies de oxígeno presentes: óxido metálico y oxígeno presumiblemente enlazado a nitrógeno. El In(N) presenta una señal formada por tres picos que se corresponden con las señales correspondientes a su fase cristalina a 530,0 y 532,7 eV [16] y una tercera componente más difícil de interpretar. Por último, la señal del oxígeno en ZrO(N) presenta un perfil muy similar al de los óxidos de zirconio, lo cual vuelve a mostrar que el $ZrO(NO_3)_2$ al calcinarse se convierte en gran parte en óxido de zirconio. La señal generada por el Zr constata esto, ya que genera un doblete spin-orbital 2p a los valores asignados en la literatura al óxido de zirconio [17], y muy parecidos a los obtenidos tanto para ZrO_2 II como para GaimII. Además, salvo el nitrógeno las señales del resto de elementos también son similares a las de estos dos catalizadores, y a los perfiles obtenidos en los catalizadores de la primera serie basados todos ellos en óxido de zirconio.

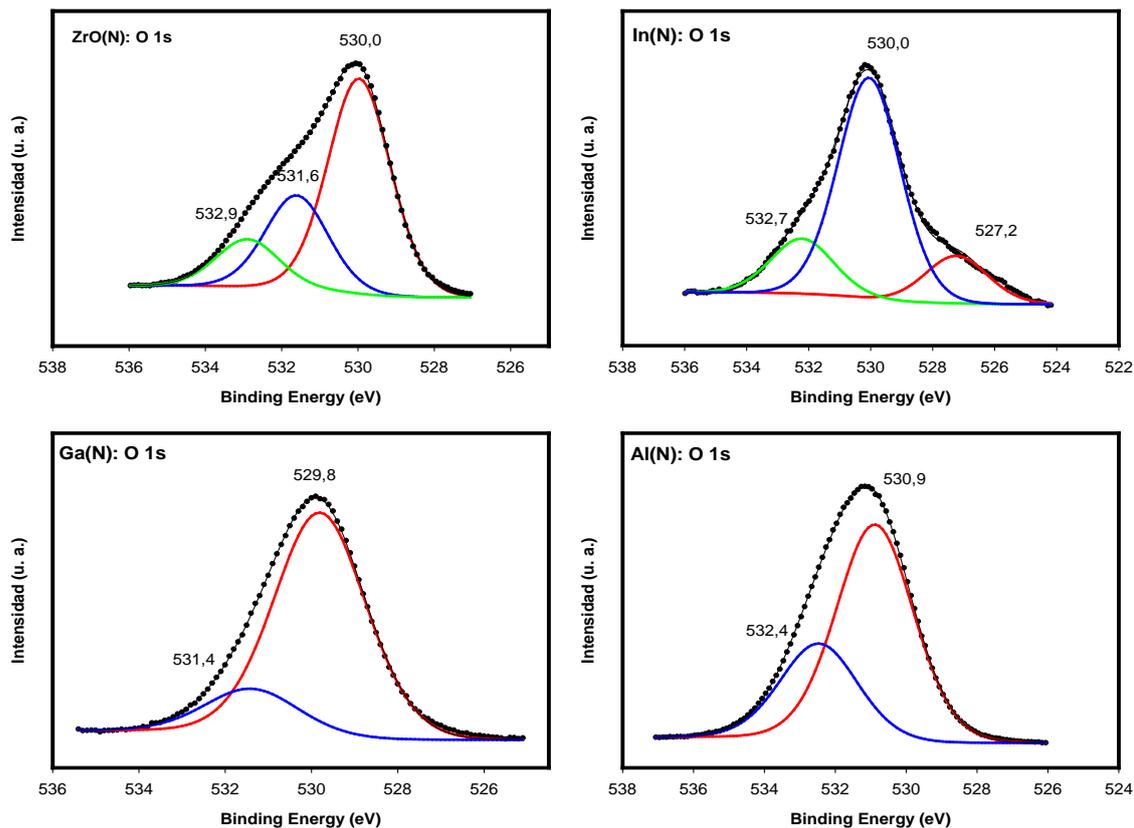


Figura 4.- Espectros XPS de los orbitales 1s del oxígeno correspondientes a los nitratos calcinados.

Los perfiles XPS del aluminio, galio e indio presentan energías de enlace indicativas de metales en estado de oxidación +3, que corresponden a los óxidos de aluminio, galio e indio. El espectro del aluminio presenta un valor de energías de enlace de 74,0 eV el cual coincide con la mayoría de los valores en bibliografía para el óxido de aluminio (algunos le asignan valores de 75 eV) por lo que todo parece indicar que es ésta la forma en la que se encuentra la mayor parte del aluminio superficial [18]. Del mismo modo, la señal del Ga 2p_{3/2} aparece a 1116,7 eV correspondiente sin margen a error al Ga₂O₃ [19].

Finalmente, el indio presenta también una clara señal correspondiente al orbital 3d_{5/2} a 444,3 eV, valor del In₂O₃ en bibliografía [20]. Las interacciones metal-nitrógeno de existir no son apreciables con esta técnica.

3.1.2.5.2 Óxidos de zirconio y de titanio impregnados

Los perfiles XPS de los catalizadores consistentes en óxido de zirconio o de titanio impregnados presentan, además de las bandas correspondientes a dichos óxidos (oxígeno, y zirconio o titanio), las correspondientes al metal y nitrógeno provenientes del nitrato

empleado en la impregnación así como las del carbono adsorbido desde la atmósfera el cual es tomado como referencia. Los espectros correspondientes a los sólidos GaimII, Ga(N)/TiO₂ y ZrO(N)/TiO₂ muestran, asimismo, la señal correspondiente a la línea N1s lo que indica que el nitrato metálico impregnado en los soportes de ZrO₂ y TiO₂ no se ha descompuesto completamente tras la calcinación a 300 °C, de forma similar a lo descrito anteriormente en los nitratos puros calcinados.

El zirconio se observa en XPS sobre los 181 eV como un doblete debido a los orbitales d; 3d_{5/2} y 3d_{3/2} separados entre sí por 2,4 eV (valor experimental 2,35 eV), y con una relación de intensidades de 1,5. De acuerdo con la forma de los picos y las energías de enlace del doblete correspondiente al Zr 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, el zirconio se encuentra completamente oxidado en la superficie de los sólidos ZrO(N), ZrO₂II y GaimII, presentando un perfil típico de óxido de zirconio [17]. Pese a la diferencia en la estructura cristalina corroborada ya por diversas técnicas, las diferencias en XPS no se aprecian, obteniéndose prácticamente los mismos valores de energías de enlace para el óxido de zirconio amorfo de la primera serie y del ZrO(N) y el óxido de zirconio más cristalino obtenido en la segunda síntesis.

En la Figura 5 se muestra el perfil correspondiente al Zr 3d del ZrO₂II. Sin embargo, en el sólido ZrO(N)/TiO₂, además del doblete asignado anteriormente al ZrO₂, se observa con claridad otro doblete a mayores energías de enlace: 183,5 y 185,9 eV (Figura 5) [21]. Esta señal sugiere la existencia de iones Zr⁴⁺ rodeados de átomos de oxígeno enlazado a su vez a titanio (enlaces Zr-O-Ti) como se describe en la bibliografía [21].

Por lo que respecta a los perfiles correspondientes al Ti 2p mostrados en la Figura 5, estos se muestran como dobletes correspondientes a 2p_{3/2} y 2p_{1/2} con una diferencia de energía de 5,7 eV. La componente individual 2p_{3/2} del perfil, con unos valores de energías de enlace aproximadas de 456,4; 457,6; 458,5 eV, son atribuidos a Ti²⁺ (TiO), Ti³⁺ (Ti₂O₃) and Ti⁴⁺ (TiO₂), respectivamente [22-23].

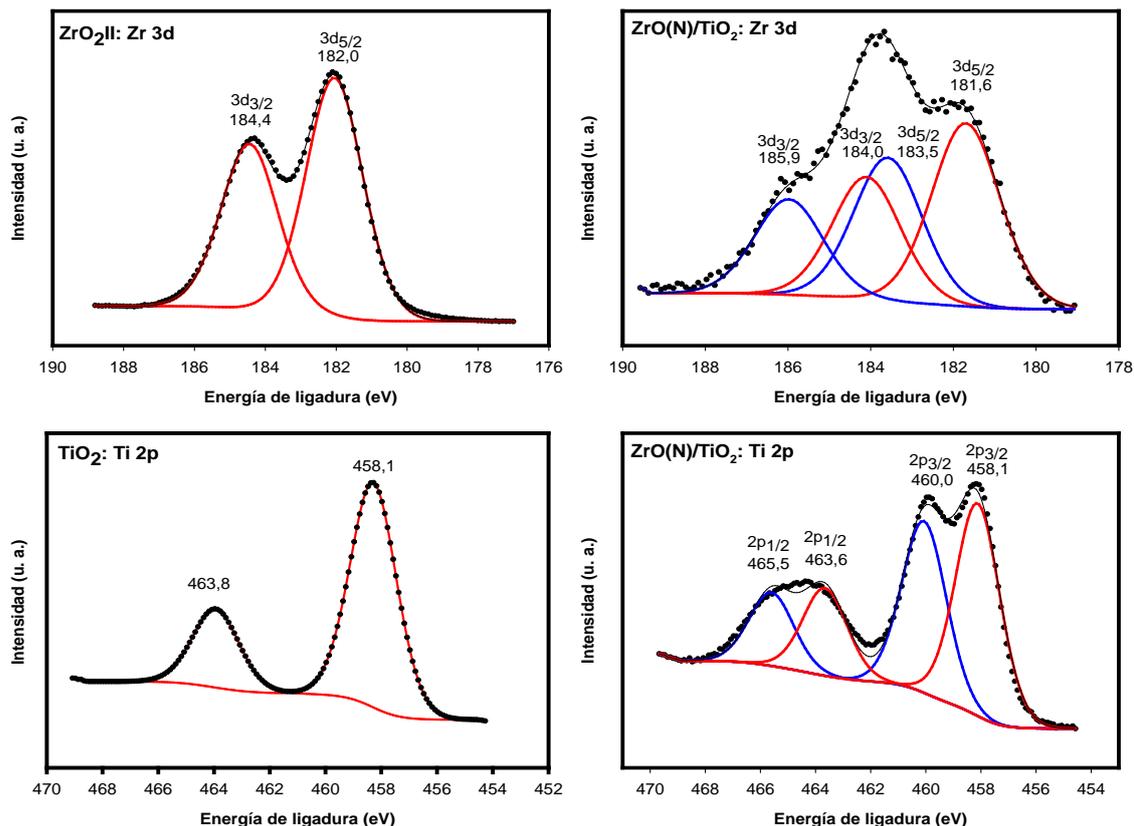


Figura 5.- Espectros XPS de titanio y zirconio en ZrO(N)/TiO₂, TiO₂ y ZrO₂II.

Los análisis XPS de los perfiles tanto de TiO₂ como de Ga(N)/TiO₂ evidencian que los picos debidos a la fase TiO₂ son casi siempre los predominantes, es decir los correspondientes a Ti⁺⁴, con una energía de enlace: 458,8 y 464,3 eV. Sin embargo, al igual que en los espectros del zirconio, en ZrO(N)/TiO₂ aparecen dos señales de titanio diferentes cada una formada por un doblete (2p_{3/2} y 2p_{5/2}). La primera de ellas corresponde al ión Ti⁺⁴ y la segunda, desplazada a mayores energías de enlace aparece a 460,0 y 465,5 eV.

Los dobletes que presentan tanto las señales de titanio como de zirconio en ZrO(N)/TiO₂ aparecen desplazados +2,0 eV respecto a la señal del óxido de titanio de referencia (P25 Degussa) y del ZrO₂II por lo que podemos decir que se trata de especies con un entorno muy electroattractor (muy oxidadas). La señal del oxígeno correspondiente a este sólido presenta una clara señal a 529,0 eV, que no aparece en el resto de catalizadores de la serie.

3.1.3 Propiedades superficiales acido-básicas

Las propiedades acido-básicas superficiales de los catalizadores sintetizados se han estudiado mediante desorción térmica programada de moléculas sonda preadsorbidas, empleando piridina para la determinación de la acidez y CO₂ para la basicidad (Tabla 1). Por otro lado, la discriminación entre la acidez de Brønsted y Lewis se ha realizado mediante quimisorción de piridina monitorizada por espectroscopia FT-Raman al igual que en el capítulo anterior.

3.1.3.1 Acidez

En la Tabla 1 (pg 114) se muestran los resultados de piridina desorbida por gramo de catalizador y por unidad de superficie, procedentes de la integración de los perfiles TPD de piridina (Figura 6).

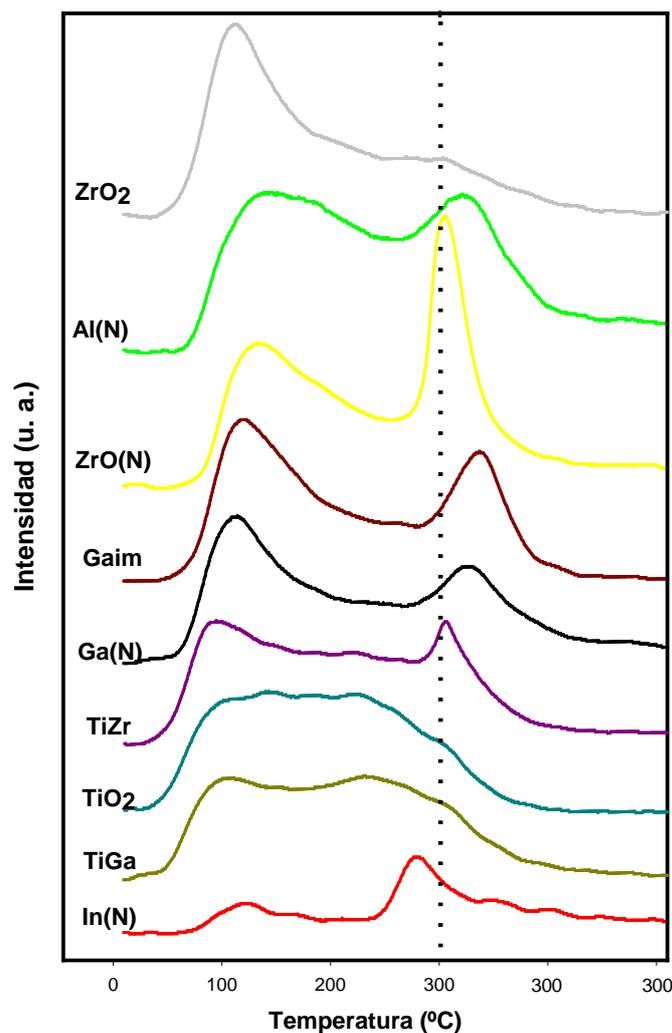


Figura 6.- Perfiles TPD-PY correspondientes a los catalizadores de la 2ª serie.

La mayoría de los catalizadores muestran más o menos desarrollados dos picos de desorción de piridina en el perfil TPD, uno ancho a baja temperatura (100-170°C) y otro, más agudo, a temperaturas cercanas a los 300 °C que es especialmente evidente para los catalizadores que contienen nitratos metálicos en su composición.

Por lo que respecta a las tendencias observadas, los catalizadores obtenidos por calcinación de los nitratos metálicos puros conducen a una mayor acidez que el resto de catalizadores, con la excepción del In(N) que es el sólido con una menor acidez por gramo de catalizador. No obstante, teniendo en cuenta su reducida área superficial, la acidez por metro cuadrado de este catalizador es la mayor de todos los sólidos. Por otro lado, los catalizadores basados en óxido de zirconio (ZrO_2 II y GaimII) presentan una acidez intermedia, mientras que los sólidos de menor acidez son los basados en TiO_2 . En general, la tendencia en la acidez por metro cuadrado de superficie activa es similar para toda la serie, con la salvedad anteriormente comentada del In(N).

El estudio de la interacción de la piridina con los centros ácidos de los catalizadores se ha llevado a cabo de nuevo mediante espectroscopia FT-Raman (Figura 7). Como ya se ha comentado anteriormente, la deconvolución de la banda $990-1030\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la piridina en sus tres componentes permitió establecer la proporción de cada una de las interacciones piridina-catalizador, a saber: puentes de hidrógeno, centros ácidos de Brønsted y de Lewis [24].

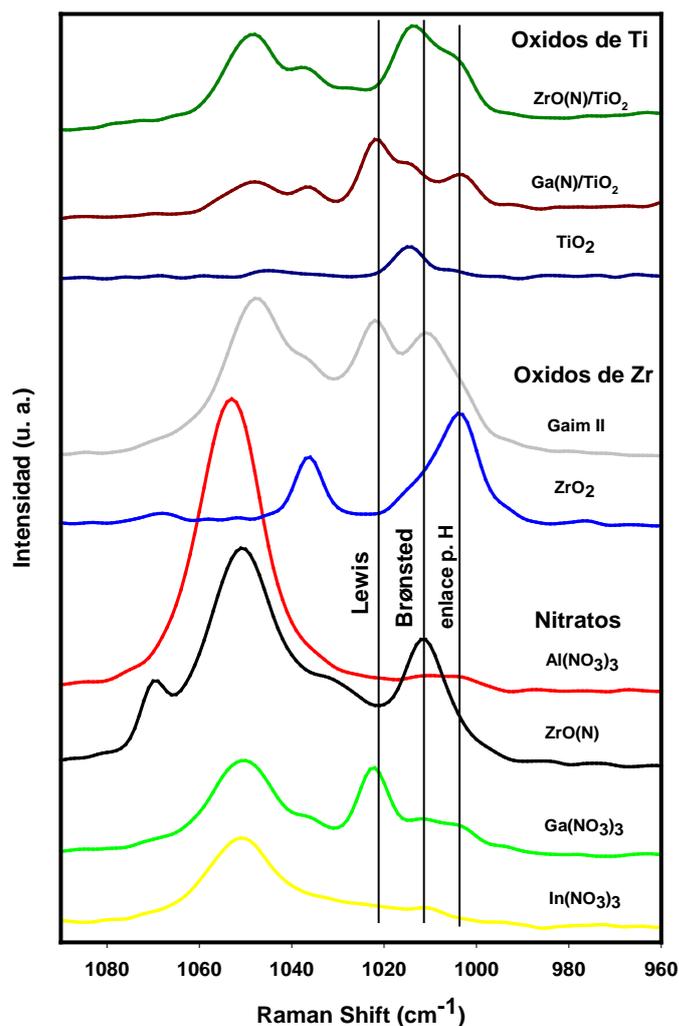


Figura 7.- Espectros FT-Raman de piridina quimisorbida sobre los catalizadores de la 2ª serie.

En la Figura 8 se muestra gráficamente la acidez total de los catalizadores junto con la proporción de cada tipo de interacción piridina-centro ácido superficial: puentes de hidrógeno, Brønsted o Lewis; obtenida de la deconvolución mediante el uso del software PeakFit v 4.11, del respectivo perfil de cada catalizador de la Figura 7.

Una de las observaciones más evidentes es la elevada proporción de centros ácidos de Brønsted de baja fortaleza (puentes de hidrógeno) que presenta el ZrO₂II y que alcanza el 60 % del total de los centros ácidos de este catalizador, valores en concordancia esta vez con los obtenidos en el ZrO₂ de la primera serie. Estos centros se asocian al pico de desorción de piridina a baja temperatura observado en el perfil TPD. La incorporación de nitrato de galio al óxido de zirconio (GaimII), conduce a una drástica reducción de este tipo de centros ácidos débiles y un aumento de la acidez de Brønsted de alta fortaleza (39 %) y, especialmente, de los centros ácidos de Lewis asociados a las especies de galio

formadas (47 %). En este sentido, los demás sólidos que incorporan galio presentan, asimismo, una acidez de Lewis especialmente desarrollada, en particular el Ga(N) cuya acidez de Lewis constituye el 64 % del total, aunque también el Ga(N)/TiO₂ con un 46 %. Por otro lado, el ZrO(N) muestra una elevada acidez de Brønsted (61 %), junto con centros ácidos de Lewis (31 %) y una cantidad muy baja de centros ácidos débiles (8 %). Esto pone de manifiesto diferencias fundamentales entre el ZrO₂II y el ZrO(N), a pesar de que la caracterización estructural previa ha revelado que este último sólido es, básicamente, óxido de zirconio con grupos nitrato residuales. Es la presencia de estos grupos la que modifica la superficie generando nuevos centros ácidos de mayor fortaleza. En este sentido, la distribución relativa de centros ácidos es bastante parecida entre GaimII y ZrO(N).

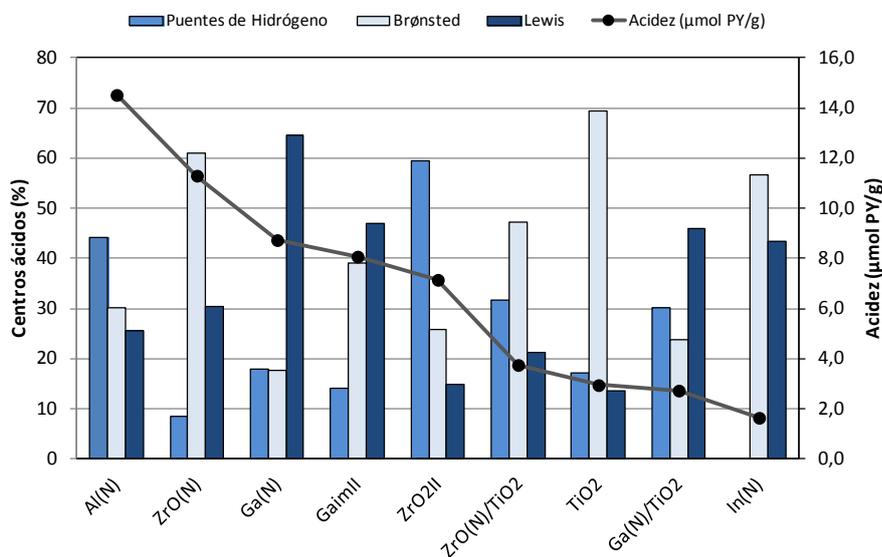


Figura 8.- Distribución relativa de los distintos tipos de centros ácidos comparada con la acidez total expresada por gramo de catalizador obtenida por TPD de piridina.

En una visión global podemos comprobar que son los nitratos de galio los que mayor porcentaje de centros ácidos de Lewis presentan, como hemos comentado anteriormente. Sin embargo, todos los catalizadores sintetizados a partir de nitratos o con algún tipo de nitrato impregnado presenta una importante componente de acidez de Lewis, nunca menor del 20 % a pesar de presentarse de manera residual en la mayoría de ellos. Esta acidez se corresponde con la aparición de los picos sobre 280-300 °C de los perfiles TPD, que como se observa en la Figura 6 es mucho más pronunciada en los catalizadores con alto contenido en nitratos.

3.1.3.2 Basicidad

Las experiencias de desorción térmica programada de CO₂ pre-adsorbido permitieron determinar la basicidad superficial de los catalizadores sintetizados, Figura 9. La integración de los perfiles obtenidos condujo a los resultados de basicidad por gramo y por metro cuadrado de catalizador que se muestran en la Tabla 1. El catalizador que presenta mayor basicidad es el ZrO₂II, el cual presenta una basicidad casi un orden de magnitud superior a la obtenida por los catalizadores menos básicos (en la Figura 9 el perfil esta multiplicado por un factor 0,5). Los catalizadores que le siguen en fortaleza básica son ZrO(N), y en menor grado GaimII. Teniendo en cuenta las diferencias de basicidad entre GaimII y ZrO₂II, todo parece indicar que la incorporación del nitrato de galio en la superficie del óxido de zirconio tiene lugar con la participación de los centros básicos del soporte. Probablemente la impregnación de los cationes metálicos tenga lugar sobre los centros básicos anulándolos, hecho que ya se observó en la primera serie de catalizadores. Resulta interesante recordar que la acidez total del óxido de zirconio no se modifica con la incorporación del nitrato de galio, aunque sí que se altera la distribución del tipo de centros ácidos.

En orden de basicidad decreciente, los siguientes catalizadores son In(N) y Ga(N)/TiO₂, seguidos con una basicidad similar por el resto de los nitratos calcinados y ZrO(N)/TiO₂; ambos con valores similares de $\mu\text{moles adsorbidos por gramo de catalizador}$ (4-9 $\mu\text{mol/g}$).

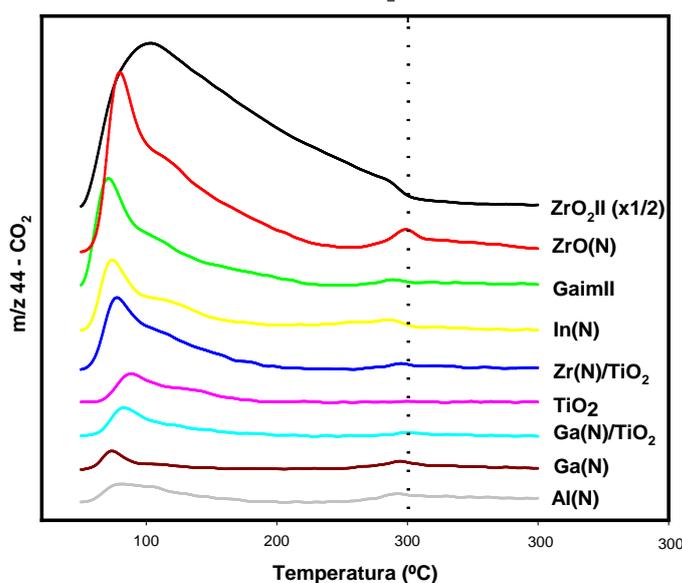


Figura 9.- Perfiles TPD-CO₂ correspondientes a los catalizadores de la segunda serie sintetizada.

En general, la caracterización de las propiedades ácido-básicas superficiales de los catalizadores sintetizados permite su clasificación en familias. Así, en términos de acidez por gramo, los nitratos calcinados son sólidos de elevada acidez relativa (Brønsted y Lewis) y una basicidad media-baja, a excepción del In(N) que muestra una acidez muy baja y una basicidad media-alta. Por otro lado, de acuerdo con el carácter anfótero asociado tradicionalmente al óxido de zirconio, los sólidos ZrO(N), ZrO₂II y GaimII muestran una acidez media-alta unida a una basicidad elevada, con la excepción del GaimII cuya basicidad es algo más reducida, probablemente debido a que la incorporación del nitrato de galio involucra los centros básicos del óxido de zirconio empleado como soporte. Finalmente, los catalizadores basados en TiO₂ puro o como soporte, muestran una acidez reducida y una basicidad media-baja.

La comparación entre las dos series de catalizadores estudiadas hasta ahora muestra una gran diferencia en los catalizadores sintetizados mediante el mismo procedimiento. ZrO₂II presenta casi la mitad de μmoles adsorbidos de CO₂ cuando se expresa en función del peso, sin embargo al expresarla en función de la superficie el valor es similar entre series. Es evidente que en esta segunda síntesis se obtuvo un óxido de zirconio mucho más cristalino, corroborado mediante rayos X, lo que repercute en su área superficial específica y en sus propiedades ácido-básicas superficiales.

3.2 Estudio de la descomposición de nitratos

La descomposición de los nitratos de zirconilo, aluminio, galio e indio, fue estudiada a raíz de observar la aparente persistencia del grupo nitrato tras calcinar óxidos de zirconio impregnados con nitratos metálicos, como ya vimos en el capítulo anterior.

El estudio constó de dos ensayos, en primer lugar; monitorización en flujo de argón de las señales de m/z correspondientes a NO, NO₂, CO₂ y H₂O (Figura 10); y el análisis mediante ATG, en aire sintético acoplado a un espectrómetro de masas (ATG-MS) en el que se monitorizó la señal $m/z = 30$ (Figura 11).

3.2.1 Descomposición de nitratos metálicos en flujo de argón

Los perfiles obtenidos en el primer estudio muestran un comportamiento similar en todos los nitratos (Figura 10). El hecho más remarcable a priori en todos los casos es que las señales correspondientes a NO y NO₂ son diferentes de cero a temperaturas superiores a 300 °C (Figura 10), lo que prueba la existencia de nitrato por encima de esa temperatura. Dado que estos son los productos de la descomposición del ión nitrato (Esquema 1), este ensayo corrobora que la descomposición del nitrato no se completa antes de los 300 °C.

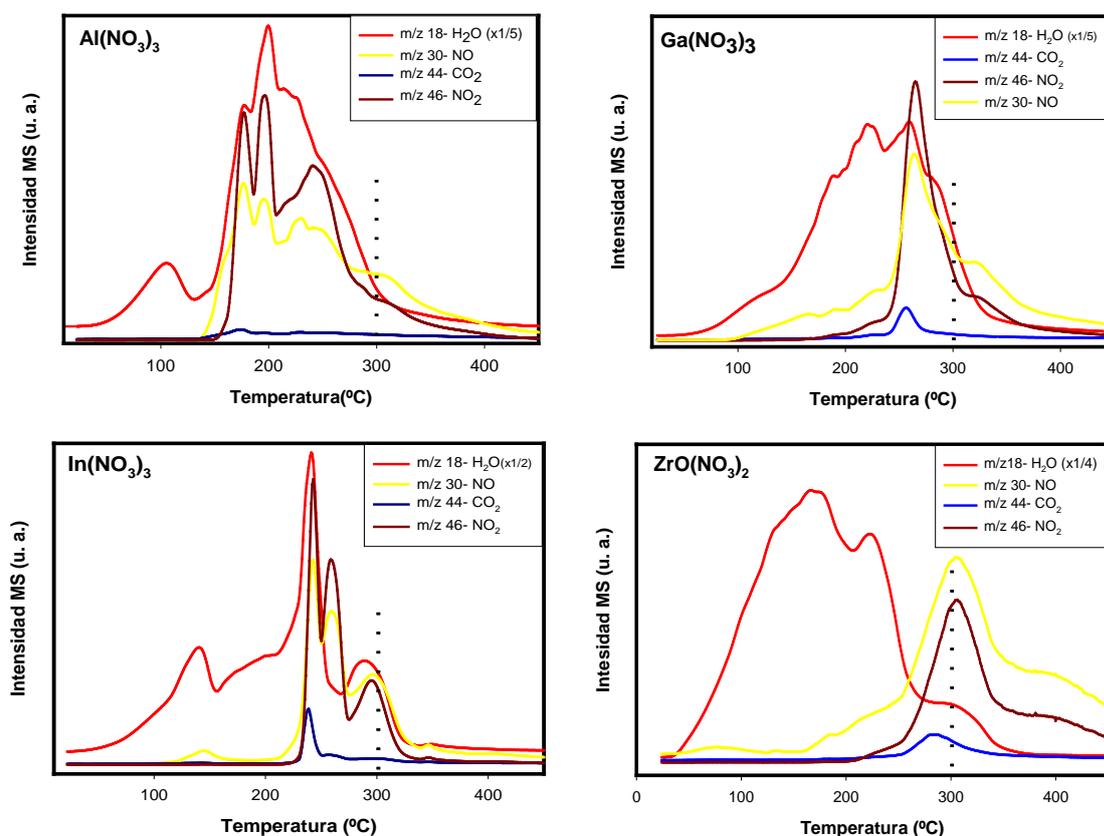
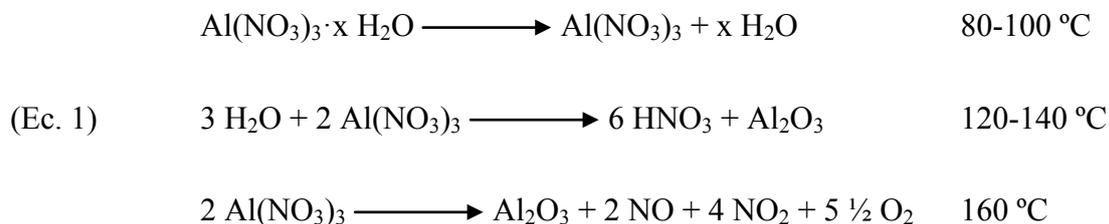


Figura 10.- Perfiles de la monitorización de la relación m/z correspondiente a NO, NO₂, H₂O y CO₂ en la descomposición térmica de los nitratos.

Los nitratos se comercializan como sales altamente hidratadas, por lo que la señal de agua es muy superior a las demás, en la Figura 10 se indica que la señal m/z = 18 se muestra atenuada. La descomposición se inicia, en primer término, con la pérdida de agua, y sólo a temperaturas superiores a 140 °C se desarrollan señales correspondientes a NO y NO₂.

Presumiblemente la descomposición de los nitratos se da a 160 °C mediante las reacciones representadas en la ecuación 1, en la que se muestra el ejemplo concreto del nitrato de aluminio [1,25]:



Los perfiles de NO y NO₂ concuerdan en términos generales con la ecuación 1 aunque en la mayoría de los nitratos la descomposición propiamente dicha del ión nitrato comience claramente antes de los 160 °C (Figura 10). Observando los perfiles se pueden distinguir distintas fases, dos o tres dependiendo del nitrato. En estas fases, las señales varían su intensidad observándose a simple vista picos diferenciados que marcan distintas etapas en la reacción de descomposición. En este sentido, Malecka et al [26] asocia los hidróxidos superficiales a una descomposición inicial en la que se genera agua, y en segundo lugar a la descomposición del nitrato en sí, algo similar a lo descrito en el Ecuación 1. También Aufredic y Louër consideran que en flujo de aire se puede generar en cierto punto la descomposición sólo a óxido nitroso y oxígeno [27]. En nuestro estudio parece que en una etapa inicial se podría producir esta reacción ya que no aparece señal correspondiente a NO₂ hasta temperaturas superiores, por tanto debemos achacar a la alta presencia de agua en el medio la descomposición inicial del nitrato a NO.

3.2.2 Descomposición de nitratos metálicos en ATG-MS

Los análisis termogravimétrico realizados con el acoplamiento de un espectrómetro de masas (ATG-MS) corroboran la existencia de distintas etapas en la descomposición de los nitratos metálicos (Figura 11). Del mismo modo que en el primer ensayo, el número de fases varía de un nitrato a otro, aunque podemos correlacionar cada pico con una semi-reacción o proceso.

En la Figura 11 se pueden observar la existencia de diversos procesos que conllevan la generación de picos endotérmicos en el perfil ATD. En primer lugar, en todos los nitratos salvo en el nitrato de zirconilo aparece sobre los 70-80 °C una señal endotérmica que no lleva asociada una clara pérdida masa por lo que se trata de un transformación de fase,

provocada por una re-estructuración del sólido inicial. La descomposición del nitrato en distintos procesos se hace evidente en todos los perfiles, ya que en todos existen diversos picos endotérmicos asociados a pérdidas de masa (DTG) bien diferenciados, así como en la monitorización de la señal $m/z = 30$

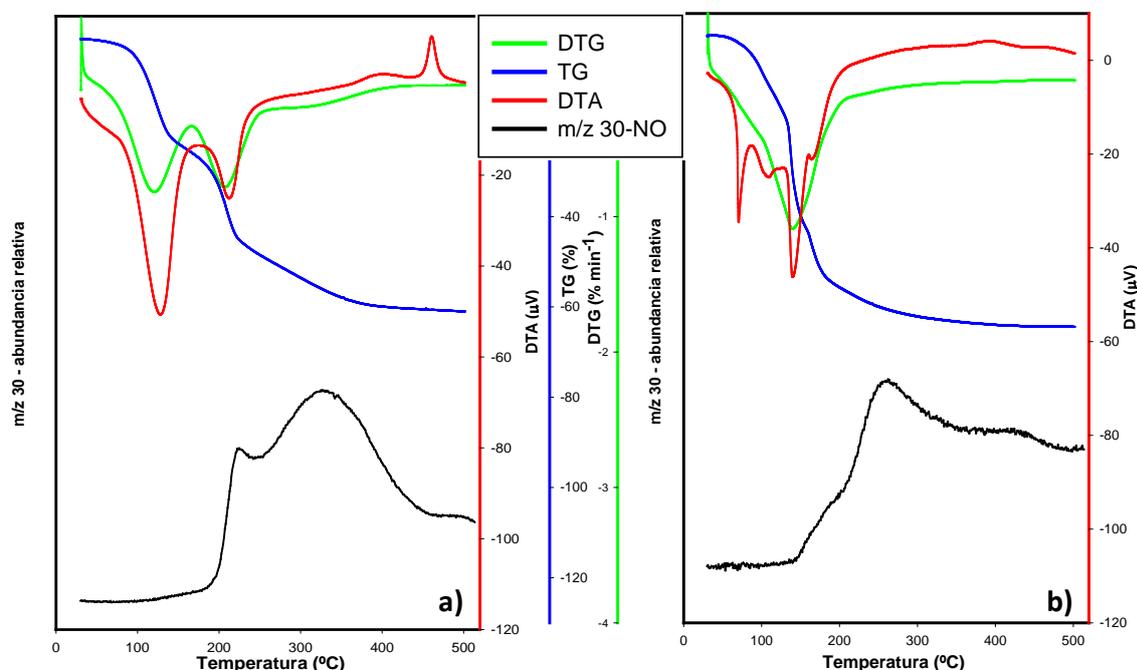


Figura 11.- Representación de los perfiles ATG-ATD junto con las señal $m/z = 30$ tomada simultáneamente a) de $ZrO(NO_3)_2$ y b) $Ga(NO_3)_3$ respectivamente.

La cantidad de sustancia usada en los distintos estudios, 250 mg frente a 10 mg, pudiera ser la causa de la divergencia entre ambos experimentos. En el ensayo en atmósfera inerte la abundante presencia de agua difícil de evacuar del medio de reacción es fundamental para que se produzca la descomposición del nitrato, sin embargo en el ensayo ATG-MS al usarse una pequeña cantidad de muestra, la eliminación del agua y su evacuación es más fácil, pudiendo existir, de este modo, otro tipo de reacciones en la descomposición del nitrato, como indica Auffreric y Louër [27], a pesar de que la reacción en términos generales es durante todo el ensayo la misma.



El ATG-MS correspondiente al $ZrO(NO_3)_2$ muestra una peculiaridad (Figura 11a), sobre los 460 °C aparece un pequeño pico exotérmico. Este pico tampoco lleva asociado pérdida de peso. Es evidente que se trata de nuevo del ya comentado “glow exotherm” del

óxido de zirconio, lo cual vuelve a corroborar una vez más que gran parte del nitrato de zirconilo se transforma en óxido de zirconio.

Por otro lado, los resultados indican que los nitratos sufren una gran pérdida de peso que varía entre el 60 y el 80 % debido al alto grado de hidratación de los compuestos de partida. En función de esta pérdida, y asumiendo que los residuos obtenidos después del ATG son los óxidos puros de cada uno de los metales, se ha estimado el grado de hidratación de cada uno de los nitratos de partida, Tabla 2.

Nitrato	pérdida peso %	Metal %(w/w)	Nitrato %(w/w)	H ₂ O % (w/w)	Hidratación molecular
Al(NO ₃) ₃	80	10	69	21	Al(NO ₃) ₃ ·3,23H ₂ O
Ga(NO ₃) ₃	67	25	65	10	Ga(NO ₃) ₃ ·1,57H ₂ O
In(NO ₃) ₃	62	20	49	20	In(NO ₃) ₃ ·4,24H ₂ O
ZrO(NO ₃) ₂	58	30	40	25	ZrO(NO ₃) ₂ ·4,27H ₂ O

Tabla 2.- Estimación del grado de hidratación de los nitratos comerciales, en función de los datos obtenidos del ATG-MS.

3.3 Estudios de adsorción de reactivos sobre los catalizadores

3.3.1 Ensayos de adsorción con Crotonaldehído

La adsorción de crotonaldehído sobre los catalizadores estudiados evidenció cambios apreciables en los espectros FT-Raman debidos a fuertes interacciones entre el adsorbato y la superficie del catalizador. En la Figura 12 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos tras la saturación con crotonaldehído de los sólidos GaimII y ZrO(N). Durante el proceso de saturación, el hecho más evidente es la pérdida de intensidad de la banda correspondiente al C=O (1680 cm⁻¹ en crotonaldehído líquido) que, en algunos casos, conlleva prácticamente su desaparición como consecuencia de la interacción fuerte del grupo carbonilo con los centros activos de la superficie del catalizador [28-30]. La magnitud del desplazamiento a menores Raman Shift de la frecuencia de la banda correspondiente al grupo carbonilo del crotonaldehído indicaría una interacción moderada a través del oxígeno de dicho grupo con los centros ácidos superficiales, lo que conllevaría una pequeña pérdida del carácter de doble enlace C=O [26]. Por otro lado, aunque la interacción del grupo carbonilo con la superficie del

catalizador pueda darse tanto a través de los centros ácidos de Brønsted como de Lewis [29], es de suponer que esta interacción tenga lugar sobre los centros ácidos de mayor fortaleza que, en nuestros catalizadores son los centros ácidos de Lewis generados tras la incorporación de los correspondientes nitratos. Sin embargo, ZrO_2 II posee una gran cantidad de centros ácidos de Brønsted débiles (que interaccionan con la piridina mediante puentes de hidrógeno), lo que produce una interacción débil con el grupo C=O diferente a la del resto ya que el desplazamiento Raman es menor que los demás (no mostrada) [28]. Por el contrario, la banda correspondiente al C=C (1640 cm^{-1} en el crotonaldehído líquido) no sufre desplazamiento o ensanchamiento alguno lo que indica que en el proceso de adsorción del crotonaldehído no interviene el doble enlace C=C, lo que concuerda con los ensayos de adsorción de 2-buten-1-ol en los que la banda de la insaturación carbono-carbono no se ve afectada.

Tras el periodo de evacuación, quedan especies retenidas en la superficie del catalizador, identificadas por una serie de bandas residuales en la zona de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ que no coinciden con las inicialmente asignadas al C=O ni al C=C del crotonaldehído y que se deberían a productos formados en la superficie del catalizador y que quedan fuertemente retenidos en la superficie. Esta y otras consideraciones se reflejarán en el capítulo 6 centrado en los estudios de desactivación de los catalizadores.

En cuanto al grupo residual nitrato, la interacción con el crotonaldehído se hace evidente. En GaimII se observó cómo la banda a 1050 cm^{-1} pierde intensidad y se ensancha durante la saturación con crotonaldehído, vislumbrándose incluso un posible desdoblamiento de la señal, y cómo en el proceso de limpieza la señal recupera la intensidad y anchura iniciales, al igual que se observó en los ensayos realizados en la primera serie. Los catalizadores basados en óxido de titanio también parecen manifestar este comportamiento, sin embargo en éstos se aprecia muy débilmente. En cambio, los nitratos de aluminio e indio calcinados no presentan ningún tipo de interacción con el crotonaldehído, quedando la señal inalterada durante todo el proceso. Por otro lado, $ZrO(N)$ y $Ga(N)$ sí que presentan interacción con el crotonaldehído, mostrando al igual que en los óxidos impregnados las bandas correspondientes al crotonaldehído durante la saturación y débilmente tras la limpieza.

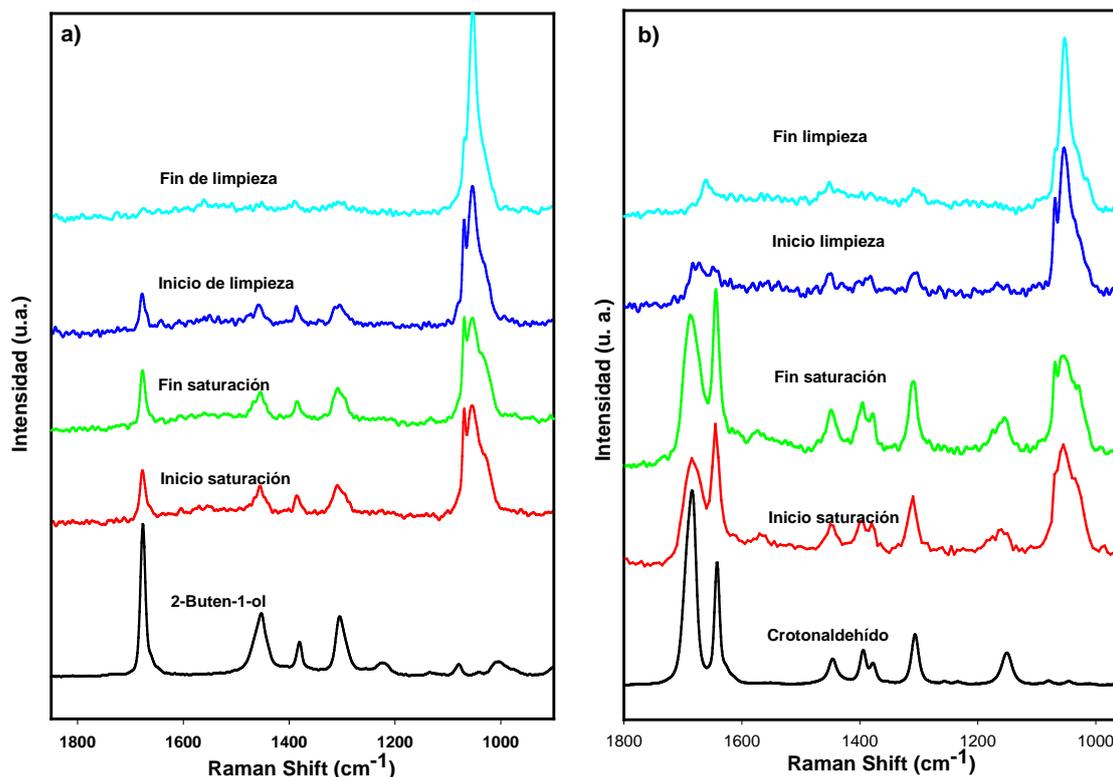


Figura 12.- Espectros FT-Raman de la monitorización de la adsorción a) de 2-buten-1-ol y b) de crotonaldehído sobre ZrO(N).

En función de los resultados en los diferentes nitratos, la adsorción de éstos está más relacionada con la presencia óxidos metálicos (Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂, respectivamente) que con el grupo nitrato en sí. La señal se desdobra en los catalizadores basados en óxido de zirconio que presentan el grupo nitrato residual (GaimII y ZrO(N)), pero no así en Ga(N).

3.3.2 Ensayos de adsorción con 2-buten-1-ol

Los ensayos de adsorción de 2-buten-1-ol reflejaron diferentes resultados. Los perfiles obtenidos fueron similares a los de crotonaldehído; tanto ZrO(N) y Ga(N) como los óxidos de zirconio interaccionan con el 2-buten-1-ol durante la saturación. Las principales bandas del 2-buten-1-ol se distinguen claramente en los espectros de monitorización durante la saturación, y del mismo modo la banda a 1050 cm⁻¹ sufrió un proceso idéntico al anterior: pérdida de intensidad y ensanchamiento. Sin embargo, las bandas correspondientes al 2-buten-1-ol apenas se mantienen una vez iniciada la limpieza. Este hecho apoya la teoría de que la adsorción del crotonaldehído se produce a través del enlace C=O.

Por otro lado, para Al(N) y In(N), al igual que sucedió con los ensayos de adsorción de crotonaldehído, los espectros no presentaron ningún tipo de señal relativa al 2-buten-1-ol, ni ningún tipo de cambio en la banda del nitrato.

3.4 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley

Los catalizadores sintetizados y caracterizados en este estudio se aplicaron al proceso de reducción MPV del crotonaldehído. La reacción se llevó a cabo en fase gaseosa a 200 °C de temperatura. Se obtuvieron perfiles de reacción (Figura 13) para todos los catalizadores a partir de los cuales se extrajeron datos de conversión y selectividad a 2-buten-1-ol para tiempos de reacción de 50, 200 y 300 minutos (Tabla 3). Asimismo, en la Figura 14 se muestra gráficamente los rendimientos a alcohol insaturado obtenidos para los diferentes sólidos.

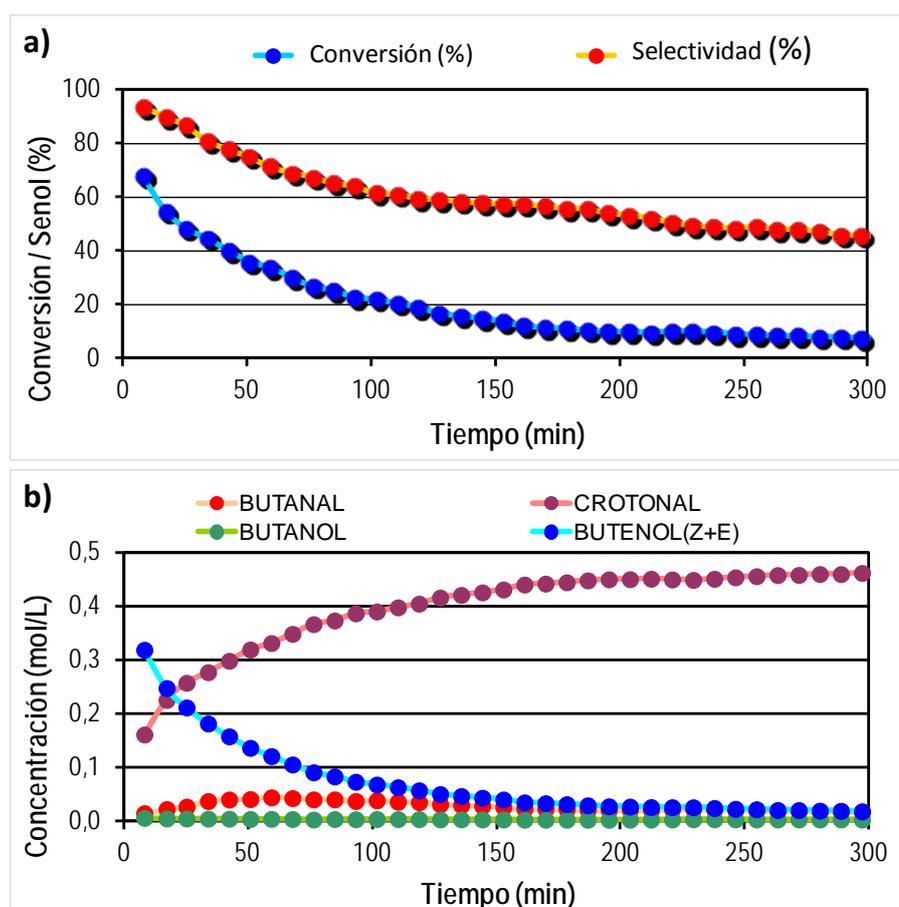


Figura 13.- Perfiles de la reacción MPV a 200 °C con Ga(N) como catalizador: a) conversión-selectividad frente a tiempo, y b) concentración de crotonaldehído y de los principales productos frente al tiempo.

Catalizador	50 min		200 min		300 min	
	% Conv.	%S _{ENOL}	% Conv.	%S _{ENOL}	% Conv.	%S _{ENOL}
ZrO(N)	55	96	27	94	17	91
Al(N)	35	96	10	100	1	100
GaimII	33	96	28	95	18	92
Ga(N)	36	75	10	53	8	46
ZrO ₂ II	23	96	15	94	13	89
ZrO(N)/TiO ₂	10	58	2	58	0	-
Ga(N)/TiO ₂	7	56	2	62	0	-
TiO ₂	3	54	0	-	0	-
In(N)	0	-	0	-	0	-

Tabla 3.- Conversión y selectividad hacia 2-buten-1-ol en la reducción de MPV sobre crotonaldehído a diferentes tiempos de reacción.

Por lo que respecta a los productos de la reacción detectados, para todos los catalizadores el producto principal es el alcohol insaturado (2-buten-1-ol) obtenido como consecuencia de la reducción quimioselectiva del grupo carbonilo en presencia del doble enlace C=C. Por otro lado, también se obtiene, siempre de forma minoritaria, el aldehído saturado (butanal) procedente de la reducción del doble enlace etilénico en presencia del grupo carbonilo. Para todos los casos, el alcohol saturado (butanol) procedente de la reducción de ambas funciones es un producto de reacción muy minoritario que para determinados catalizadores ni siquiera es detectado.

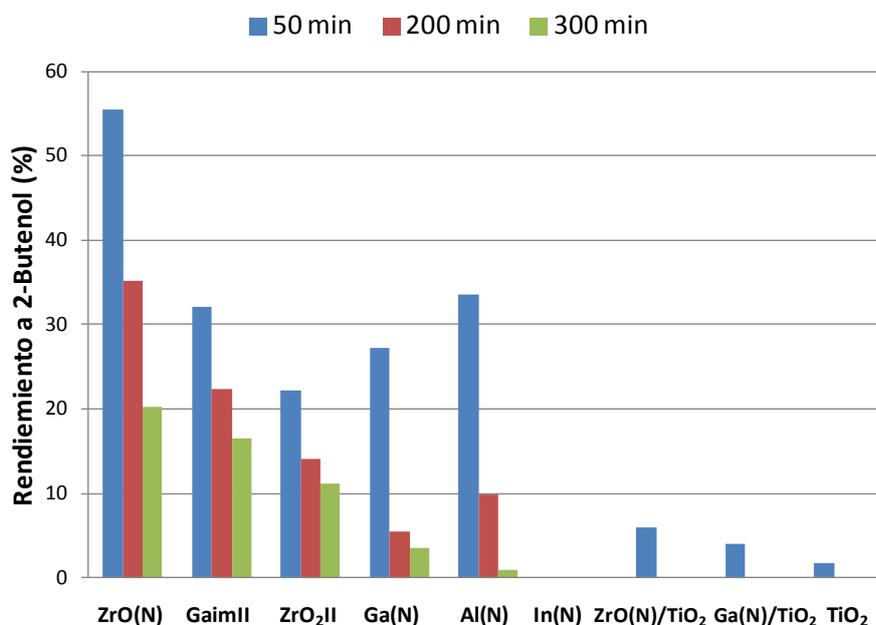


Figura 14.- Rendimientos a 2-buten-1-ol (conversión x selectividad) de los catalizadores de la 2ª serie.

En primer lugar hemos de resaltar que, a excepción del In(N) que se mostró totalmente inactivo en el proceso, los catalizadores en general se mostraron moderadamente activos con conversiones de crotonaldehído, a 50 minutos, que oscilaron entre el 55 % del ZrO(N) y el 3 % del TiO₂. No obstante, todos los catalizadores que mostraron cierta actividad sufrieron un severo proceso de desactivación como se observa en el perfil de la Figura 13 así como en los datos correspondientes a 50, 200 y 300 minutos de reacción (Tabla 3 y Figura 14). En cualquier caso, las selectividades a alcohol crotilico fueron bastante elevadas para todos los catalizadores, siempre superiores al 46 % independientemente del proceso de desactivación sufrido.

Como se ha comentado, el catalizador más activo fue el ZrO(N) con una conversión inicial (a 50 min) de crotonaldehído del 55 % y una selectividad a alcohol crotilico del 98 %. Tras 6 horas de reacción la conversión inicial cayó hasta un 17 % manteniéndose la selectividad en los niveles iniciales (91 %). El catalizador GaimII se mostró, asimismo, bastante activo, con conversiones de orden del 33 % a 50 min (18 % a 300 min), y selectividades del mismo orden (92-96 %). Otros catalizadores que mostraron una buena actividad inicial pero que se desactivaron de forma rápida hasta conversiones inferiores al 10 % a 300 minutos de reacción fueron el Al(N) y Ga(N). El ZrO₂ puro mostró un comportamiento intermedio en lo que respecta a actividad (23 y 13 % a 50 y 300 min, respectivamente) aunque manteniendo una elevada selectividad (96 y 89 %). Finalmente, tanto el TiO₂ puro como los nitratos de galio y zirconilo depositados sobre él, se mostraron poco activos, con una ligera actividad inicial que desapareció rápidamente.

En lo que respecta a las relaciones entre las propiedades ácido-básicas de los catalizadores y la actividad catalítica inicial (a 50 min), parece claro que la basicidad superficial de los sólidos no determina el rendimiento obtenido a 2-buten-1-ol. Así, el ZrO₂II que presenta una basicidad claramente superior al resto de sólidos muestra un rendimiento medio-bajo a 2-buten-1-ol. Por otro lado, la basicidad de los demás sólidos es muy similar para poder extraer conclusiones al respecto. No obstante, la acidez superficial sí que parece determinar, en cierta extensión, la actividad inicial de los catalizadores empleados. Así, los sólidos ZrO(N) y Al(N), que muestran una mayor acidez, conducen a los mejores rendimientos a alcohol insaturado (a 50 min). Seguidamente los catalizadores con una acidez intermedia como GaimII, Ga(N) y ZrO₂II conducen a un rendimiento medio, mientras que, finalmente, los catalizadores que

incorporan TiO_2 en su estructura (los menos ácidos) también son los menos activos en el proceso. Más aún, si se ordenan los catalizadores en orden creciente de centros ácidos de elevada fortaleza (Brønsted más Lewis) la secuencia obtenida se ajusta perfectamente al orden de reactividad a 50 min indicado en la Tabla 3. En la Figura 15 se muestra la correlación obtenida entre el rendimiento a alcohol crotilico y la acidez de elevada fortaleza (Brønsted más Lewis), que confirma los comentarios anteriores. La presencia de nitratos en los catalizadores conduce a la generación de centros ácidos superficiales de elevada fortaleza, lo que a su vez produce una mayor actividad.

Estas observaciones concuerdan, asimismo, con los estudios anteriores encontrados en bibliografía en los que la actividad catalítica de la reducción MPV de cinamaldehído, en fase líquida, sobre $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ se relaciona con los centros de ácidos de Brønsted de fortaleza media-alta [30], o en las que la reducción MPV de ciclohexanonas sobre zeolitas modificadas transcurre con la participación de centros ácidos de Lewis [31-32].

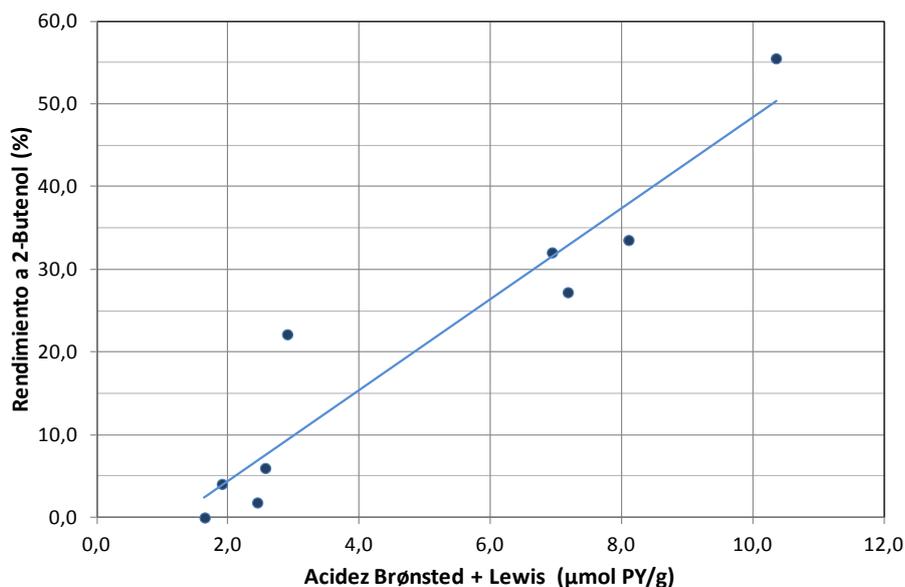


Figura 15.- Relación acidez-rendimiento a 2-buten-1-ol en la reducción de crotonaldehído en la reacción de MPV.

4 REFERENCIAS

1. A. Malecki, B. Malecka, *Thermochim. Acta* 446 (2006) 113
2. S. Yuvaraj, *Micropor. Mesopor. Mat.* 66 (2003) 103
3. N.F. Galdeano, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, I.D. Lick; E.N. Ponzi, *Thermochim. Acta* 421 (2004) 117
4. M.L. Ruiz, I.D. Lick, M.I. Ponzi, E.R. Castellón, A. Jiménez-López, E.N. Ponzi, *Thermochim. Acta* 499 (2010) 21
5. K. Asadollah, M.M. Heravi, *Phosphorus Sulfur* 179 (2004) 2335
6. R. Naaz, *Res. J. Chem. Environ.* 13 (2009) 96
7. V. Nair, A. Deepthi, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1862
8. M. Hatano, K. Ishihara, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1983
9. J.F. Miñambres, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A-Chem* 338 (2011) 121
10. G.A.H. Mekhemer, H.M. Ismael, *Colloid. Surface A* 164 (2000) 227
11. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F.J. Romero *J. Catal.* 183 (1999) 240
12. C. Otero Arean, A.L. Bellan, M.P. Mentrui, M.R. Delgado, G.T. Palomino, *Micropor. Mesopor. Mat.* 40 (2000) 35
13. Z.X. Cheng, X.B. Dong, Q.Y. Pan, J.C. Zhang, X.W. Dong, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3137
14. V.K. Kaushik, *J. Electron. Spectrosc.* 56 (1991) 273
15. J. Hedman, N. Martensson, *Phys. Scripta* 22 (1980) 176
16. Y. Sun, C.J. Murphy, K.R. Reyes-Gil, E.A. Reyes-Garcia, J.P. Lilly, D. Raftery, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 5967
17. V.N. Zhitomirsky, S.K. Kim, L. Burtein, R.L. Boxman, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6246
18. Y. Okamoto, H. Tomiok, Y. Katoh, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1833
19. C. Battistoni, J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Paparazzo, S. Viticoli *Solid. State Commun.* 39 (1981) 581
20. V.I. Nefedov, D. Gati, B.F. Dzhurinskii, N.P. Sergushin, Y.V. Salyn, *Zh. Neorg. Khim.* 20 (1975) 2307
21. C.C. Ou, C.S. Yang, S.H. Ling, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 295

22. F. Berube, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 6727
23. F. Barreca, N. Acacia, E. Barleta, D. Spadaro, G. Curr, F. Neri, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6408
24. M.A. Aramendia, V. Victoriano, I.M. García, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid. Interf. Sci.* 217 (1999) 186
25. T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, J. Podobinski, *J. Solid. State. Chem.* 180 (2007) 1171
26. B. Malecka, R. Gajerski, A. Malecki, M. Wierbicka, P. Olszewski, *Thermochim. Acta* 404 (2003) 125
27. J.P. Aufredic, D. Louër, *Thermochim. Acta* 22(1978) 193
28. J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *Langmuir* 15 (1999) 2061
29. G. Szollosi, M. Bartok, *J. Mol. Struc.* 482 (1999) 13
30. G. Szollosi, M. Bartok, *J. Mol. Catal. A* 148 (1999) 265
31. M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, *J. Catal.* 260 (2008) 371
32. F.J. Urbano, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* 268 (2009) 79
33. J.C. van der Waal, E.J. Creighton, P.J. Kunkeler, K. Tan, H. Van Bekkum, *Top. Catal.* 4 (1997) 261
34. M. Boronat, A. Corma, M. Renz, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21168

Capítulo 5

Actividad de catalizadores basados en óxido de zirconio modificado con cloruros metálicos en la reducción de MPV de crotonaldehído

Applied Catalysis B: Environmental 140–141 (2013) 386–395

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

 **Applied Catalysis B: Environmental** 

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Activity and deactivation of catalysts based on zirconium oxide modified with metal chlorides in the MPV reduction of crotonaldehyde  CrossMark

Juan F. Miñambres, Alberto Marinas, José M. Marinas, Francisco J. Urbano*

Department of Organic Chemistry, Campus de Excelencia Internacional CeIA3, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building (Annex), E-14014 Córdoba, Spain

<p>ARTICLE INFO</p> <p><i>Article history:</i> Received 14 January 2013 Received in revised form 11 April 2013 Accepted 15 April 2013 Available online xxx</p> <p><i>Keywords:</i> Metal chloride modified zirconia catalysts Meerwein–Ponndorf–Verley reduction Chemoselective crotonaldehyde reduction Surface acidity Catalyst deactivation</p>	<p>ABSTRACT</p> <p>The Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reduction of crotonaldehyde to but-2-enol was conducted in the presence of ZrO₂ based catalysts modified by impregnation with gold, cobalt, nickel or zinc chloride. The resulting solids were characterized in depth and used as catalysts in the previous reaction, where they provided high but-2-enol yields at the expense of a considerable loss of activity with time on stream. The catalysts were found to contain both Brønsted and Lewis acid sites active in the reaction. Based on the results, however, the Lewis sites are much more active but undergo much stronger deactivation than the Brønsted sites. Judging by the reactivity and characterization of the spent catalysts, the Brønsted sites are seemingly more selective despite their lower activity. Modifying ZrO₂ with metal chlorides enhanced the surface Lewis acidity although these sites were found to be responsible for the surface deposition of carbonaceous species leading to catalyst deactivation. The presence in the Au/ZrO₂ catalyst of a type of Lewis acid sites that scarcely deactivates in the process might be related to the presence of metallic Au particles interacting with chlorinated species.</p> <p>© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.</p>
---	--

En el anexo 3 se muestra una copia íntegra del artículo publicado en "Applied Catalyst B: Environmental"

1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se vislumbró la aparente relación de los catalizadores que contenían nitratos residuales superficiales con la generación de centros ácidos de Lewis, los cuales conducían a una mayor actividad catalítica en la reducción de MPV del crotonaldehído.

Como se ha descrito anteriormente, el papel de los centros ácido-básicos del óxido de zirconio en la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley genera controversia y a pesar de la existencia de multitud de estudios en ese sentido, no hay evidencias claras de que se deba sólo a un tipo de centro, ya sea este ácido o básico. Sin embargo, los experimentos realizados hasta ahora en esta tesis indican que entre los catalizadores sintetizados, son los que presentan centros ácidos de Lewis superficiales los que mejores resultados han mostrado en la reducción selectiva del crotonaldehído.

Es conocida la capacidad de fortalecimiento de centros ácidos de Lewis en óxidos mediante la adición de especies cloruros [1]. Por lo tanto, en nuestra síntesis hemos usado la impregnación metanólica orientada hacia la obtención de nuevos centros ácidos de Lewis generados a partir de las especies depositadas en la forma $M^{+n}-nCl^-$.

El método de impregnación metanólica es una de las mejores alternativas para la modificación de óxido de zirconio. El alcohol y el agua son mutuamente solubles por lo que el alcohol puede sustituir el agua adsorbida en la superficie de las pequeñas partículas inhibiendo entonces la agregación de éstas. Por tanto, el método de calentamiento acuoso-alcohólico es una aproximación efectiva para la preparación de partículas de alta área superficial y pequeño tamaño [2].

En este sentido, continuando con la investigación desarrollada hasta ahora de modificación del óxido de zirconio con distintos compuestos [3-4], hemos estudiado la incorporación al óxido de zirconio de cloruros metálicos (oro, cobalto, níquel y zinc) mediante impregnación metanólica con la intención de generar o potenciar centros ácidos superficiales en el sólido.

La impregnación de óxidos de zirconio se llevó a cabo con ácido tetracloroaurico, cloruro de cobalto, cloruro de níquel y cloruro de zinc, respectivamente. Existen en bibliografía

multitud de óxidos de zirconio impregnados con compuestos clorados que han sido estudiados como catalizadores en numerosas reacciones de oxidación y reducción [5-6].

El presente capítulo abarcará la síntesis y caracterización de los sólidos y el estudio de su reactividad en la reacción de MPV de crotonaldehído.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

El óxido de zirconio fue obtenido, como en las anteriores series, ciñéndonos a la síntesis descrita en el capítulo 2. Siguiendo la nomenclatura establecida en los capítulos anteriores, el óxido de zirconio correspondiente a esta serie se denominó ZrO₂III.

El ZrO₂III se dividió en cinco porciones, cuatro de las cuales se usaron para la impregnación metanólica con ácido tetracloroáurico, cloruro de cobalto, cloruro de níquel y cloruro de zinc, respectivamente.

Los sólidos se obtuvieron mediante evaporación hasta sequedad de una suspensión al 1 % (w/w) de óxido de zirconio en metanol en la que se diluyeron los cloruros metálicos en la concentración necesaria para una carga de 2.0 mmoles g⁻¹ de soporte, siguiendo el procedimiento de Rhodes et al. [2]. Posteriormente los sólidos fueron secados a 150 y 200 °C, respectivamente.

Los catalizadores fueron nombrados X/ZrO₂Y, siendo X el metal procedente del cloruro impregnado, e Y la temperatura del tratamiento térmico al que fue sometido (150 o 200 °C), la cual sólo se usará cuando sea preciso distinguir entre ambos. Los nueve catalizadores obtenidos: óxido de zirconio de partida y los cuatro sólidos impregnados con los cloruros, sometidos a dos procesos térmicos diferentes, se almacenaron en botes opacos en un desecador para evitar su hidratación.

2.2 Caracterización

Tanto el ZrO₂III como el resto de catalizadores impregnados fueron sometidos a una profunda caracterización. Esta se dividió en tres apartados: composición química (ICP-MS, SEM-EDX y XPS), propiedades texturales y estructurales (ATG-ATD, Superficie BET, XRD, FT-Raman, FT-IR y XPS) y propiedades ácido-básicas superficiales (TPD y DRIFT). Todas las técnicas se encuentran descritas en el capítulo 2.

2.3 Reactividad

Los catalizadores fueron estudiados en la reducción selectiva de crotonaldehído a 2-buten-1-ol en fase gaseosa, a través de la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley. Los detalles del sistema de reacción han sido descritos en el capítulo 2.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

3.1.1 Composición química de los catalizadores

La composición química fue estudiada mediante SEM-EDX, ICP-MS y XPS, técnicas que ofrecieron información sobre la concentración de oxígeno, zirconio, carbono, cloro y metal impregnado. La concentración molar (relativa) obtenida en cada una de las técnicas ha sido usada para obtener la relación Mt/Zr que se representa en la Figura 1.

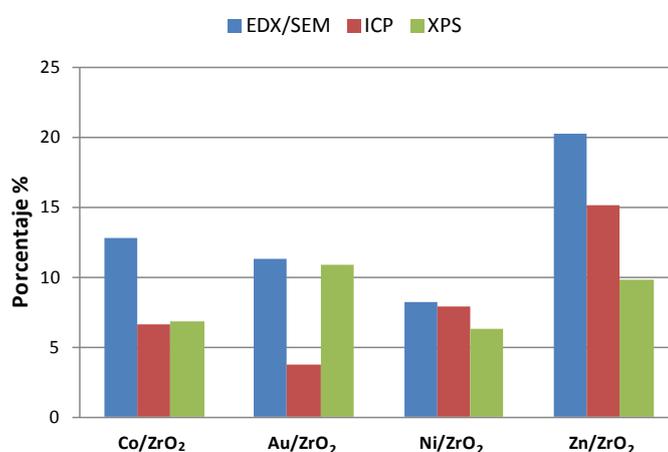


Figura 1.- Relación molar entre metal impregnado y zirconio obtenida en las distintas técnicas cuantitativas.

La síntesis se orientó para obtener 2 mmoles de cloruro metálico por gramo de soporte lo que supone alrededor de un 20 % molar de cloruro metálico (1mol de cloruro metálico por 4 moles de óxido de zirconio). Los resultados de la Tabla 1 y la Figura 1 muestran que Zn/ZrO_2 presenta mayor proporción de metal impregnado más próxima a los valores teóricos que el resto de los catalizadores. De ese modo, alcanza en ICP-MS el 15 % molar respecto al zirconio y el 10 % en XPS. También en ambas técnicas tanto Co/ZrO_2 como Ni/ZrO_2 presentan valores similares, en torno al 6-7 %. Au/ZrO_2 , en cambio, presenta en ICP-MS concentraciones muy bajas, siendo estos valores los de menor relación molar de impregnación, lo que podría deberse a que, a pesar de las precauciones tomadas, el catión Au^{+3} de la disolución ácida de la muestra para ICP puede sufrir la reducción a oro metálico cuando es expuesto a la luz, impidiendo así su determinación correcta, ya que no se observa una concentración superficial de oro tan baja en las otras técnicas.

Por otro lado, teniendo en cuenta los valores obtenidos mediante XPS (Tabla 1), es significativo que Au/ZrO₂ tenga una concentración superficial de cloro tan baja siendo el que tiene más anion cloruro de partida por mol metálico (ácido cloroaurico: H₂AuCl₄). A pesar de todo, en ningún catalizador se alcanza la relación metal-cloruro teórica considerando la estequiometría del precursor metálico, lo que sugiere la pérdida de cloruros en el tratamiento térmico al que los sólidos se sometieron en su síntesis.

La única técnica cuantitativa realizada sobre los catalizadores tratados a 200 °C fue XPS. En la Tabla 1 podemos ver las distintas concentraciones superficiales obtenidas para cada catalizador a 150 y 200 °C. Los datos no presentan grandes diferencias entre los catalizadores tratados a 150 °C y los tratados a 200 °C, salvo para el carbono. De este modo, los catalizadores sometidos a tratamiento térmico a 150 °C presentan mayor cantidad de carbono superficial, así como menor cantidad de oxígeno (Tabla 1). El proceso térmico a 200 °C en aire conlleva la eliminación de las especies carbonáceas en forma de CO₂.

Catalizador	Oxígeno	Carbono	Metal	Zirconio	Cloro
Au/ZrO ₂ 200	54,2	12,7	2,4	28,1	2,7
Au/ZrO ₂ 150	44,2	23,9	2,8	25,4	3,8
Co/ZrO ₂ 200	52,7	17,4	1,8	26,0	2,2
Co/ZrO ₂ 150	52,0	18,4	1,8	25,7	1,8
Ni/ZrO ₂ 200	54,2	13,5	1,4	28,1	2,9
Ni/ZrO ₂ 150	52,0	17,3	1,7	26,7	3,7
Zn/ZrO ₂ 200	55,1	7,7	4,2	29,8	3,3
Zn/ZrO ₂ 150	53,7	11,6	3,7	28,3	2,8

Tabla 1.- Composición química superficial relativa (% atómico) de los distintos catalizadores con diferente tratamiento térmico obtenida mediante XPS.

Todas las técnicas cuantitativas revelan una pobre incorporación superficial de los cationes metálicos.

3.1.2 Caracterización textural y estructural

3.1.2.1 Análisis termo-gravimétrico: ATG-ATD

El análisis termo-gravimétrico de los catalizadores impregnados muestra, en general, un perfil similar al del ZrO₂III del que partimos y similar también a los obtenidos en los óxidos de zirconio sintetizados en las anteriores series.

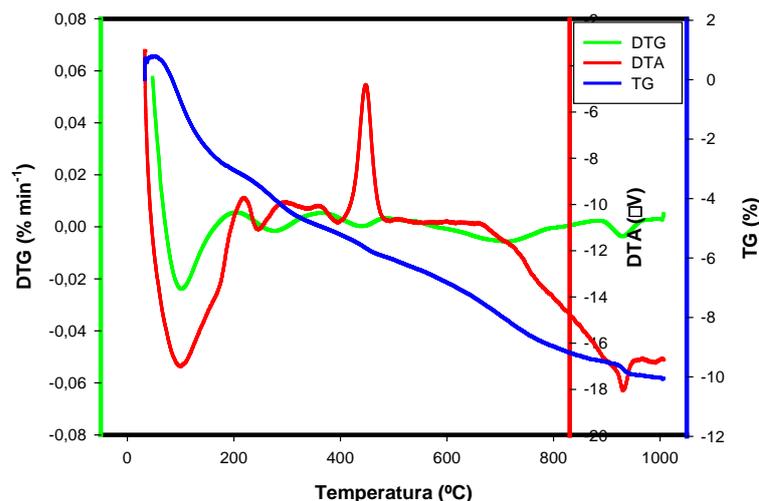


Figura 2.- Perfil ATG-ATD del Co/ZrO_2 sometido a tratamiento térmico a 150 °C.

En lo referente a la pérdida de peso, todos los sólidos presentan un desarrollo similar: inicialmente se produce una caída constante hasta los 100 °C asociada a la pérdida de agua, seguida de una menos pronunciada que acaba, dependiendo del catalizador, sobre los 500-600 °C. El ZrO_2 III es el sólido en el que antes se produce este hecho, sin embargo en Co/ZrO_2 la pérdida de peso continúa hasta el final, como muestra la Figura 2. Los porcentajes de pérdida de masa para los sólidos impregnados es prácticamente idéntica (10-11 %) y mayor que en ZrO_2 III (6 %). Las pérdidas en el ZrO_2 III se deben a agua y grupos hidroxilo superficiales, así como especies carbonáceas adsorbidas superficialmente, mientras que en los catalizadores impregnados además de estas pérdidas sufren la eliminación de las especies cloradas, probablemente en forma de ácido clorhídrico. La presencia de especies cloradas superficiales susceptibles de ser eliminadas formando especies volátiles, como ácido clorhídrico, nos hizo trabajar tanto a 200 °C (temperatura usada habitualmente en la reacción modelo de la tesis) como a una menor con el objetivo de minimizar la pérdida de especies cloradas.

En cuanto al flujo calorífico (ATD) en todas las muestras se observa el pico denominado “glow exotherm” entre los 410-460 °C, producido por el cambio de fase del óxido de zirconio pasando de un estado amorfo a un estado de mayor ordenamiento cristalino, el cual ya apareció en la totalidad de los óxidos de zirconio anteriormente estudiados y del que existen abundantes referencias bibliográficas [3,7]. Este fenómeno está muy influenciado por la presencia de metales u otros componentes, y por tanto, en cada uno de los catalizadores el “glow exotherm” se presenta a una temperatura diferente, aunque en

todos se encuadra dentro del margen citado (cercano a los 450 °C) y en todos los casos con intensidades similares: 6-10 μV (Tabla 2).

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	$T_{\text{glow}}^{\text{a}}$ (°C)	ϕ_{poro} (BHU)	Acidez superficial				Basicidad superficial			
				$\mu\text{moles Py / g}$		$\mu\text{moles Py / m}^2$		$\mu\text{moles CO}_2 / \text{g}$		$\mu\text{moles CO}_2 / \text{m}^2$	
				TPD 150	TPD 300	TPD 150	TPD 300	TPD 150	TPD 300	TPD 150	TPD 300
Au/ZrO ₂	195	442	20,46	6,41	7,70	0,03	0,040	1,29	88,41	0,01	0,454
Co/ZrO ₂	203	447	19,78	4,91	10,72	0,02	0,053	7,02	21,59	0,04	0,107
Ni/ZrO ₂	201	455	20,18	8,68	10,75	0,04	0,050	11,51	28,09	0,06	0,140
Zn/ZrO ₂	190	446	19,97	15,80	18,23	0,08	0,096	9,48	33,30	0,05	0,175
ZrO ₂ III	237	419	21,19	3,53	9,45	0,02	0,040	91,35	133,28	0,39	0,563

Tabla 2.- Principales propiedades texturales, estructurales y químico-físicas de los catalizadores de la tercera serie.

Los catalizadores Ni/ZrO₂ y Co/ZrO₂ presentan otro pico exotérmico bastante débil en torno los 200 °C, temperatura inferior al “glow exotherm” (Figura 2). Estas señales podrían deberse a la transformación del hidróxido de cobalto superficial en óxido de cobalto (Co₃O₄), transformación que se inicia a partir de los 125 °C [8]. Del mismo modo Ni/ZrO₂ presenta unos picos muy similares a la misma temperatura que pueda deberse también a un proceso similar de descomposición de Ni/ZrO₂ en óxidos superiores de níquel [9].

3.1.2.2 Superficie BET

Las isotermas de nitrógeno realizadas sobre todos los catalizadores impregnados presentan una superficie en torno a los 200 m²/g (Tabla 2). Sin embargo el óxido de zirconio de origen presenta una superficie notablemente superior, de 237 m²/g. Este hecho pone de manifiesto que la impregnación es de marcado carácter superficial. La impregnación produce la oclusión de poros del óxido de zirconio de origen lo que conlleva una disminución del área superficial. Los valores no se alejan de los obtenidos en los óxidos de zirconio sintetizados en las series anteriores.

3.1.2.3 Difracción de rayos X: XRD

Los difractogramas de todos los sólidos presentan una estructura amorfa, salvo para Au/ZrO₂ (Figura 3). En el difractograma del óxido de zirconio impregnado con ácido cloroáurico se observan dos picos, a 44,5 ° y a 51,8 °, que se superponen a un perfil amorfo similar al que presentan el resto de los óxidos de zirconio sintetizados. Comparando el difractograma de Au/ZrO₂ con el difractograma del oro cúbico, Figura 3,

observamos cómo estos dos picos corresponden claramente a los planos (111) y (200) del oro metálico [10].

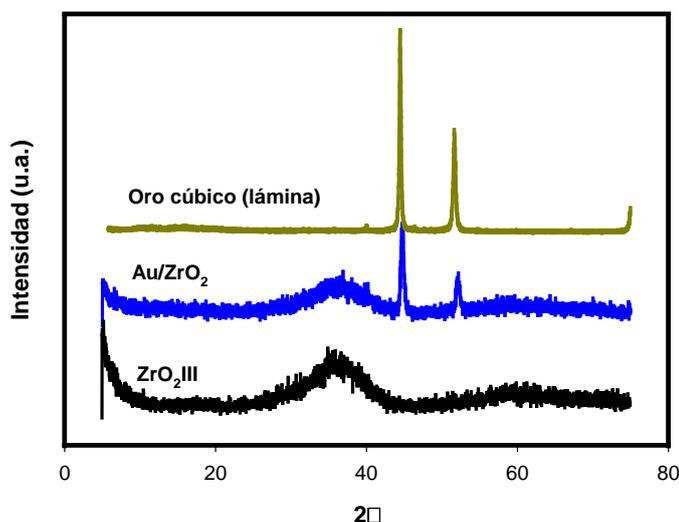


Figura 3.- Difractogramas de rayos-X de los catalizadores ZrO_2 III y Au/ZrO_2 , y de oro de estructura cúbica [10].

Para conocer el tamaño de partícula aplicamos la fórmula de Scherrer a los dos picos obtenidos en el difractograma de Au/ZrO_2 . Los cálculos arrojaron un tamaño de partícula de oro de 25 nm.

3.1.2.4 FT-Raman

Los espectros FT-Raman de ZrO_2 III, Zn/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 obtenidos mediante espectroscopia Raman con transformada de Fourier no presentan demasiada información a simple vista, ya que no se observan señales que puedan aportar información estructural relevante de los sólidos. Sin embargo, tanto Au/ZrO_2 como Co/ZrO_2 presentan señales nítidas (Figura 4).

En Au/ZrO_2 (150 y 200, este último no mostrado) aparecen dos picos a 354 y 320 cm^{-1} , respectivamente, que corresponde a la vibración $\nu(Au-Cl)$ [11], por lo que podemos confirmar la interacción oro-cloro en las especies impregnadas, objetivo fundamental de la síntesis metanólica.

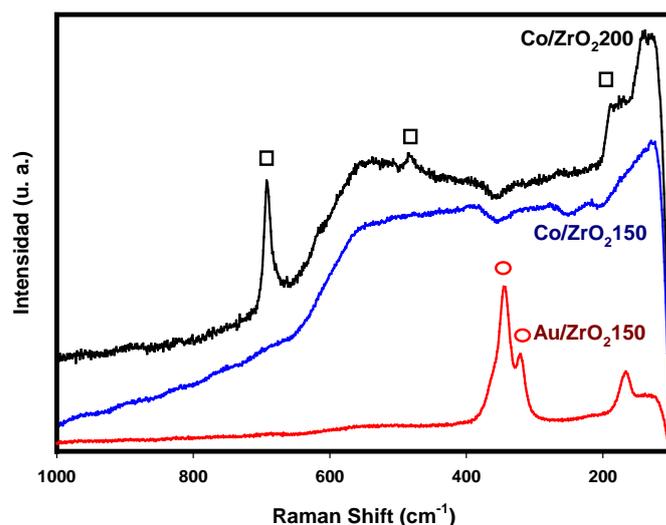


Figure 4.-Espectros FT-Raman correspondientes a los catalizadores Co/ZrO₂150, Co/ZrO₂200 y Au/ZrO₂.
 (○) interacción Au-Cl [11]; (□) Co₃O₄ [12-13].

Por otro lado, en el espectro del Co/ZrO₂200 se observan claramente picos a 688, 481 y 191 cm⁻¹ (Figura 4). La señal a 688 cm⁻¹ se corresponde con la banda de simetría A_{1g} atribuida a los centros octaédricos del CoO₆ de la fase cristalina de Co₃O₄, y las señales a 481 y 191 cm⁻¹, respectivamente, se corresponden con las bandas de simetría E_g y F_{2g} correspondientes también al Co₃O₄ [12-13]. El espectro de Co/ZrO₂150 no presenta ningún pico, lo cual corrobora los datos obtenidos en XPS y ATG, haciendo patente que el cobalto presente en Co/ZrO₂ sufre la oxidación a Co⁺³ que produce a su vez un cambio de fase en torno a los 200 °C generándose Co₃O₄.

3.1.2.5 XPS

En todos los catalizadores se analizó mediante XPS la presencia del metal impregnado, zirconio, oxígeno, cloro y carbono. La información cuantitativa que la técnica arroja ha sido comentada en la sección correspondiente a la composición química. En este apartado nos centraremos en la información química que XPS nos suministra acerca de los distintos elementos que conforman nuestros catalizadores.

En lo referente al análisis XPS de los elementos comunes con la primera serie, a saber: oxígeno, zirconio y carbón, podemos observar cómo los perfiles de éstos son prácticamente idénticos entre sí (e iguales a los espectros de los catalizadores de las series anteriores basados en óxido de zirconio), a pesar de las diferencias encontradas en otros aspectos.

En todos los óxidos de zirconio impregnados se comprobó la presencia de dos picos a 182 y 184 eV, aproximadamente, los cuales son asignados a los orbitales del Zr3d_{5/2} y Zr3d_{3/2}, respectivamente. Estos valores concuerdan con los valores del óxido de zirconio de partida (ZrO₂III) en el que se observa el pico correspondiente a Zr3d_{5/2} a 182,06 eV, así como con datos de bibliografía para el óxido de zirconio [14]. Estos datos no muestran evidencias de la interacción del zirconio superficial con otros elementos como resultado de la impregnación, al igual que ocurría con los óxidos de zirconio anteriormente estudiados en esta tesis.

El oxígeno presenta también en todos los catalizadores un perfil similar. La señal producida por el O1s en todos los catalizadores sometidos a estudio es asimétrica, lo que indica la presencia de más de una especie de oxígeno. La deconvolución de la señal XPS mediante el uso de un software informático (CasaXPS) reveló en todos ellos la existencia de tres picos, los cuales aparecen aproximadamente a 530, 531 y 532 eV. El primero de ellos es el de mayor área y fue asignado al oxígeno unido al Zr⁴⁺ como óxido de zirconio, lo que concuerda con multitud de datos bibliográficos [15], así como con los valores de las anteriores series. Los otros picos no son tan fácilmente asignables, aunque casi con toda probabilidad el pico a 531,3 eV se deba a la presencia de grupos hidroxilos superficiales, los cuales han sido observados en ensayos anteriores, así como en diversos artículos en los que se establece que el óxido de zirconio contiene grupos OH superficiales cuando no es calcinado a temperaturas superiores 300 °C [16]. Por último el pico de menor tamaño que aparece a 532,5 eV es asignado a oxígeno en especies carbonatadas altamente oxidadas [9,17] algo que queda corroborado con la señal que produce el carbono. No se observaron diferencias significativas entre los espectros O1s de cada uno de los catalizadores, ni en un mismo catalizador sometido a distinta temperatura.

La señal del carbono presenta un perfil casi idéntico en todos los catalizadores cuyo tratamiento térmico fue el mismo. La señal de los catalizadores fue deconvolucionada en tres picos que se deben a residuos carbonaceos y a especies adsorbidas de la atmósfera en la superficie del catalizador, principalmente especies oxidadas en mayor o menor grado, en función del cual aparecen a mayores o menores energías de enlace [17].

La señal correspondiente al cloro aparece en torno a los 269 eV, energía típica de los cloruros metálicos y correspondientes al orbital 2s [18]. La señal del cloro indica que se encuentra en forma aniónica muy probablemente asociada a los cationes metálicos de las

sales de impregnación originales, hecho corroborado en Au/ZrO₂ mediante espectroscopia FT-Raman.

Las energías de enlace de todos los metales procedentes de los cloruros analizados mediante XPS son superiores a lo esperado, lo que se explica teniendo en cuenta la presencia de gran cantidad de oxígeno y también de cloro en el sólido. A continuación se detalla cada uno pormenorizadamente.

El catalizador Au/ZrO₂ presenta en XPS una única y clara señal que consta de un doblete que aparece a 84,5 y 88,2 eV correspondientes a 4f_{7/2} y 4f_{5/2} respectivamente. Estas señales representan valores intermedios entre los que presenta el oro en estado metálico y los que presenta el óxido de oro: 83,9 y 86,3 eV para 4f_{7/2}, respectivamente. Sin embargo, el valor obtenido coincide con el asociado al cloruro de oro (84,6 eV) [19], indicando una interacción entre los átomos de oro y cloro superficiales, y reforzando lo corroborado anteriormente mediante FT-Raman.

Al igual que el oro, el zinc presenta en el espectro un único estado de oxidación con un doblete a 1022,6 y 1045,7 eV que corresponden respectivamente a 2p_{3/2} y 2p_{1/2}. Los valores de los picos están ligeramente desplazados a mayores energías de enlace respecto a los teóricos que son asignados al zinc metálico y al óxido de zinc: 1021,45 y 1021,7 eV para el orbital 2p_{3/2}, respectivamente. Sin embargo, estos datos no descartan la interacción entre zinc y cloro, ya que en bibliografía, valores de 1022,6 eV han sido asignados tanto a óxidos de zinc como a cloruros de zinc [20-22].

El espectro del cobalto muestra en la región del Co2p dos picos correspondientes a 2p_{3/2} y 2p_{1/2} a 781 y 797 eV (con una separación entre ellos de 15 eV); lo que indica un estado de oxidación Co²⁺ propio del cloruro de cobalto [23]. El perfil presenta picos “shake up” típicos en estados de oxidación paramagnéticos como lo son Co²⁺ y Co³⁺ [21]. Sin embargo, existen sutiles diferencias entre el espectro del Co/ZrO₂150 y Co/ZrO₂200: así parecen apreciarse un ligero desplazamiento a menores energías de ligadura en Co/ZrO₂200 lo que indicaría la presencia de cationes Co³⁺ [24-25]. Estos datos apoyan la existencia de cationes Co³⁺ en Co/ZrO₂200 corroborado en los análisis ATG-ATD y FT-Raman.

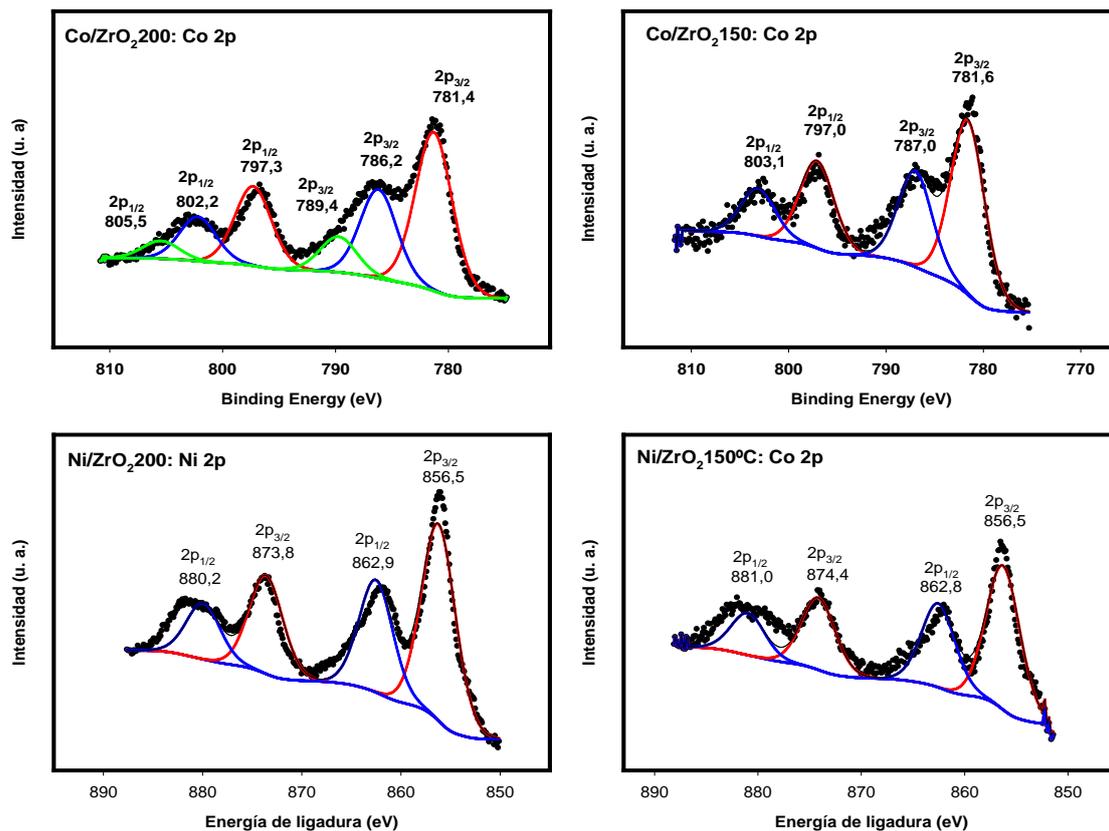


Figura 5.- Espectros XPS del Co/ZrO_2 y del Ni/ZrO_2 con tratamiento térmico a 150 y 200 °C.

Por su parte la señal del níquel en Ni/ZrO_2 presenta un perfil similar al cobalto en Co/ZrO_2 , con dos tipos de picos en el rango de energía de enlace del Ni 2p, los cuales aparecen a 856 y 874 eV y son asignados a $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente. Las señales del níquel llevan asociados sus respectivos picos “shake up” a 5.6 eV cada uno, ya que el Ni^{2+} , al igual que ocurría en Co/ZrO_2 con el Co^{2+} , es paramagnético lo que provoca la aparición de este tipo de picos (Figura 5). La señal del $2p_{3/2}$ aparece a energías de enlace cercanas a la del Ni^{2+} e incluso se aproximan a las del Ni^{3+} (857 eV). Todo esto parece indicar que interacciona con átomos superficiales de oxígeno y cloro, pudiendo incluso existir especies Ni^{3+} como sucedía en el Co/ZrO_2 [21,26-27].

En general, podemos decir que la presencia de los cloruros, junto con la abundancia de oxígeno, provoca que los cationes metálicos aparezcan a mayores energías de enlace, llegando a especularse con la existencia de cationes en mayores estados de oxidación para los catalizadores de cobalto y de níquel. Este hecho pone de manifiesto la existencia de la interacción cloro-metal que pretendíamos conseguir con la impregnación metanólica.

3.1.3 Propiedades ácido-básicas superficiales

3.1.3.1 Acidez

3.1.3.1.1 TPD de Piridina

La Figura 6 muestra los perfiles de todos los catalizadores obtenidos en las experiencias de desorción térmica de piridina a 150 °C (TPD-PY 150). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2, expresados en $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ y $\mu\text{moles}/\text{g}$. El orden decreciente de acidez expresada por μmoles de piridina por metro cuadrado de superficie obtenida en el TPD-PY 150 es la siguiente:



En los TPD realizados hasta 150 °C los catalizadores se pueden dividir según su perfil de desorción de piridina en: Zn/ZrO₂, Ni/ZrO₂ y Au/ZrO₂ por un lado, y ZrO₂III y Co/ZrO₂, por el otro.

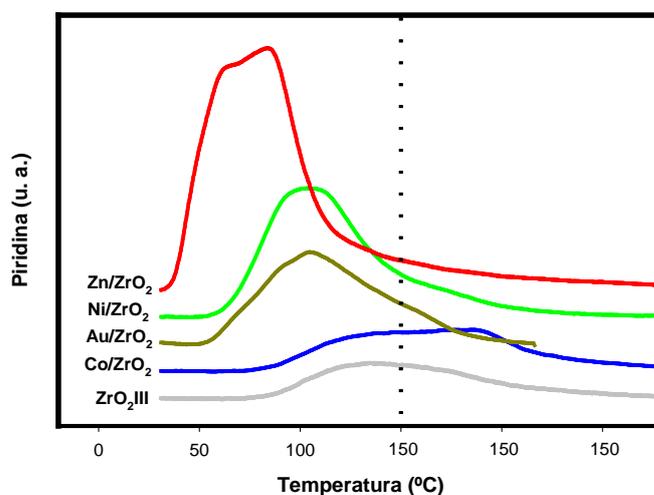


Figura 6.- Perfiles TPD-PY a 150 °C de los catalizadores de la tercera serie.

Como se observa en la Figura 6 los perfiles del primer grupo inician la desorción rápidamente a los pocos minutos de iniciarse la rampa, con máximos a temperaturas alrededor de los 100 °C. Destaca el perfil de Zn/ZrO₂ que se inicia antes incluso que los demás, generando picos a los 60 y 80 °C muy superiores a las intensidades del resto de los catalizadores. Podemos asumir que el pico que aparece a 80 °C es originado por el mismo tipo de centros ácidos existentes en Ni/ZrO₂ y Au/ZrO₂ donde aparecen cerca de los 100 °C, correspondiente todos a centros de fortaleza media-baja.

Por otro lado, tanto el Co/ZrO₂ como el ZrO₂III presenta un perfil casi idéntico, salvo por el hecho de que el perfil de Co/ZrO₂ se alarga en la parte final del TPD. Ambos sólidos son los que presentan menor acidez y ambos perfiles comienzan a temperaturas superiores a 50 °C y alcanzan el máximo en torno a 130 °C, manteniéndose hasta el final de la rampa. En este punto la señal de piridina del ZrO₂III pierde intensidad y sin embargo la del Co/ZrO₂ sufre un repunte. Podemos afirmar que la presencia de cobalto modifica en menor medida las propiedades ácidas del ZrO₂III, aunque, sin embargo, potencia la componente ácida de mayor fortaleza del óxido de zirconio de partida.

Teniendo en cuenta las limitaciones que conlleva la técnica, y el hecho de haberla realizado a una temperatura máxima de 150 °C, podemos clasificar los catalizadores en función de los resultados obtenidos como sólidos con gran cantidad de centros ácidos de baja fortaleza – Zn/ZrO₂, Ni/ZrO₂ y Au/ZrO₂ – y como sólidos con pocos centros ácidos de fortaleza media – Co/ZrO₂ y ZrO₂III –.

Inmediatamente después de la realización del TPD a 150 °C, el catalizador se saturó de nuevo con piridina y se realizó un nuevo TPD hasta 300 °C. A pesar de superar la temperatura máxima de ambos tratamientos térmicos, se llevaron a cabo a modo de comparación con los TPD-PY realizados a los anteriores catalizadores de la tesis. La evaluación de la acidez en función de los μ moles de piridina desorbidos expresados por gramo y por metro cuadrado, respectivamente, aparecen en la Tabla 2. En función de los datos expresados en μ moles por metro cuadrado podemos ordenar los catalizadores según su acidez a 300 °C como sigue:



Aunque cada catalizador presenta peculiaridades individuales, en este caso podemos volver a agrupar los catalizadores en los mismos dos subgrupos en los que se dividió anteriormente. De este modo, Ni/ZrO₂, Au/ZrO₂ y Zn/ZrO₂ presentan también picos de alta intensidad a bajas temperaturas, siendo mayor el área, y por tanto, mayor la acidez para el Zn/ZrO₂.

De nuevo Co/ZrO₂ y ZrO₂III presentan un perfil y área casi idénticos (Figura 7), aunque, sin embargo, Co/ZrO₂ a 300 °C presenta mayor acidez que Ni/ZrO₂ y Au/ZrO₂. Podemos

concluir que Co/ZrO_2 y ZrO_2III tienen centros ácidos de mayor fortaleza que sólo son evaluados extendiendo el TPD a temperaturas mayores.

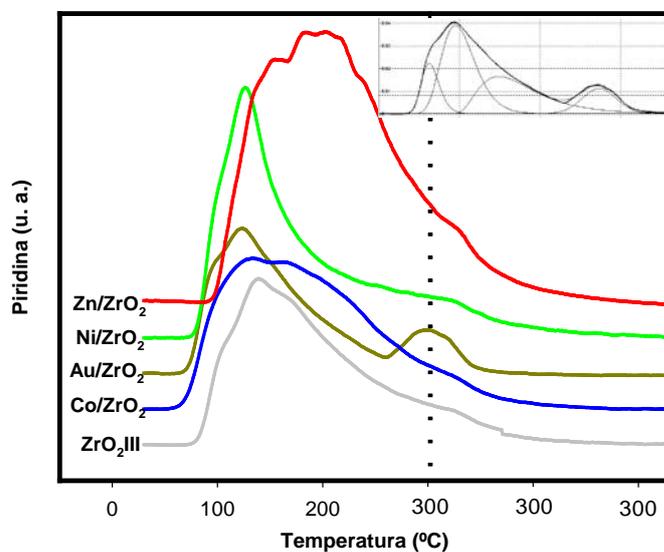


Figura 7.- Perfiles TPD-PY a 300 °C de los catalizadores de la tercera serie, en el inserto se muestra la deconvolución del perfil del catalizador Au/ZrO_2 .

Otro de los aspectos a tener en cuenta es que en todos los perfiles se percibe la presencia de picos en regiones que coinciden para la mayoría de los catalizadores. De este modo, la deconvolución de los perfiles muestra la presencia de 4 picos en todos los perfiles (inserto Figura 7): un pico alrededor de los 100 °C, en su mayor parte, responsable del perfil de los TPD de 150 °C; otro cercano a éste situado aproximadamente en los 130 °C y que suele ser el pico de mayor intensidad; el tercer pico tiene menor altura, sin embargo, es el de mayor área y aparece entre los 200-250 °C; y por último, en las cercanías de los 300 °C aparece un pequeño pico que se alarga durante el “plateau”, el cual se observa perfectamente en el Au/ZrO_2 . Este último se debe a los centros de mayor fortaleza ácida, y son Au/ZrO_2 y Zn/ZrO_2 los que presentan una mayor proporción de ellos.

Teniendo en cuenta estos perfiles podemos decir que tanto Zn/ZrO_2 , Ni/ZrO_2 como Au/ZrO_2 poseen gran cantidad de centros ácidos de fortaleza baja, sin embargo la evaluación de los centros ácidos a 300 °C mostró que Zn/ZrO_2 y Au/ZrO_2 también poseen centros de acidez elevada. Por otro lado, Co/ZrO_2 y ZrO_2III presentan una distribución de centros ácidos superficiales de una fortaleza media.

3.1.3.1.2 Espectroscopia IR de reflexión difusa (transformada de Fourier): DRIFT

Los diferentes modos de vibración de la piridina en espectroscopia infrarroja aparecen en la Tabla 3 junto al número de onda (cm^{-1}) a la que cada uno aparece en función de la acidez del centro al que están asociados [28]. Esta asignación deja abierta la correspondencia entre las bandas y los tipos de centros, a pesar de lo cual se usará principalmente la asignación sombreada en la tabla.

Modo de vibración	Número de onda Piridina (cm^{-1})			
	líquido	Brønsted	Lewis	Enlace H
8a	1579	1631-1640	1602-1632	1580-1600
8b	1572	1600-1613	1575-1585	1577
19a	1478	1478-1490	1478-1490	1480-1490
19b	1439	1530-1550	1445-1460	1440-1445

Tabla 3.- Asignación de bandas de la piridina adsorbida (los números de onda sombreados son las de más comúnmente usadas) [28].

En la Figura 8 se muestran los espectros DRIFT obtenidos en el estudio de los distintos tipos de centros ácidos mediante espectroscopia infrarroja de reflexión difusa con transformada de Fourier usando piridina como molécula sonda.

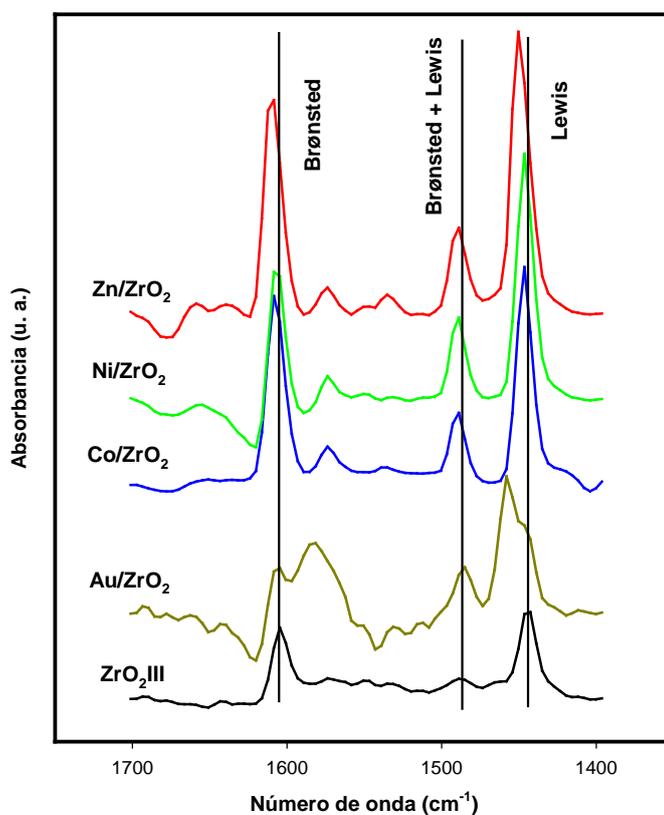


Figura 8.- Espectros DRIFT-PY de los catalizadores sintetizados mediante tratamiento térmico a 150 °C.

Todos los catalizadores impregnados con los cloruros metálicos presentan un perfil similar, salvo el Au/ZrO₂ que junto al ZrO₂III en los espectros a 50 °C (no mostrado) presenta perfiles diferentes, Figura 8. En general, los espectros DRIFT presentan un pico de gran intensidad sobre 1445 cm⁻¹ correspondiente a los centros de Lewis (modo de vibración 19b), un pico bastante menos intenso en torno a 1486 cm⁻¹ el cual en la bibliografía es asignado a la suma de los centros de Brønsted y Lewis (modo de vibración 19a para ambos), y finalmente sobre los 1600-1615 cm⁻¹ aparece un tercer pico cuya identidad es difícil de asignar debido a que tanto los centros ácidos Brønsted como los Lewis tiene asignadas bandas en ese rango de números de onda: vibración 8a a 1604 cm⁻¹ para centros Lewis y 8b a 1611 cm⁻¹ para los centros Brønsted [29-30]. Ante este hecho, hemos asociado esta banda a los centros ácidos de Brønsted ya que en los estudios FT-Raman realizados en las series anteriores se tuvo constancia de la presencia de ellos [3,31].

Además de estos picos, el Au/ZrO₂ presenta otros dos picos más; el primero aparece a 1458 cm⁻¹ solapando en parte con el pico 1445 cm⁻¹. Este número de onda corresponde también al modo de vibración 19b de la piridina (Tabla 3) y probablemente se deba a la presencia en el sólido de otro tipo de acidez de Lewis, el cual es probable que esté relacionado con el pico observado en TPD-PY sobre los 300 °C. El segundo pico extra que presenta en Au/ZrO₂ en relación al resto de catalizadores se encuentra situado a 1580 cm⁻¹, el cual se encuadra en los números de onda 19a de los centros ácidos de Lewis (Tabla 3). Aunque en principio se podría pensar que ambos picos pertenecen a los mismos centros ácidos, el seguimiento de los picos a distintas temperatura revela distinto comportamiento. El pico que se sitúa a 1458 cm⁻¹ parece no verse afectado por la temperatura, sin embargo el que aparece a 1580 cm⁻¹, se desplaza y ensancha a medida que la temperatura se eleva del mismo modo que sucede en los picos de los demás catalizadores impregnados. XRD nos mostró la existencia de grandes partículas de oro que probablemente sean las que, en combinación de los iones cloruro, generan estos nuevos centros ácidos superficiales que originan estos picos en zonas correspondientes a acidez de Lewis.

Los valores de acidez obtenidos en DRIFT concuerdan ligeramente con los obtenidos en TPD, los cuales mostraron indicios de centros ácidos de elevada fortaleza en los catalizadores Au/ZrO₂ y Zn/ZrO₂; ya que son éstos los que presentan también en los

espectros DRIFT mayores intensidades en las señales indentificadas con los centros ácidos de Lewis (asociados, en principio, con centros ácidos de mayor fortaleza). A pesar de ello, hemos de tener en cuenta que en los ensayos TPD sólo se midieron los centros de fortaleza media y débil. Sin embargo, los estudios DRIFT no necesitan alcanzar elevadas temperaturas para mostrar información sobre los centros ácidos de Lewis.

Teniendo en cuenta dicha asignación podemos decir en líneas generales, que todos nuestros catalizadores presentan tanto centros de ácidos de Lewis (banda a 1445 cm⁻¹) como centros ácidos de Brønsted (banda 1608cm⁻¹), y en particular el Au/ZrO₂ además presenta una segunda componente asignada a centros ácidos de Lewis.

A pesar de que la realización de los espectros DRIFT no tenía en principio la intención de obtener datos cuantitativos sino que únicamente se pretendía recabar información cualitativa acerca de los tipos de centros ácidos existentes en cada catalizador, la intensidad de la señal registrada es proporcional a la concentración de piridina superficial (ecuación de Kubelka-Munk, ver capítulo 2) y en función de ella podemos obtener un orden relativo de la acidez de los catalizadores (Tabla 4). Esta técnica vuelve a proponer al Zn/ZrO₂ como el catalizador más ácido de la presente serie de catalizadores. El orden de acidez que se obtiene de este modo es el siguiente:



Aunque no es exactamente igual al obtenido con TPD, sí que presenta bastantes semejanzas en cuanto a que el Zn/ZrO₂ es el más ácido y ZrO₂III uno de los catalizadores que menor acidez posee. Sin embargo, al considerar sólo el pico a 1445 cm⁻¹, el Au/ZrO₂ queda relegado a la última posición ya que no se ha tenido en cuenta el segundo pico de centros ácidos de Lewis que los demás catalizadores no poseen, por lo que, en cuanto a Au/ZrO₂, este orden no es preciso.

En cuanto a la relación entre la intensidad de las bandas asociadas a centros Brønsted y centros Lewis (B/L) mostrada en Tabla 4, se observa como los catalizadores ZrO₂III, Zn/ZrO₂ y Co/ZrO₂ presentan una relación cercana a 1, lo que indica que la proporción en ambos es parecida. Sin embargo, la intensidad absoluta del pico debido a Lewis es mucho menor en ZrO₂III. Tanto Ni/ZrO₂ como Au/ZrO₂ presenta una relación B/L mucho menor, por lo que los centros ácidos de Lewis son más numerosos que los de Brønsted,

sobre todo en Au/ZrO₂ en el que hemos de tener en cuenta que, además, no se han considerado los centros ácidos de Lewis asociados a la segunda componente.

Catalizador	Lewis	B + L	Brønsted	Relación
	1445 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹	1605 cm ⁻¹	B / L
Au/ZrO ₂	0,191	0,099	0,106	0,6
Co/ZrO ₂	0,443	0,117	0,430	1,0
Ni/ZrO ₂	0,569	0,184	0,300	0,5
Zn/ZrO ₂	0,659	0,184	0,500	0,8
ZrO ₂ III	0,197	0,047	0,170	0,9

Tabla 4.- Intensidades de las picos asociados a los centros ácidos y relación B/L de cada uno de los catalizadores de la tercera serie.

3.1.3.2 Basicidad

Los perfiles obtenidos en los programas de desorción de CO₂ (TPD-CO₂) a 150 °C están representados en la Figura 9. En ésta se observa que no se produce apenas desorción de la molécula sonda en los catalizadores de óxido de zirconio impregnados con cloruros metálicos.

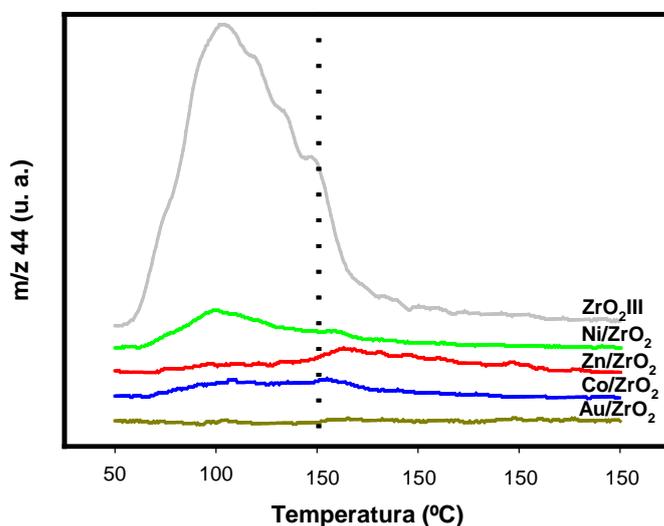


Figura 9.- Perfiles TPD-CO₂ a 150 °C de los catalizadores de la tercera serie.

En general, los resultados indican que Ni/ZrO₂ es ligeramente más básico que Zn/ZrO₂ y este más que Co/ZrO₂, siendo Au/ZrO₂ el catalizador que presenta menor basicidad (Tabla 2). Sin embargo el óxido de zirconio de partida sí que presenta una basicidad superficial un orden de magnitud superior a la de los sólidos impregnados. En función de

la cantidad de CO_2 desorbido por área superficial a 150 °C el orden de basicidad de los sólidos es:



Los resultados de los TPD- CO_2 realizados hasta 300 °C (Figura 10) originan unos perfiles con notables diferencias a los anteriores. El orden de basicidad en función de los μ moles de CO_2 adsorbido por unidad de área, es el siguiente:



El ZrO_2III sigue siendo el que presenta mayor área, pero el Au/ZrO_2 pasa de desorber muy poco CO_2 a 150 °C a presentar la mayor basicidad de entre los catalizadores impregnados a 300 °C de manera clara respecto al resto de los catalizadores impregnados, los cuales siguen presentando todos muy poca desorción de CO_2 respecto al ZrO_2III (Figura 10). En todos los perfiles de los catalizadores impregnados se observa una misma estructura, un pequeño pico que aparece sobre los 100-120 °C (en Au/ZrO_2 no aparece) y otro pico de más intensidad-área sobre los 240-260 °C que en el caso del Au/ZrO_2 es mucho mayor que el resto de sólidos impregnados y se encuentra desplazado a mayores temperaturas (en torno a 300 °C). El ZrO_2III presenta también una estructura similar en sus picos, pero en este caso el pico inicial (100-120 °C) es muy intenso, al contrario que en los catalizadores impregnados.

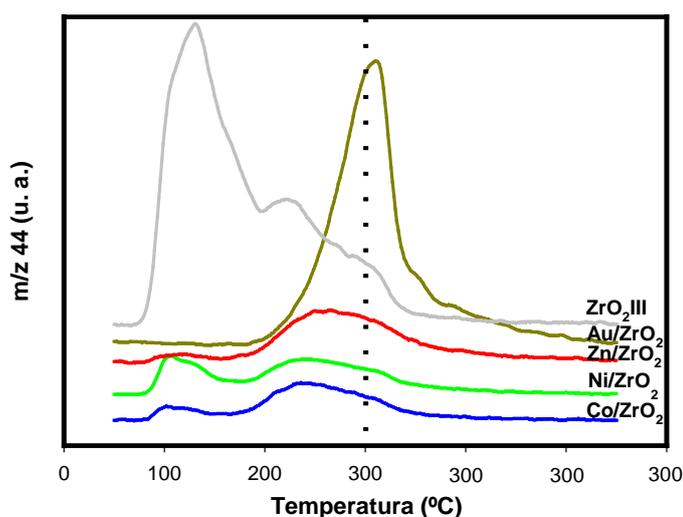


Figura 10.- Perfiles TPD- CO_2 hasta 300 °C de los catalizadores de la tercera serie.

En este estudio podemos destacar la presencia de, al menos, dos tipos de centros básicos, uno sobre los 100 °C y otro sobre los 250-300 °C, los cuales se ven claramente afectados por el proceso de impregnación con cloruros metálicos. Este hecho es más evidente en lo que respecta al primer pico (100 °C). La evidente pérdida de basicidad de los catalizadores impregnados frente al óxido de zirconio de partida, calcinado a 300 °C, indica que durante el proceso de impregnación los cationes se sitúan principalmente sobre los centros básicos del óxido de zirconio, anulándolos y generando en su lugar tanto centros de carácter ácido, como básico, lo que daría sentido tanto a los resultados de TPD-PY como de TPD-CO₂.

Comparando la basicidad de todos los catalizadores de esta tesis, de nuevo son los catalizadores de la primera serie los que presentan los valores más altos, sobre todos los catalizadores sintetizados mediante co-precipitación. Esto se debe, como ya se comentó, a que la síntesis de óxidos mixtos no produce la anulación de los centros básicos superficiales que se produce durante la impregnación como sucede en los catalizadores sintetizados por ese procedimiento. Los catalizadores impregnados son, en consecuencia, los que menor basicidad presentan.

3.2 Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley

Las reacciones de reducción de MPV de crotonaldehído empleando propan-2-ol como dador de hidrógeno se realizaron, en fase gaseosa, a 150 y 200 °C de temperatura. En los capítulos anteriores se habían desarrollado catalizadores, que habían sido probados a 200 °C en la reacción de reducción de MPV de crotonaldehído. Sin embargo, en este caso, se procedió a trabajar tanto a 200 °C como a una temperatura menor procurando evitar la pérdida de las especies cloradas impregnadas, ya que uno de los objetivos es la generación de centros ácidos de Lewis en el óxido de zirconio a través de la impregnación con cloruros metálicos.

A pesar de existir diferencias notables en el comportamiento de cada uno de los catalizadores sintetizados, en términos generales la reacción presenta inicialmente valores altos de conversión y selectividad. Sin embargo, la conversión cae rápidamente en un proceso progresivo de desactivación hasta alcanzar valores mínimos de conversión de crotonaldehído a las 5 horas de reacción, que varían dependiendo de la temperatura de reacción y del catalizador (Figura 11).

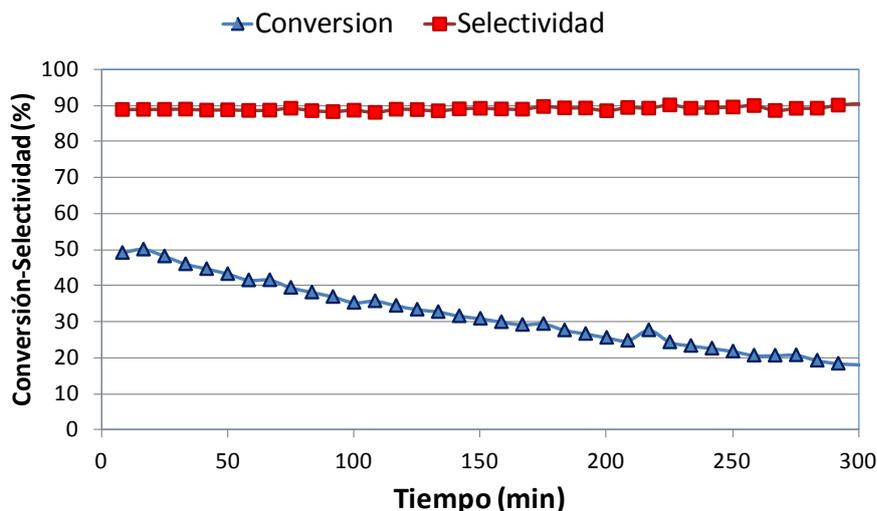


Figura 11.- Conversión de crotonaldehído y selectividad a alcohol crofílico en la reducción MPV sobre el catalizador Au/ZrO_2 150 a $150\text{ }^{\circ}C$.

La selectividad de la reducción MPV de crotonaldehído hacia 2-buten-1-ol es alta, situándose generalmente en torno al 90 %, presentando unos valores que en el peor de los casos son superiores al 60 %. Este hecho ya se observó tanto en la primera serie de catalizadores, así como en los catalizadores de la segunda serie. El óxido de zirconio probablemente participe activamente en estas altas selectividades.

3.2.1 Reducción de MPV a $150\text{ }^{\circ}C$

Los resultados de actividad catalítica a $150\text{ }^{\circ}C$, mostrados en Tabla 5, ponen de manifiesto cómo la impregnación del ZrO_2 III conduce a una clara mejoría de la actividad catalítica siendo, en todos los casos, el rendimiento a 2-buten-1-ol inicial (a 50 min) muy superior en los catalizadores impregnados (19-43 %) frente al del ZrO_2 III (10 %). No obstante, en todos los casos se observan los procesos de desactivación comentados anteriormente, siendo en algunos casos muy severos como ocurre en los sólidos Co/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 , perdiendo prácticamente toda la actividad catalítica a los 300 min de reacción. Por otro lado, los catalizadores Au/ZrO_2 y Zn/ZrO_2 , aun perdiendo parte de su actividad catalítica inicial, mantienen rendimientos a 2-buten-1-ol del orden del 20 % tras 5h de reacción. El orden de los catalizadores en función del rendimiento a 2-buten-1-ol a $150\text{ }^{\circ}C$ tras 300 min de reacción es:



En la Tabla 5 se muestran los datos de rendimiento a 2-buten-1-ol de los catalizadores, en los que podemos observar cómo la desactivación tiene un comportamiento similar para los catalizadores de oro y zinc, por un lado, y de cobalto y níquel por otro.

Catalizador	Reacción-150°C			Reacción-200°C		
	50	150	300	50	150	300
Au/ZrO ₂	43,2	31,1	20,9	22,9	21,6	20,5
Co/ZrO ₂	41,2	12,2	0,6	46,2	28,4	14,6
Ni/ZrO ₂	18,7	6,5	1,2	42,3	25,8	17,4
Zn/ZrO ₂	31,6	22,9	19,1	26,2	16,1	11,5
ZrO ₂ III	9,9	7,0	5,6	44,1	29,9	21,6

Tabla 5.- Rendimiento a 2-buten-1-ol de los catalizadores de la 3ª serie a 150 y 200 °C.

3.2.2 Reducción de MPV a 200 °C

Por otro lado, a pesar de lo que cabría esperar, el rendimiento a 2-buten-1-ol no mejora en todos los casos al aumentar la temperatura de reacción. Como se observa en la Tabla 5, Co/ZrO₂, Ni/ZrO₂ y ZrO₂III presentan todos ellos un comportamiento similar entre si, con una mejora significativa en el desarrollo de la reacción, presentando unos rendimientos del orden del 45 % que disminuyen conforme avanza la reacción, no obstante, con una desactivación mucho menos pronunciada a esta temperatura. En cambio Zn/ZrO₂ y Au/ZrO₂ presentan actividades iniciales más bajas, del orden del 25 %, sin embargo, presentan una desactivación muy suave y gradual, sobre todo en el Au/ZrO₂, que le lleva a ser junto con ZrO₂III, el catalizador que mejor se comporta a 200 °C tras 5 h de reacción. El orden de actividad tras 300 min de reacción es:



Como se estudió en el capítulo 3, la temperatura óptima de reacción para el óxido de zirconio es 200 °C, por lo que es comprensible la mejora del ZrO₂III en la reacción a 200 °C respecto a 150 °C. Sin embargo, la gran diferencia en la actividad catalítica de Co/ZrO₂ y Ni/ZrO₂ a 150 °C y 200 °C, indica la participación de algún factor adicional en ella además de la diferencia en la temperatura de reacción. Podría deberse a la pérdida de agua superficial lo que promueve la aparición de nuevos centros ácidos. Sin embargo, en dicho intervalo (150-200 °C), tanto en Co/ZrO₂ como en Ni/ZrO₂ los perfiles ATG mostraron un pequeño pico exotérmico sin una pérdida de peso evidente asociada, siendo para Co/ZrO₂ probablemente debido a la oxidación de Co²⁺ a Co³⁺, como se indicó anteriormente (Figura 2). Este hecho fue corroborado mediante FT-Raman en, al menos,

el catalizador Co/ZrO₂. La presencia de estas especies repercutiría positivamente en la actividad catalítica.

Por otro lado, la espectroscopia FT-Raman mostró la interacción Au-Cl en Au/ZrO₂, la cual podría ser causa de la mayor actividad. La interacción Mt-Cl probablemente exista en todos los catalizadores impregnados, ya que las señales de cloro y el desplazamiento de la señal de los metales en XPS son similares en todos los casos. La existencia de centros ácidos de Lewis en el Au/ZrO₂ que no aparecen en los restantes catalizadores puede ser, asimismo, la causa de su actividad catalítica menos propensa a la desactivación [32].

Los catalizadores Au/ZrO₂ y Zn/ZrO₂ mantienen tras 300 minutos de reacción un rendimiento en torno a 20 % tanto a 150 como a 200 °C. Sin embargo el resto de catalizadores presenta un comportamiento catalítico claramente superior a mayor temperatura, respecto a sus valores a 150 °C. El comportamiento catalítico de todos los catalizadores de esta serie, así como de la presente tesis, viene marcado por procesos de desactivación fuertes, que varían ligeramente de unos catalizadores a otros. En el siguiente capítulo se presentarán todos los ensayos y estudios realizados con el fin de comprender y dilucidar las causas de esta desactivación.

4 REFERENCIAS.

1. D. Guillaume, S. Gautier, I. Despujol, F. Alario, P. Beccat, *Catal. Lett.* 43 (1997) 213
2. C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday T.* 89 (1993)1387
3. J.F. Miñambres, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *J. Mol. Cat. A-Chem* 38 (2011) 121
4. J.F. Miñambres, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *J. Catal.* 295 (2012) 242
5. H. Hinou, N. Saito, T. Maeda, M. Matsuda, Y. Kamiya, S.I. Nishimura, *J. Carbohydr. Chem.* 30 (2011) 575
6. B.M. Reddy, H. Jin, D.S. Han, S.E. Park, *Catal. Lett.* 124 (2008) 357
7. A.A. Rahman, *Thermochim. Acta* 85(1985) 3
8. T.N. Ramesh, *J. Solid. State Chem.* 183(2010)1433
9. H.C. Zeng, J. Lin, W.K. Teo, F.C. Loh, K.L. Tan, *J. Non-Cryst Solids* 181 (1995) 49
10. M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2385
11. P.J. Murphy, M.S. Lagrange, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 62 (1998) 3515
12. S. Farhadi, J. Safabakhsh, *J. Alloy. Compd.* 515 (2012) 180
13. Y. Lou, L. Wang, Y. Zhang, Z. Zhao, Z. Zhang, G. Lu, Y. Guo, *Catal. Today* 175(2011) 610
14. V.N. Zhitomirsky, L. Burstein, R.L. Boxman, S.K. Kim, *Appl. Surf. Sci* 256 (2010) 6246
15. T. Tanuma, H. Okamoto, K. Ohnishi, S. Morikawa, T. Suzuki, *Appl. Catal. A-Gen* 359 (2009) 164
16. G.K.Chuah, S.Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H.Liu, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1639
17. G. Atanasova, D. Guergova, D. Stoychev, A. Naydenov, P. Stefanov, *Defect. Diffus. Forum* 159 (2010) 91
18. M.C. Militello, S.J. Simko, *Surf. Sci. Spectra* 3 (1994) 387
19. M. Kitagawa, N. Kojima, T. Nakajima, *J. Chem. Soc. Dalton* 11 (1991) 3121
20. S. Sepulveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, E. de la Rosa, A. Torres-Castro, V. Gonzalez-Gonzalez, M. Jose-Yacamán, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 172
21. "Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy"-C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muillenber, (1979) Perkin-Elmer Corp.

22. J.C Klein, D.M. Hercules, *J. Catal.* 82 (1983) 424
23. M. Hasik, I. Kurskowska, A. Bernasik, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1703
24. D. Patil, P.Patil, V. Subramanian, P.A. Joy, H.S. Potdar, *Talanta* 81(2010) 37
25. Q. Yang, H. Choi, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal B-Environ* 74 (2007)170
26. N. Kitakatsu, V. Maurice, V. Hinnen, P. Marcus, *Surf. Sci.* 407 (1998) 36
27. F. Arena, A. Licciardello, A. Parmaliana, *Catal. Lett.* 6 (1990) 139
28. V. Adeeva, J.W. Dehann, J. Janchen, G.D. Lei, V. Schunemann, L.J.M. Vandeven, W.H.H. Sachter, R.A. Vansonten., *J Catal.* 151 (1995)364
29. B. Li, R.D. Gonzalez, *Catal. Today* 46 (1998) 55
30. K.T. Wan, C.B. Khouw, M.E. Davis, *J. Catal.* 158 (1996) 311
31. G. Connell, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 101(1986) 103
32. J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N. Hodge, J.G. Zhang, A. Burrows, C.J. Kiely, G.S. Hutchings, *Phys. Chem.* 3 (2011) 4113

Capítulo 6

**Estudio de los procesos de desactivación en la
reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de
crotonaldehído sobre catalizadores basados en óxidos
de zirconio**

1 INTRODUCCIÓN

Idealmente la actividad catalítica no se ve afectada durante el desarrollo de la reacción debido a que, por definición, el catalizador debe quedar inalterado en el proceso. Sin embargo, en la realidad, todos los catalizadores acaban por perder su actividad tras periodos de tiempo que varían según las características de cada proceso y catalizador.

Existen multitud de investigaciones centradas en la desactivación o pérdida de actividad catalítica en las que se enumeran procesos de desactivación catalítica muy variados. Estos, generalmente, se agrupan en seis mecanismos intrínsecos de decaimiento catalítico, a saber: envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica, formación de compuestos volátiles, reacciones vapor-sólido y fallos mecánicos del catalizador. Las causas últimas de los distintos tipos de desactivación se deben, básicamente, a procesos de tipo mecánico, químico y térmico.

1.1 Clasificación de los tipos de desactivación catalítica

1.1.1 Envenenamiento

Es el proceso de desactivación producido por la quimisorción fuerte de los reactantes, productos o subproductos de reacción, sobre los centros activos del catalizador que, de otra manera, serían hábiles para la catálisis. Las especies que actúan como venenos son sustancias que, en las condiciones de reacción, presentan una mayor afinidad química hacia los centros activos que el resto de compuestos presentes en el medio, lo que produce una adsorción relativamente fuerte respecto a las otras especies.

Los mecanismos por los que un agente envenenador puede afectar a la actividad catalítica son múltiples. Un adsorbato fuertemente unido a la superficie del catalizador bloquea desde uno hasta al menos tres-cuatro sitios activos (dependiendo del tamaño del adsorbato), así como pueden provocar la oclusión de la boca de los poros. La unión fuerte de un átomo a la superficie implica, además, una modificación electrónica del entorno o bien una modificación estructural de la superficie, las cuales pueden acarrear la deshabilitación-desactivación de los centros activos cercanos, modificando la capacidad de adsorción y/o disociación de moléculas de reactivo.

1.1.1.1 Tipos de envenenamiento:

- Envenenamiento selectivo: en este tipo de procesos se desarrolla una adsorción preferente del veneno en los centros más activos catalíticamente, incluso cuando el agente envenenante se encuentra a bajas concentraciones.
- Envenenamiento anti-selectivo: en este caso los centros que antes son desactivados o envenenados son aquellos que no producen una gran actividad catalítica.
- Envenenamiento no-selectivo: el efecto del envenenamiento es función directa de la concentración de veneno en la reacción, y no lleva asociados factores de selectividad.

Dos claves importantes para alcanzar una profunda comprensión del fenómeno del envenenamiento son la determinación tanto de la estructura del agente envenenante como de la estructura del centro activo donde se adsorbe, para tener de ese modo una idea certera de la interacción veneno-catalizador.

1.1.2 Ensuciamiento

El ensuciamiento es la deposición física (mecánica), sin ningún tipo de interacciones químicas específicas, de especies desde el medio de reacción a la superficie del catalizador, lo que genera una pérdida de actividad debido al bloqueo de los centros activos o de los poros. Como resultado de la continuada deposición de sustancias puede llegar a producirse la rotura de las partículas del catalizador, el material acumulado en las grietas superficiales acaba rompiendo la partícula en la que se encuentran, y produciendo el taponamiento de los poros del catalizador, y reduciendo el área superficial activa.

1.1.3 Degradación térmica y sinterización

La desactivación de catalizadores inducida térmicamente resulta como consecuencia de diversos cambios producidos por la exposición del catalizador a altas temperaturas. De este modo, el crecimiento cristalino de la fase catalítica reduce el área superficial, siendo una de las principales causas de pérdida de actividad catalítica por degradación térmica. Por otro lado, la elevada temperatura puede producir transformaciones químicas de la fase catalítica que pueden generar una nueva fase no-catalítica. La pérdida de área activa

catalíticamente y la pérdida de porosidad son procesos denominados “sinterización”, que propician el transporte superficial de elementos catalíticos ajenos al soporte y provocan la coalescencia de partículas o moléculas catalíticamente activas.

1.1.4 Reacciones gas/vapor-sólido

La desactivación, en este caso, se debe a la modificación química del catalizador mediante una serie de rutas químicas que llevan a la inutilización del mismo. Sin embargo, en este caso particular, la pérdida de actividad se debe a la formación de una nueva fase inactiva catalíticamente, provocada por reacciones químicas con moléculas presentes en el catalizador, o bien, en el medio de reacción.

Este tipo de desactivación se puede producir por la pérdida de especies catalíticamente activas al formar compuestos volátiles, o bien mediante la difusión de éstas. La pérdida de metal a través de la volatilización directa es, generalmente, una ruta insignificante en la desactivación de catalizadores. Por el contrario, la pérdida indirecta de metal a través de la formación de especies volátiles, puede ser significativa en un amplio rango de condiciones, incluidas condiciones relativamente suaves.

1.1.5 Fallos mecánicos del catalizador

Los fallos mecánicos de los catalizadores son observados en diversas formas tales como: aplastamiento, desgaste y erosión. Todos ellos se deben principalmente a parámetros ingenieriles tales como la carga de catalizador, flujo altos, elevadas presiones, etc, las cuales se producen en reacciones llevadas a cabo a mayores escalas.

1.2 Deposición de sustancias carbonáceas y formación de coque

Hasta aquí se han desarrollado los distintos tipos de desactivación siguiendo la clasificación de Bartholomew [1]. Sin embargo hemos eludido premeditadamente hacer cualquier mención a la formación de coque, que detallaremos a continuación, ya que se encuadrada entre el envenenamiento y el ensuciamiento catalítico, los cuales podrían ser algunos de los procesos de desactivación presentes en nuestros catalizadores, como veremos durante el desarrollo de este capítulo.

La deposición de carbón y de compuestos carbonáceos en la superficie del catalizador, así como en los poros del mismo, conforma un tipo particular de desactivación. Los compuestos carbonáceos quedan retenidos superficialmente a través de procesos que pueden involucrar tanto la quimisorción como la fisorción. Para este tipo de procesos la diferencia entre ensuciamiento y envenenamiento es un tanto arbitraria. Sin embargo, se asocia el ensuciamiento a las deposiciones de carbón, mientras que la formación de coque se relaciona con la condensación de compuestos hidrocarbonados en la superficie catalítica mediante interacciones químicas (envenenamiento).

Diversos estudios de los tipos de coque y su localización revelaron que son más importantes la estructura y localización de éste que la cantidad de agente envenenante en el efecto que tienen sobre la actividad catalítica [2].

1.2.1 Deposición de carbón

Los efectos de la formación de carbón se suelen dar en catalizadores con metales soportados, tanto mediante quimisorción fuerte en forma de monocapa como en adsorción física en multicapas bloqueando en ambos casos el acceso de los reactivos a los centros superficiales del metal. También se puede producir el encapsulamiento total de la partícula metálica, lo que supone su total desactivación, así como la oclusión de los micro- y mesoporos de modo que el acceso de los reactivos a muchos centros activos es impedido.

La velocidad a la cual las especies carbonáceas se acumulan en una reacción y unas condiciones dadas puede variar significativamente con la estructura del catalizador, incluido el tipo de metal, el tamaño del cristal metálico y soporte del catalizador.

1.2.2 Formación de coque

La formación de coque es más usual sobre catalizadores compuestos por óxidos y, sobre todo, se da en reacciones de cracking que involucran precursores como olefinas o compuestos aromáticos [3]. Las reacciones de deshidrogenación y ciclación de los intermedios carbocatiónicos formados sobre los centros ácidos generan compuestos aromáticos los cuales, además, reaccionan hacia moléculas polinucleares de alto peso molecular que condensan como coque. El orden de reactividad para la formación de

coque depende claramente de la estructura de las moléculas involucradas en el proceso: aromáticas polinucleares > aromáticas > olefinas > alcanos ramificados > alcanos normales. Es lógico pensar que las estructuras con mayor carácter aromático favorecen la condensación de moléculas que posteriormente evolucionan para formar coque. Otros factores importantes para la formación de coque son la acidez y estructura de los poros del catalizador.

1.3 Cinéticas de desactivación

La desactivación catalítica obedece a diferentes cinéticas de acuerdo con el mecanismo de bloqueo de los centros activos. De este modo, los cambios producidos en el catalizador durante la reacción debidos a la desactivación catalítica pueden seguir diferentes tendencias: un agudo descenso de la actividad catalítica en el inicio del proceso, o bien, una suave y continúa disminución de la actividad catalítica. En la descripción cinética de la desactivación catalítica en el desarrollo de la reacción existen dos aproximaciones: cinética de desactivación “separable” y cinética de desactivación “no-separable” [3].

En la cinética de desactivación “separable” la velocidad del proceso global y la desactivación son independientes. Por tanto, la desactivación se expresa en forma del producto de la función de velocidad de la reacción del catalizador limpio y una función característica del cambio de la actividad catalítica, donde ambas son independientes y no se influyen.

Por otro lado, la aproximación cinética de desactivación “no-separable”, está basada en el principio de que existiría una correspondencia entre la cinética de la reacción principal, la cinética de generación de agentes bloqueantes y la cinética de desactivación. Ésta cinética se suele asociar a procesos en los que la desactivación se produce por formación de coque, la cual está directamente relacionada con la cinética de la reacción principal. En estos casos, la desactivación tiene cierto carácter selectivo ya que los centros catalíticos más activos producirán más coque, y por tanto se desactivarán en primer lugar.

El uso de factores cinéticos separables para reacciones en las que la desactivación se debe a mecanismos de decaimiento catalítico por envenenamiento conlleva ciertas dificultades [4]. De hecho, podemos suponer que la aplicación de factores separables sólo se debe

asociar a casos en los que la relación entre la velocidad de reacción y la cantidad de veneno en la superficie no sea lineal [5].

Los cambios en la selectividad durante la reacción proporcionan una evidencia de cinética de desactivación “no-separable”. El cambio de selectividad implica necesariamente la modificación de la actividad catalítica durante la evolución de la reacción. La literatura está repleta de correlaciones que evidencian la pérdida de actividad catalítica y la cantidad de veneno adsorbido, en las que la cantidad de agente envenenante provoca la pérdida de actividad catalítica. En cambio, las distintas definiciones teóricas dadas para la actividad catalítica provocan dudas sobre estas correlaciones [6].

Por otro lado, se puede intuir que la cinética separable es correcta para catalizadores con superficie no uniforme [6].

1.4 Desactivación en óxidos de zirconio

El óxido de zirconio ha sido ampliamente utilizado como catalizador y lleva asociado, en la gran mayoría de las ocasiones, procesos de desactivación catalítica [7-8]. De este modo, es conocida y existen muchos estudios de desactivación de catalizadores basados en óxidos de zirconio en la isomerización de alcanos para aumentar el octanaje de gasolinas (zirconia sulfatada, mezclas ceria-zirconia, mezclas con óxidos de hafnio y otros elementos) [7-9]. En todos ellos se postula siempre la formación de coque o la deposición de carbón como una de las principales causas de la desactivación.

Sin embargo, las causas de la desactivación son atribuidas a características particulares del sólido objeto de estudio. Por tanto, no se puede generalizar ni extender a causas comunes para todos los óxidos de zirconio. De este modo, no existen teorías claras sobre el comportamiento de los catalizadores durante la desactivación ni las causas exactas de la misma. El óxido de zirconio tampoco se ha estudiado en profundidad en estudios de desactivación más concretos.

Por otro lado, uno de los aspectos más importantes en el estudio de la actividad catalítica de compuestos basados en óxido de zirconio es la relación entre ésta y la presencia centros ácidos: Brønsted y Lewis. En el presente trabajo se han confirmado la presencia de ambos mediante espectroscopia FT-Raman y DRIFT de piridina quimisorbida. Los

procesos de síntesis del catalizador conllevan calcinaciones que provocan la eliminación de una mayoría de los grupos OH superficiales y con ello la pérdida de los centros de Brønsted en la superficie [10]. Para evitar este hecho, en este trabajo ningún catalizador fue calcinado a temperaturas superiores a 300°C, si bien es fácil encontrar en la bibliografía un gran cantidad de trabajos con zirconia sulfatada en los que se obtienen centros ácidos de Brønsted y permiten procesos de calcinación a temperaturas superiores a 300 °C [7,11-12].

1.5 Desactivación en los sólidos estudiados

Todos y cada uno de los catalizadores sintetizados en la presente tesis presentan evidentes procesos de desactivación o pérdida de la actividad catalítica a lo largo del proceso de reacción (Figura 1), como hemos visto en los apartados de reactividad en la reducción de MPV de los capítulos 3, 4 y 5. La mayoría de los catalizadores presentaron tras 5 horas de reacción menos de la mitad de la actividad catalítica inicial, en los mejores casos, o la desactivación total, en los sólidos menos activos.

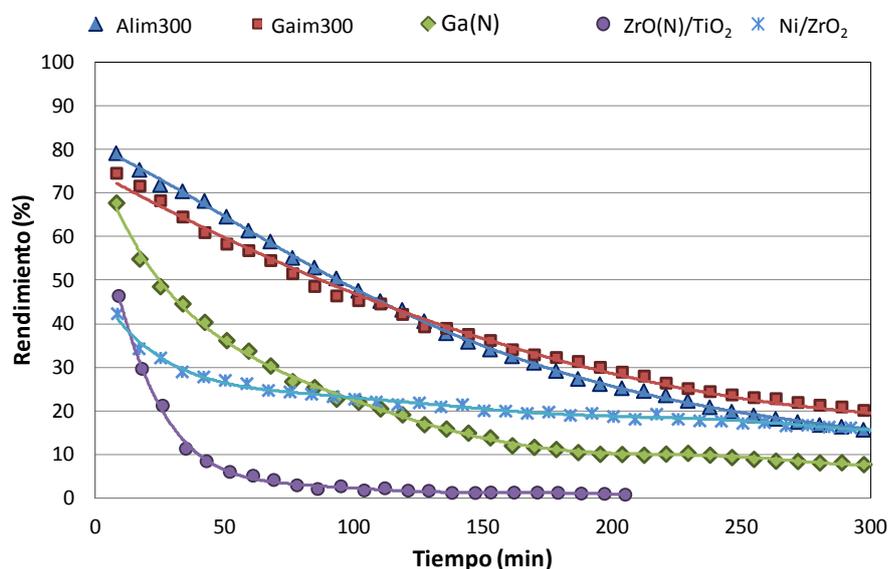


Figura 1.- Procesos de desactivación en la reacción de MPV a 200 °C en distintos catalizadores usados en el desarrollo de la tesis: Rendimiento a 2-buten-1-ol (conversión x selectividad) vs tiempo (min).

En general, los catalizadores sufren una desactivación selectiva la cual conlleva una rápida pérdida de actividad catalítica en los primeros estadios de la reacción. Este tipo de

desactivación se da en catalizadores que presentan centros de gran actividad catalítica que rápidamente son desactivados, mientras que los centros con menor actividad requieren largo tiempo para su desactivación total. Este comportamiento se encuadraría dentro de una cinética de desactivación “no-separable”.

Por otro lado, es sabido que la desactivación de catalizadores ácidos en procesos relacionados con compuestos orgánicos suele venir provocada por la formación de coque, o bien por la adsorción fuerte y permanente de compuestos (envenenamiento). En el primer caso, la regeneración del catalizador (“decoking”) suele llevarse a cabo mediante la combustión del coque en atmósfera con oxígeno a 450-550°C [13]. Para los catalizadores constituidos por óxidos y zeolitas con suficiente estabilidad térmica, la combustión es un método eficiente de recuperación de la actividad catalítica [14]. También han sido ampliamente estudiados los procesos de limpieza y la realización de ciclos de reacción en catalizadores basados en óxido de zirconio, ya sea sulfatado, con cerio u otras mezclas de éste con distintos óxidos metálicos [7,15].

Existen muchas teorías que explican las desactivaciones iniciales fuertes como la que afecta a nuestros catalizadores, a saber: *i)* pérdida de especies activas superficiales [16]; *ii)* presencia de agua en el catalizador [17]; *iii)* cambios en la relación entre los centros ácidos de Lewis y centros ácidos de Brønsted [9]; *iv)* cambios en la acidez superficial [18]; e *v)* incluso cambios en la estructura cristalina del catalizador [8].

En el desarrollo de este capítulo estudiaremos detalladamente los procesos de desactivación de nuestros catalizadores intentando vislumbrar las causas de las mismas, así como obtener posibles soluciones.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Primera serie de catalizadores: ZrO₂ modificado con Al, Ga e In

Inicialmente, al observarse la pérdida de actividad catalítica de los catalizadores en las reacciones en flujo gaseoso (conversión de crotonaldehído), se realizaron ensayos disminuyendo la temperatura de reacción, para intentar dilucidar si ésta era un aspecto determinante en la desactivación. De ese modo, se ensayó a 150 °C la reducción de MPV con ZrO₂ y Alim300 como catalizadores.

2.1.1 Reacciones de segundo ciclo

Tras las reacciones principales comentadas en el capítulo 3 se realizaron procesos de limpieza pos-reacción de 12-15 h de duración a 300 °C en flujo de aire sintético, 40 mL/min (similar al proceso de limpieza pre-reacción). Este ciclo de reacción-limpieza fue repetido dos veces consecutivas para el catalizador Alim300.

2.1.2 Envenenamiento

Con el objeto de determinar en qué modo los centros ácidos y básicos afectan la reacción de reducción de crotonaldehído mediante la reacción MPV, y cómo influyen en los procesos de desactivación se realizaron ensayos de envenenamiento selectivo de los respectivos centros ácidos y/o básicos, introduciendo en el medio de reacción bases y ácidos como envenenadores de los catalizadores sintetizados.

La desactivación de los centros ácidos se llevó a cabo con piridina mediante dos procedimientos distintos: adición de piridina en la disolución de alimentación del flujo gaseoso del sistema de reacción (crotonaldehído al 0,5 M en propan-2-ol) a una décima parte de la concentración de crotonaldehído (piridina 0,05 M); y por otro lado, la saturación previa del catalizador mediante el borboteo en piridina líquida del flujo de nitrógeno usado en la limpieza inicial.

Por otro lado, el envenenamiento de los centros básicos se llevó a cabo introduciendo en el flujo de reacción CO₂. La introducción de CO₂ gaseoso en el carrier se llevó a cabo sustituyendo el gas portador inicial, nitrógeno, por una mezcla de argón con CO₂ al 5 % en volumen, igual al usado en las experiencias de TPD-CO₂. Dado que la sustitución del

gas portador podía afectar al desarrollo de la reacción se ensayaron los catalizadores estudiados en este apartado con flujo de argón para tomarlo como referencia a las reacciones realizadas en 5 % CO₂/Ar.

2.2 Segunda serie de catalizadores: nitratos puros y soportados sobre óxido de zirconio y óxido de titanio

Los catalizadores basados en óxido de zirconio, los basados en óxido de titanio, así como el catalizador denominado Ga(N) de entre los nitratos, se sometieron tras la reacción a un proceso de limpieza durante aproximadamente 12 horas en aire a 300 °C. Tras la limpieza se reinició un segundo ciclo de reacción con las mismas condiciones que la reacción inicial.

2.2.1 Reacciones de segundo ciclo

Al igual que en la 1ª serie, se volvió a ensayar la repetición cíclica de la reacción tras realizar el proceso de limpieza. En este caso, el proceso se realizó sobre GaimII mediante la repetición de cuatro ciclos de limpieza-reacción, que junto con la reacción inicial fueron un total de cinco reacciones. Con esto se pretende estudiar con mayor profundidad la desactivación y la reactivación observada en la primera serie de catalizadores. A su vez, y con este mismo catalizador, se alargó el tiempo de reacción hasta 15 h para observar el proceso de desactivación con más detalle y compararlo con los resultados obtenidos a un tiempo de reacción total similar al usado en los ciclos reacción/limpieza. Los parámetros y flujos usados fueron exactamente los mismos que los comentados en la primera serie.

2.2.2 Envenenamiento

Al igual que en la primera serie, se realizaron ensayos de envenenamiento con piridina. En esta serie se prescindió de los ensayos de envenenamiento con CO₂, ya que la acidez parece ser el factor más importante en la actividad catalítica de nuestros catalizadores.

En esta ocasión los ensayos con piridina en disolución y los ensayos que consistían en la saturación previa del catalizador con piridina se realizaron sobre catalizadores basados en

óxido de zirconio. Además, los ensayos de saturación previa con piridina también se realizaron sobre los nitratos. Los ensayos de envenenamiento fueron iguales a los realizados en la 1ª serie.

2.2.3 Estudios FT-Raman

Como ya se vio en los capítulos 3 y 4, se estudió mediante FT-Raman la interacción entre la superficie del catalizador y el principal reactivo y producto de la reacción, respectivamente. Del mismo modo, se realizaron espectros sobre los catalizadores usados en la reacción de MPV tras las 5 horas de reacción establecidas como modelo en esta tesis.

2.3 Tercera serie de catalizadores: óxido de zirconio modificado con cloruros metálicos

2.3.1 Reacciones de segundo ciclo

En esta tercera serie de catalizadores cuyo soporte sigue siendo óxido de zirconio se observaron una vez más los procesos de desactivación. En todos los catalizadores se mantuvieron las condiciones de reacción durante cinco horas, tras las cuales se realizó el proceso de limpieza anteriormente comentado, y posteriormente se reinició la reacción. Como vimos en el capítulo 5, debido al procedimiento de síntesis las reacciones se llevaron a cabo a dos temperaturas: 150 y 200°C.

2.3.2 Ensayos ATG-MS sobre catalizadores usados

Los catalizadores usados en las reacciones iniciales y posteriormente en los segundos ciclos fueron sometidos a estudio mediante ATG-MS de forma similar al realizado para la descomposición de nitratos del capítulo 4. El espectrómetro de masas (descrito en el capítulo 2) monitorizó en esta ocasión la señal $m/z = 44$, correspondiente al CO_2 , con el objeto de observar la combustión de los residuos carbonáceos retenidos en la superficie del catalizador tras la reacción. Los ensayos se realizaron por duplicado, primero en aire sintético y posteriormente en atmósfera inerte (argón) como flujo gaseoso de evacuación. En el segundo caso, para los ATG-MS realizados en atmósfera inerte además de la señal

$m/z = 44$ se monitorizaron las relaciones m/z correspondientes a todos los compuestos que intervienen o pueden aparecer en la reacción como productos o subproductos, a saber: crotonaldehído, propan-2-ol, acetona, 2-buten-1-ol, butanal, y butanol.

2.3.3 Caracterización de catalizadores usados

Como estudio complementario de la desactivación de los catalizadores se procedió a caracterizar los catalizadores desactivados tras su uso en la reducción de MPV. Se necesitó gran cantidad de catalizador usado, más del obtenido durante las reacciones estudiadas. Por tanto, se generó catalizador usado *ex profeso* en el set de reacción descrito en el capítulo 2. Estos sólidos usados se analizaron mediante: superficie BET, TPD-PY, DRIFT y XPS. Todos los instrumentos y técnicas usados en la caracterización son los descritos en el capítulo 2. En estos sólidos se consideró oportuno realizar los TPD-PY a 200 °C, temperatura de reacción, tanto para los usados como para los limpios para tener en cuenta las diferencias pre y pos-reacción.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Desactivación en primera serie: ZrO₂ modificado con Al, Ga e In

Los catalizadores obtenidos en la primera serie presentaron pérdida de actividad catalítica tanto en las reacciones estudiadas en fase líquida como en las estudiadas en fase gaseosa. En fase gaseosa, la desactivación se hace más evidente porque el flujo de reacción pone en contacto al catalizador con reactivos frescos constantemente, al contrario de lo que sucede en fase líquida donde la reacción tiende al equilibrio, lo que hace más complejo evaluar el proceso de desactivación. Por tanto, los estudios de desactivación se centrarán en las reacciones en fase gaseosa.

Los ensayos iniciales de reacción a 150 °C pretendían evitar la desactivación. Sin embargo no arrojaron grandes resultados en ese aspecto. La actividad catalítica a 150 °C conduce a pobres resultados de conversión y selectividad. Como ya se había comprobado en los ensayos iniciales en el capítulo 3, la temperatura óptima fue fijada a 200 °C, y los resultados de estos ensayos simplemente corroboraron los ensayos previos. Además, se observó que a pesar de trabajar a 150 °C, la desactivación seguía existiendo, y que se desarrollaba a un nivel comparable a la observada a 200 °C.

Dados los pobres resultados a 150 °C los ensayos se redirigieron hacia la posibilidad de regenerar el catalizador a 300 °C aplicando al final de la reacción el mismo procedimiento que se usó como activación de los catalizadores antes de la reacción. Este procedimiento dio buenos resultados, observándose cómo la actividad catalítica tras el el proceso de limpieza de los catalizadores fue en gran medida recuperada. No obstante, el catalizador mejora la actividad con respecto al final de la reacción inicial, pero no la recupera en su totalidad.

La realización de un tercer ciclo de reacción con un segundo proceso de limpieza previo, tuvo un comportamiento similar al observado en el segundo ciclo de reacción. De nuevo, la actividad catalítica al comienzo de la reacción es superior a la que presentaba el final de la anterior. En este caso también se produjo la desactivación progresiva, obteniéndose un perfil similar al obtenido en las dos reacciones previas, Figura 2. Por lo tanto, existe una parte de la pérdida de la actividad catalítica que es reversible con el proceso de

limpieza aplicado, y otra que es irreversible y que crece paulatinamente según aumenta el tiempo de reacción acumulado.

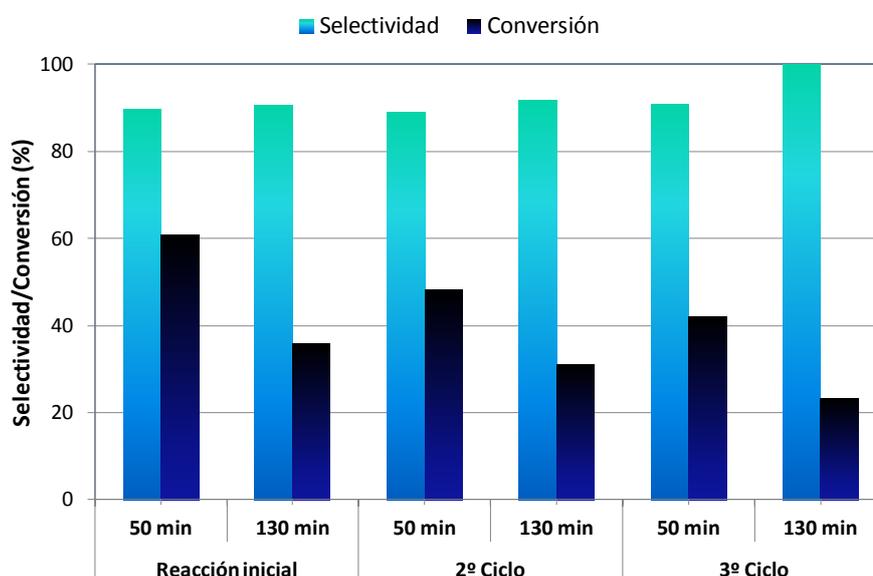


Figura 2.- Selectividad y conversión de los sucesivos ciclos de reacción a 50 y 130 min de reacción para el catalizador Alim300 (entre cada ciclo de reacción hay un ciclo de limpieza).

Por lo que respecta a la selectividad hacia 2-buten-1-ol, ésta aumenta ligeramente con el tiempo acumulado de reacción. La rápida desactivación observada en las reacciones estudiadas nos indujo a pensar que se trataba de envenenamiento selectivo de centros activos, lo que correspondería, según se ha comentado en la introducción a este capítulo, con una cinética de desactivación “no-separable” asociada con una pérdida de actividad catalítica fuerte a tiempos bajos de reacción que conforme la reacción avanza se hace menos pronunciada.

3.1.1 Ensayo de envenenamiento selectivo

3.1.1.1 Envenenamiento selectivo de los centros básicos con CO₂

En primer lugar, comentar que en las reacciones llevadas a cabo con argón (como referencia a las realizadas en 5 % CO₂/Ar), el comportamiento catalítico obtenido, a pesar de lo a priori esperado, fue distinto al obtenido usando nitrógeno como carrier. En estas reacciones se obtuvieron unos resultados claramente inferiores a los obtenidos en nitrógeno, salvo para el ZrO₂, el cual mostró unos resultados ligeramente superiores.

Las reacciones realizadas con 5 % CO₂/Ar muestran una actividad catalítica similar a las realizadas con argón puro. La actividad inicial es superior en ausencia de CO₂, salvo para los catalizadores con indio. Sin embargo, a medida que la reacción avanza la tendencia se invierte y son los catalizadores usados en 5 % CO₂/Ar los que más tarde se desactivan, aunque las diferencias son pequeñas, Figura 3.

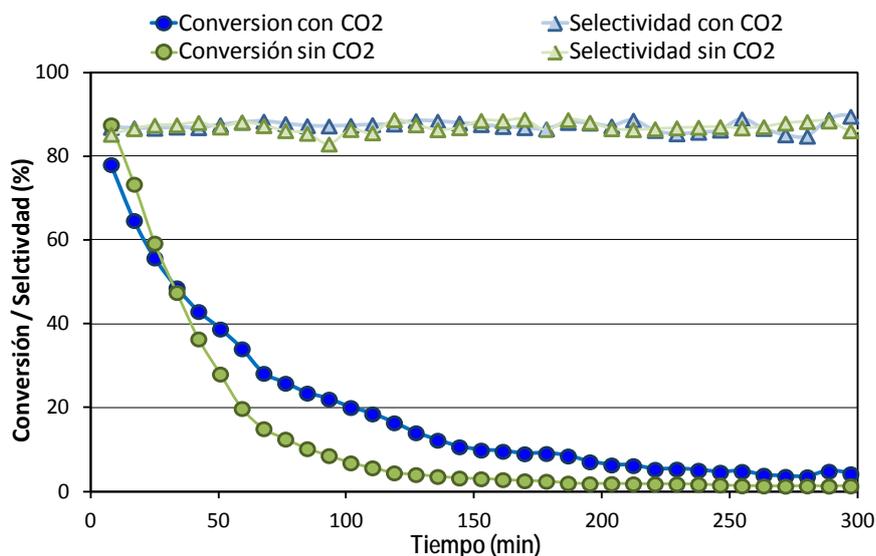


Figura 3.- Resultados de las reacciones MPV sobre Gaim300 con y sin CO₂ en flujo gaseoso de argón.

En la Tabla 1 se observa cómo la tendencia de Gaim300 se asemeja a la de los ensayos de envenenamiento de los demás catalizadores a los que se realizó este estudio (los impregnados calcinados a 300 °C y ZrO₂).

Catalizador	Atmósfera	Rendimiento a 2-Buten-1-ol (%)		
		30 min	150 min	300 min
Alim300	5% CO ₂ /Ar	45	10	3
	Ar	59	6	2
Gaim300	5% CO ₂ /Ar	44	8	3
	Ar	43	2	1
Inim300	5% CO ₂ /Ar	41	8	3
	Ar	32	8	0
ZrO ₂	5% CO ₂ /Ar	20	2	2
	Ar	22	3	0

Tabla 1.- Rendimiento a 2-buten-1-ol en reacciones con argón y 5 %CO₂/Ar.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las experiencias de TPD-CO₂, a la temperatura de reacción existen muchos centros básicos disponibles, aunque todos ellos de escasa fortaleza básica (Figura 4). Por lo que la escasa modificación de la actividad

catalítica observada implica que la relevancia de los centros básicos en la actividad catalítica de la reacción es poco importante.

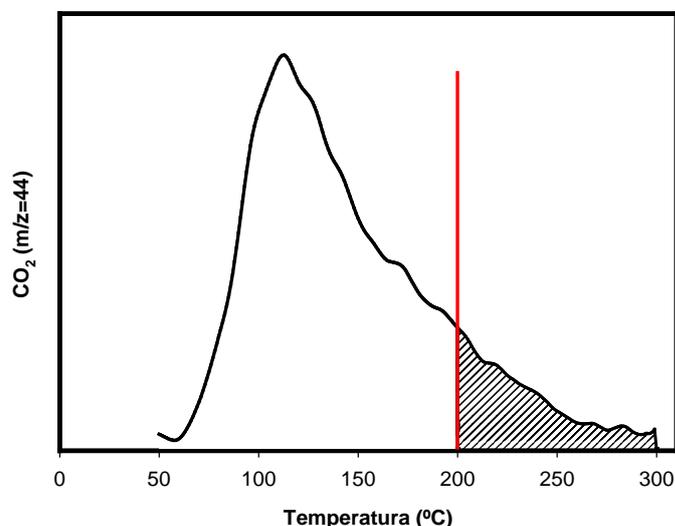


Figura 4.- Perfil TPD-CO₂ de Inim300 en el que se muestra coloreada la zona correspondiente a centros básicos que se mantendrían envenenados a la temperatura de reacción por la adsorción de moléculas de CO₂.

3.1.1.2 *Envenenamiento selectivo de los centros ácidos con piridina*

Las reacciones de envenenamiento selectivo de centros ácidos con piridina se realizaron mediante dos procedimientos distintos; la adición de piridina en la disolución de reactivos, la cual es evaporada e inyectada en el flujo de nitrógeno, por un lado, y por otro, la saturación previa del catalizador con un flujo gaseoso con piridina evaporada (de un modo similar a lo realizado en los TPD-PY) en dos ensayos independientes. Ambos arrojaron resultados diferentes, Tabla 2. En primer lugar, los ensayos con piridina en disolución mostraron poca variación respecto a la reacción de referencia sin ningún agente envenenante.

Suponemos pues, que en los ensayos de envenenamiento con piridina cuando ésta es transportada por el flujo de reacción junto con el resto de compuestos: crotonaldehído e propan-2-ol, no presentaba una competencia real en la adsorción sobre los centros activos respecto a los compuestos de reacción. Este hecho puede ser explicado por la menor concentración de piridina en la disolución que es inyectada en el flujo de reacción (diez veces menor que la del crotonaldehído), que apenas afecta al desarrollo de ésta.

Catalizador	Reacción	Rendimiento a 2-Buten-1-ol (%)		
		30 min	150 min	300 min
ZrO ₂	PY (saturación previa)	14	1	0
	PY (0,5 M en alimentación)	14	3	2
	Sin PY	15	3	0
Alim300	PY (saturación previa)	39	8	3
	PY (0,5 M en alimentación)	67	24	10
	Sin PY	70	34	16
Gaim300	PY (saturación previa)	35	7	2
	Sin PY	64	36	19
Inim300	PY (saturación previa)	28	2	1
	Sin PY	61	23	10

Tabla 2.- Resultados de las reacciones de envenenamiento con piridina de la reducción de MPV con diversos catalizadores de la primera serie.

Sin embargo, las reacciones en las que el envenenamiento se produjo mediante saturación previa con piridina muestran una actividad y una evolución frente al tiempo diferente. De igual modo, difiere también respecto a la reacción llevada a cabo sin envenenamiento del catalizador. Los perfiles de reacción (conversión vs tiempo) muestran tanto una actividad inicial menor como una desactivación total en mucho menos tiempo, Figura 5.

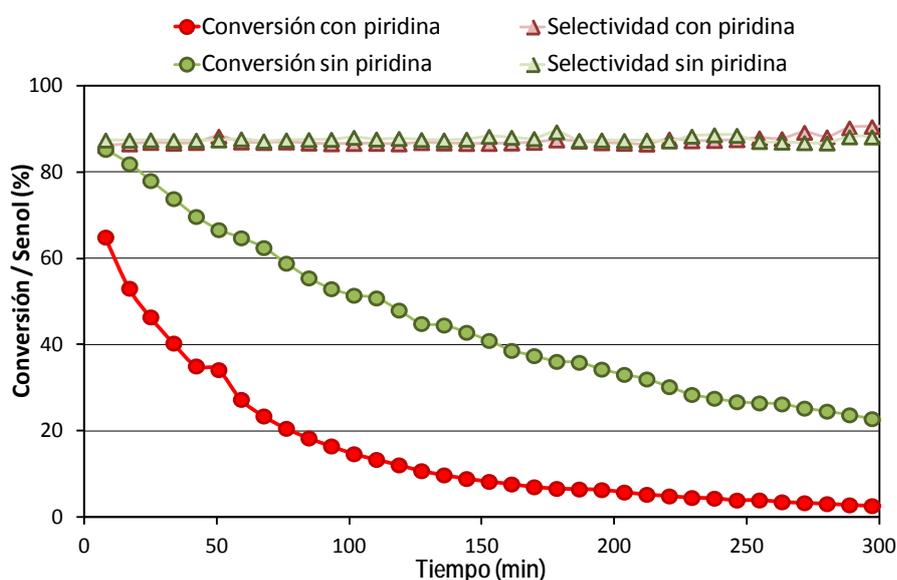


Figura 5.- Desarrollo de la reacción MPV sobre Gaim300, con saturación previa del catalizador con piridina usada como agente envenenante y la reacción con catalizador fresco (nitrógeno).

Esta caída de la actividad debe ser asociada al envenenamiento de los centros ácidos superficiales de los catalizadores por parte de la piridina, provocando un envenenamiento selectivo de éstos, los cuales se perfilan como los principales responsables de la actividad catalítica. Este envenenamiento genera un comportamiento cinético que correspondería,

según se ha comentado en la introducción a este capítulo, a una reacción de cinética “no-separable”.

Parece evidente que la saturación previa del catalizador hace que la piridina ocupe parte de los centros ácidos antes del inicio de la reacción, dejándolos inactivos para la catálisis de la reacción de MPV, lo que concuerda con una actividad inicial menor, Figura 5. Como se observa en la Figura 6, gran parte de los centros ácidos se encuentran “ocupados” por la piridina a la temperatura de reacción, que tenderá a asociarse preferentemente con los centros ácidos fuertes, y por tanto más activos [3, 19]. La desactivación, provocada posiblemente por la deposición de residuos carbonáceos (ensuciamiento), se da de manera más rápida ya que existen menos centros ácidos disponibles para catalizar la reacción.

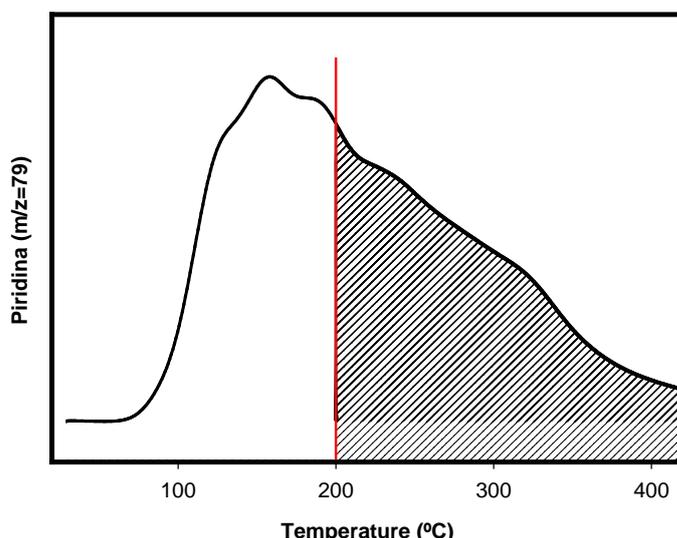


Figura 6.- Perfil TPD-PY en el que se muestra coloreada la zona correspondiente a centros ácidos ocupados con piridina a la temperatura de reacción.

La selectividad a 2-buten-1-ol en algunos casos concretos mejora ligeramente. Por ejemplo, Alim300 (Figura 7) mejora la selectividad del proceso a medida que se pierde actividad catalítica (menores conversiones). No en todos los catalizadores se aprecia este hecho claramente, aunque se intuye esta tendencia, si bien es cierto, que los valores de selectividad no distan en exceso de los obtenidos en la reacción sin envenenamiento previo del catalizador.

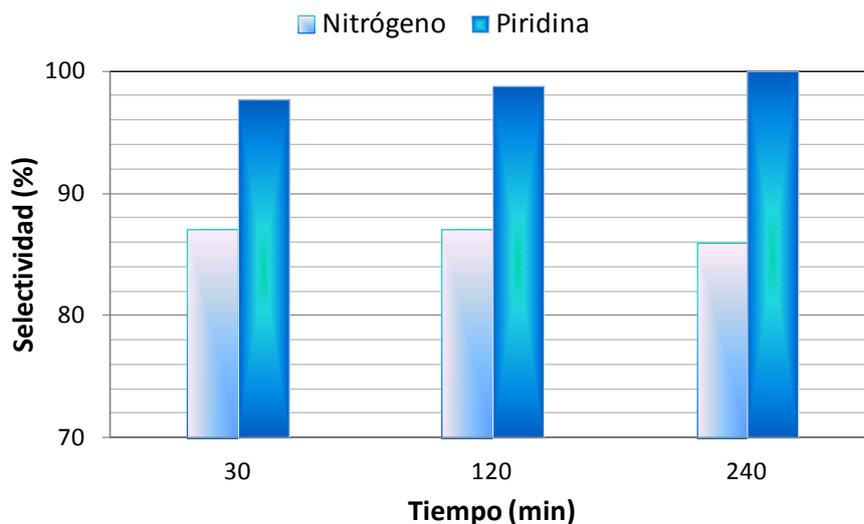


Figura 7.- Diferencia de selectividad de Alim300 entre la reacción en nitrógeno y las reacciones de envenenamiento de catalizadores mediante saturación con piridina.

Esto implicaría que los centros no desactivados, son los que tienen mejor selectividad hacia 2-buten-1-ol. Este hecho, aunque de manera sutil, también se observa en el segundo ciclo de reacción (Figura 2). Los centros no desactivados, probablemente los más débiles, son, por tanto, los que mejor selectividad presentan.

Por otro lado, teniendo en cuenta los estudios FT-Raman (Figura 9 del capítulo 3) sobre los sólidos saturados de piridina, los sólidos con mayor actividad catalítica son los que presentaban centros con una mayor componente ácida de Lewis, por lo que consideramos que los centros ácidos fuertes de nuestros catalizadores son mayoritariamente centros ácidos de Lewis, y principales responsables de la actividad catalítica. De hecho, en ZrO_2 la reacción apenas se ve afectada por el envenenamiento (Tabla 2), algo que corrobora esta aseveración, ya que como vimos en el capítulo 3 (Figura 9 del capítulo 3) este catalizador apenas presenta centros ácidos de Lewis.

3.2 Desactivación en la segunda serie: nitratos puros y soportados

3.2.1 Reacciones de segundo ciclo

En la Tabla 3 se pueden observar los valores de rendimiento a 2-buten-1-ol de las reacciones iniciales así como de los segundos ciclos de reacción en los casos en los que se realizaron.

Catalizador	Reacción inicial			Segundo ciclo		
	Rendimiento a 2-Buten-1-ol (%)			Rendimiento a 2-Buten-1-ol (%)		
	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min
GaimII	32	27	17	21	14	11
ZrO ₂ II	22	15	11	33	15	9
Ga(N)	27	9	4	18	10	3
Ga(N)/TiO ₂	4	1	0	9	3	0
ZrO(N)/TiO ₂	6	1	0	9	5	0

Tabla 3.- Rendimientos a 2-buten-1-ol de los catalizadores de la segunda serie en la reducción de MPV en fase gaseosa en la reacción inicial y en segundo ciclo de reacción.

El comportamiento de GaimII en segundo ciclo de reacción fue muy parecido al observado en Gaim en la primera serie de catalizadores. Como se observa en la Tabla 3, en todos los casos se recupera gran parte de la actividad catalítica perdida en la reacción inicial, y según avanza el segundo ciclo se produce, de nuevo, la desactivación gradual al igual que en la reacción inicial. En el catalizador Ga(N) se produce igualmente una recuperación de actividad catalítica similar a la del GaimII, sin embargo en éste la desactivación en el transcurso del segundo ciclo de reacción es más intensa que en GaimII. Los resultados más llamativos los obtenemos en el ZrO₂, donde no sólo se recupera la actividad catalítica sino que se obtienen mejores resultados, algo que también ocurre en los catalizadores basados óxido de titanio, si bien la actividad catalítica de éstos sigue siendo muy baja a pesar de mejorar la actividad de la reacción inicial.

En general, durante el segundo ciclo de reacción la desactivación se hizo más patente ya que la pérdida de la conversión inicial es más rápida y la desactivación total se alcanza en mucho menos tiempo.

Por otro lado, se realizaron ciclos de reacción adicionales usando GaimII como catalizador. El ensayo presentó unos datos que dan consistencia a los resultados de la serie anterior. Las actividades catalíticas de los sucesivos ciclos de reacción fueron muy similares entre sí, aunque siempre menores a la obtenida en la reacción inicial, partiendo del catalizador limpio, como se puede apreciar en la Figura 8. La actividad inicial tras la limpieza es siempre superior a la actividad final del ciclo anterior.

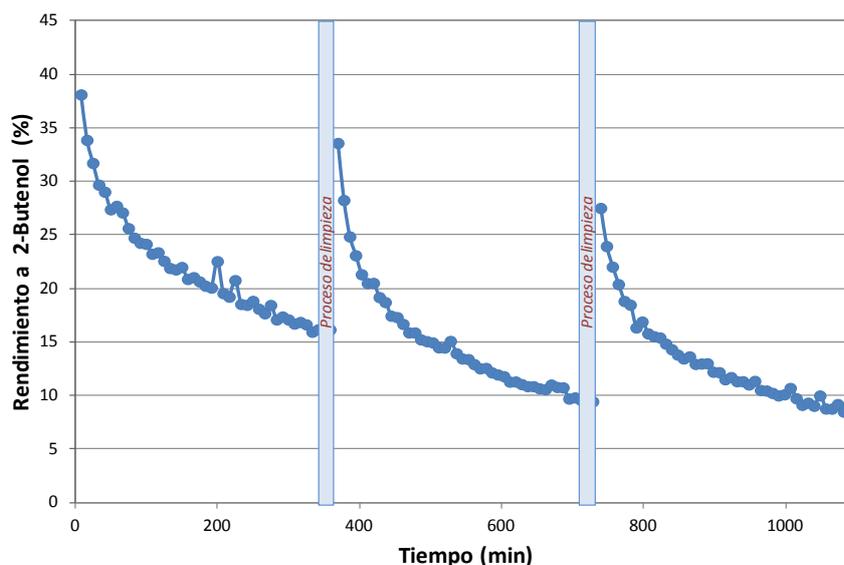


Figura 8.- Rendimiento a 2-buten-1-ol en la reducción de MPV de crotonaldehído a lo largo de tres ciclos de reacción para GaimII.

En la Figura 8, se observa cómo la actividad inicial nunca vuelve a los valores de la serie anterior. Es evidente, como ya se vio en la primera serie de catalizadores, que el proceso de desactivación se debe a la presencia de dos tipos de desactivación: una permanente que no es recuperable durante el proceso de limpieza ya que va aumentando a cada ciclo; y una recuperable que es la que posibilita la regeneración parcial del catalizador.

En cuanto a la reacción llevada a cabo de forma continua durante 15 horas, la actividad va cayendo constantemente (Figura 9) y, mediante extrapolación de la línea de tendencia asociada a los valores obtenidos, podemos deducir una desactivación total en torno a las 26 horas (1600 min).

Una vez más, en estas experiencias se observa la tendencia, aunque ligera, de la selectividad hacia valores cada vez más altos (Figura 9). La selectividad, al contrario de lo que ocurre con la conversión, no se ve afectada por la limpieza. De nuevo, podemos comprobar cómo la desactivación progresiva conlleva el aumento de la selectividad, de lo que podemos inferir que los centros que antes se desactivan son los menos selectivos y los que mantienen la actividad lo hacen con mejores selectividades. Basándonos en los resultados anteriores, podemos deducir que son los centros ácidos fuertes, o de Lewis, los responsables de la alta actividad inicial y de la desactivación en las primeras etapas de la

reacción, mientras que, son los centros ácidos de Brønsted los que mantienen la actividad catalítica con mejores selectividades.

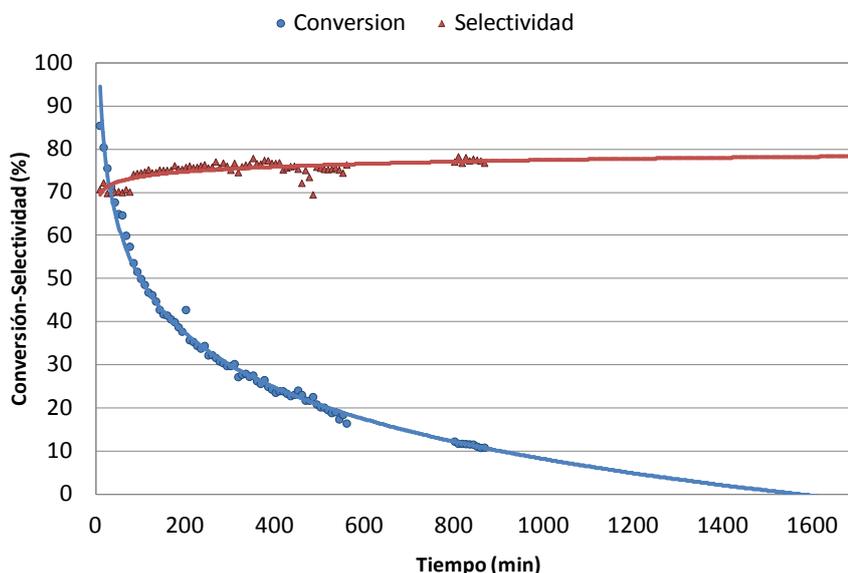


Figura 9.- Perfil de reacción sobre GaimII con un tiempo acumulado de reacción de quince horas.

3.2.2 Envenenamiento selectivo de centros ácidos con piridina

En las reacciones llevadas a cabo con piridina como agente envenenador mediante saturación previa del catalizador, obtuvimos unos resultados similares a los de la primera serie. Los catalizadores basados en óxidos de zirconio y los nitratos calcinados envenenados con piridina presentaron una rápida desactivación, mucho más pronunciada que la obtenida en las reacciones sin piridina alcanzando rápidamente la desactivación total, la cual no se alcanza en catalizadores sin envenenar con piridina hasta muy altos tiempos de reacción.

En la Tabla 4 se pueden observar las diferencias comentadas en los datos de tiempo de desactivación. Al igual que en la serie anterior los distintos tipos de envenenamiento generan distintas respuestas por parte de los catalizadores. En este caso se hace evidente una desactivación mucho más acusada en las reacciones con piridina sobre los catalizadores con mayor concentración superficial de centros ácidos de Lewis (ver Figura 8 del capítulo 4).

Catalizador	Reacción	Rendimiento a 2-Buten-1-ol (%)		
		30 min	150 min	300 min
Ga(III)	PY (saturación previa)	28	3	1
	PY (0,5 M en alimentación)	32	23	10
	Sin PY	33	27	17
ZrO ₂	PY (saturación previa)	22	2	0
	PY (0,5 M en alimentación)	20	4	1
	Sin PY	24	15	11
ZrO(N)	PY (saturación previa)	40	4	1
	Sin PY	64	26	16
Al(N)	PY (saturación previa)	2	0	0
	Sin PY	34	13	0
Ga(N)	PY (saturación previa)	20	1	1
	Sin PY	36	9	4
In(N)	PY (saturación previa)	0	0	0
	Sin PY	0	0	0

Tabla 4.- Rendimiento a 2-buten-1-ol en las reacciones de MPV con catalizadores envenenados con piridina, así como en las reacciones en flujo de nitrógeno tomadas de referencia.

3.2.3 Estudios FT-Raman

Ante la persistencia de la desactivación y descartando, en principio, la formación de coque dada la baja temperatura de reacción [1], se profundizó en la interacción entre la superficie de los catalizadores y los compuestos implicados en la reacción, atendiendo a la suposición de que la desactivación se produce por envenenamiento catalítico. Por tanto, se realizaron los espectros FT-Raman de los catalizadores usados en la reducción MPV del crotonaldehído. Los resultados mostraron dos tendencias bien marcadas: en primer lugar, para los catalizadores en los que la desactivación fue total (nitratos puros calcinados y soportados sobre óxido de titanio) los espectros obtenidos no muestran ningún tipo de pico claramente definido, salvo por el correspondiente al nitrato (Figura 10), probablemente debido a la gran cantidad de sustancias depositadas superficialmente. Por otro lado, en los catalizadores que no perdieron totalmente su actividad sí se observan picos, que podemos asignar a modos de vibración del crotonaldehído o del 2-buten-1-ol similares a los obtenidos en los ensayos de adsorción descritos en el capítulo 4. Estos picos coinciden en gran medida, según su posición e intensidades relativas, con el espectro del 2-buten-1-ol, el cual no difiere demasiado del espectro del crotonaldehído salvo por la banda asociada a la insaturación del 2-buten-1-ol ($\approx 1670 \text{ cm}^{-1}$). En el espectro del crotonaldehído aparecen dos bandas en la zona de insaturación (correspondientes a los grupos C=C y C=O). Sin embargo, en estos espectros solo

apareció una, lo que nos indujo a pensar que los compuestos retenidos superficialmente pudieran ser restos de 2-buten-1-ol, a pesar de que la banda a 1670 cm^{-1} está claramente desplazada.

Los ensayos de adsorción llevados a cabo con crotonaldehído y con 2-buten-1-ol (capítulo 4) muestran cómo la adsorción superficial se lleva a cabo principalmente mediante interacción con la parte carbonílica de la molécula y probablemente involucre también al ión nitrato, al que asociamos parte de la actividad catalítica en los sólidos en los que se presenta. Como ya vimos en el capítulo 4, la interacción con el crotonaldehído es mucho mayor que con el 2-buten-1-ol, lo cual explica en parte la conversión y selectividad del proceso.

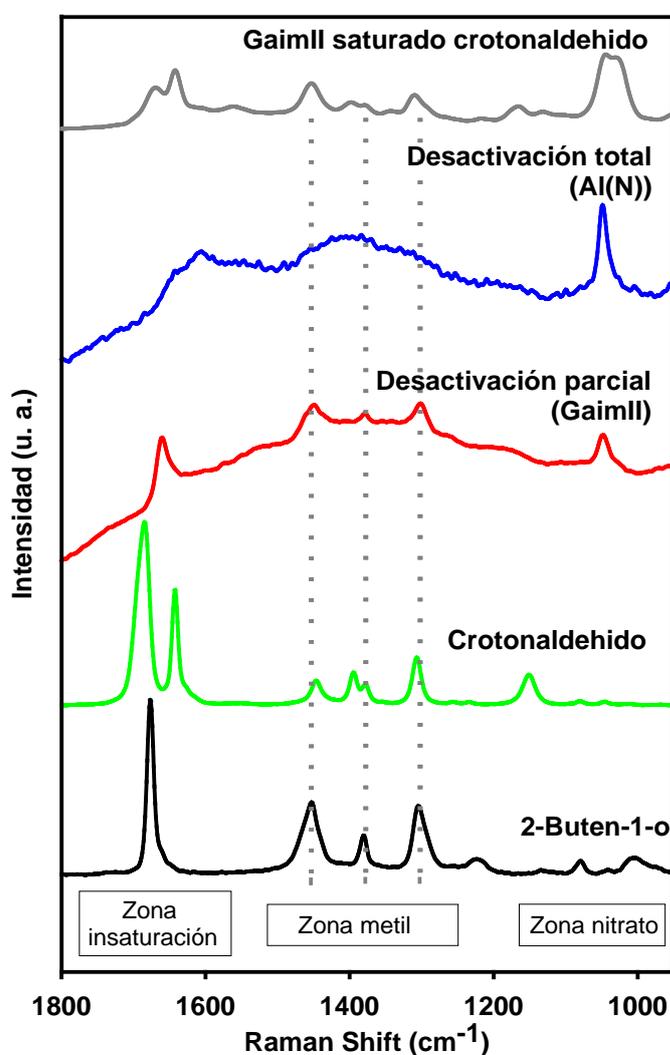


Figura 10.- Distintos tipos de espectros FT-Raman de los catalizadores usados en la reacción de MPV.

La presencia de la banda a 1667 cm^{-1} , la cual aparecía como banda residual después de la limpieza en los ensayos de adsorción de crotonaldehído del capítulo 4, está relacionada con especies carboxiladas formadas en la superficie del catalizador [20]. Esta interacción lleva, probablemente a la formación de especies no volátiles fuertemente adsorbidas que causan la desactivación [21]. Sin embargo, con el avance de la reacción los sólidos presentan un espectro con mucho ruido de fondo y poco nítido, que podría ser un indicio del inicio de la formación de coque de bajo peso molecular.

Por consiguiente, la limpieza del catalizador después de la reacción eliminaría parcialmente las moléculas adsorbidas más débilmente en la superficie del catalizador, pero no así las más fuertemente retenidas que irían acumulándose e inhabilitando progresivamente cada vez más centros ácidos y que podrían llegar finalmente a formar coque.

Podemos asignar estos dos tipos de comportamiento a dos tipos de desactivación que se perfilan como los más probables en nuestra reacción: envenenamiento y ensuciamiento. Los residuos que se mantienen en la superficie tras la limpieza, serán aquellos que quedan retenidos en la superficie del catalizador mediante interacciones fuertes, probablemente de carácter químico; por tanto, podemos deducir que se debe a procesos de envenenamiento de centros activos (en este caso ácidos). Por otro lado, los residuos carbonáceos eliminados durante la limpieza estarían retenidos por interacciones, evidentemente, más débiles (físicas) y se relacionarían con fenómenos de desactivación por ensuciamiento.

3.3 Desactivación de la tercera serie: ZrO_2 modificado con cloruros metálicos

3.3.1 Reacciones de segundo ciclo

En esta serie se volvieron a realizar reacciones de segundo ciclo tras la reacción inicial y el posterior proceso de limpieza, esta vez, sobre todos los catalizadores sintetizados. Los resultados obtenidos tras el periodo de limpieza en aire a la temperatura de reacción presentan divergencias entre los distintos catalizadores. Al igual que hicimos en el

capítulo anterior, según su actividad en el segundo ciclo de reacción, podemos de nuevo agrupar en Au/ZrO₂ y Zn/ZrO₂ por un lado y Co/ZrO₂ y Ni/ZrO₂ por otro, Tabla 5.

Catalizador	Reacción-150°C			2º Ciclo-150°C			Reacción-200°C			2º Ciclo-200°C		
	Rendimiento a 2-Buten-1-ol (%)			Rendimiento a 2-Buten-1-ol			Rendimiento a 2-Buten-1-ol			Rendimiento a 2-Buten-1-ol		
	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min
Au/ZrO ₂	43	31	21	16	12	7	23	22	21	26	16	10
Co/ZrO ₂	41	12	1	3	0	0	46	28	15	36	17	11
Ni/ZrO ₂	19	7	1	2	0	0	42	26	17	30	19	12
Zn/ZrO ₂	32	23	19	17	13	4	26	16	12	12	6	3
ZrO ₂ III	10	7	6	7	4	0	44	30	22	48	40	33

Tabla 5.- Valores de rendimiento a 2-buten-1-ol en la reducción de MPV tanto en la reacción inicial como en el segundo ciclo tras limpieza con aire a la temperatura de reacción.

En primer lugar, para los catalizadores ensayados a 150 °C apenas se regenera la actividad catalítica en el segundo ciclo, presentando todos ellos en la fase inicial del segundo ciclo valores de actividad muy similares a los obtenidos al final del primer ciclo de la reacción. Durante este segundo ciclo, el proceso de desactivación continúa para todos los sólidos, mostrándose activos tras 10 h de reacción (con un ciclo de limpieza intermedio) sólo los catalizadores Au/ZrO₂ (rendimiento 7 %, 10h) y Zn/ZrO₂ (rendimiento 4 %, 10h). El resto de catalizadores pierde completamente la actividad catalítica a lo largo del segundo ciclo de reacción.

En las reacciones y ensayos de limpieza realizados a 200 °C se vuelve a observar otro factor diferenciador entre catalizadores. Así, Zn/ZrO₂ y Au/ZrO₂ presentan una tímida recuperación de la actividad catalítica en el segundo ciclo, mientras que los catalizadores Co/ZrO₂ y Ni/ZrO₂ presentan una gran recuperación de la actividad catalítica, que si bien no es total, alcanza valores cercanos a los de la actividad inicial (hemos de tener en cuenta que los valores de la Tabla son a 50 min, y que a ese tiempo de reacción ya se ha producido cierta desactivación). El comportamiento de los catalizadores de oro y zinc en el segundo ciclo de reacción es similar al de la reacción inicial, manteniendo a 300 min algo menos de la mitad de la conversión a 2-buten-1-ol obtenida a 50 min. Por último, el ZrO₂ muestra los mejores resultados en el segundo ciclo de reacción, llegando incluso a mejorar ligeramente los valores obtenidos en el primer ciclo, al igual que ocurría en el ZrO₂II en la segunda serie de catalizadores.

Al igual que comentamos en el apartado anterior, parece que los procesos de desactivación siempre van asociados a mayor presencia de centros ácidos fuertes, de

Lewis, principalmente, por lo que la regeneración de la totalidad de la actividad del óxido de zirconio, que presenta poca concentración de centros ácidos de Lewis, tiene sentido.

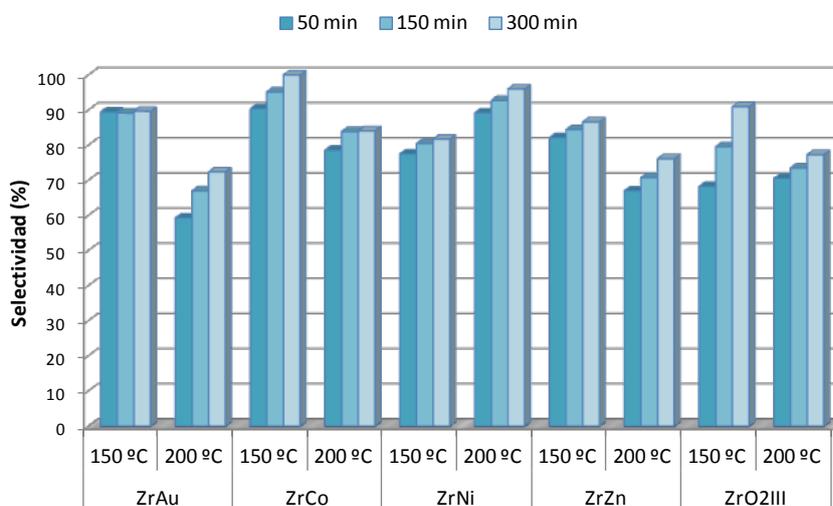


Figura 11.- Tendencia de la selectividad hacia 2-buten-1-ol en el transcurso de la reacción a 150 y 200 °C de cada uno de los catalizadores de la 3ª serie.

En cuanto a valores de selectividad, en todos los catalizadores se observa cómo conforme avanza la reacción ésta se mantiene o incluso va aumentando ligeramente dependiendo del catalizador, manteniéndose esta tendencia incluso tras los periodos de limpieza. En este caso, sí que se hace más evidente este hecho (Figura 11), con respecto a las series anteriores en las que solo se podía intuir débilmente en algunos catalizadores concretos.

3.3.2 Ensayos ATG-MS de catalizadores usados

El acoplamiento de la técnica ATG con la espectrometría de masas ofreció datos interesantes en el estudio de la desactivación de los catalizadores tras ser usados en la reacción. En Figura 12 se observa el perfil ATG junto con la masa m/z 44 correspondiente al CO_2 para el calentamiento de Zn/ZrO_2 en aire.

Todos los catalizadores del presente estudio mostraron un perfil similar al mostrado en la Figura 12. En todos los casos aparece un gran pico exotérmico, el cual se inicia a temperaturas ligeramente inferiores a los 200 °C, y finaliza siempre entre los 400-500 °C dependiendo de cada catalizador.

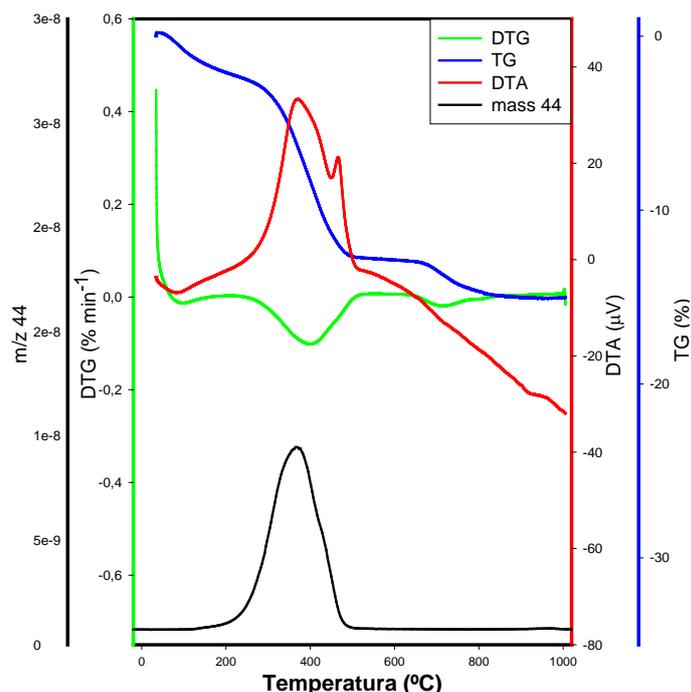


Figura 12.- Perfil ATG-MS de Zn/ZrO₂ usado en la reducción de MPV en flujo de aire sintético.

Este proceso exotérmico va acompañado por una pérdida de peso del 5-7 % para todos los catalizadores, salvo para Zn/ZrO₂ en el que asciende hasta por encima del 10 %, Figura 12. En varios catalizadores esta señal solapa con el “glow exotherm” comentado en la caracterización, a pesar de lo cual ambas señales son discernibles. La señal exotérmica se debe a la combustión de los compuestos de carbono superficial depositado durante la reacción. Este hecho, se pone de manifiesto al observar la similitud que presentan en todos los catalizadores la señal de dióxido de carbono (m/z= 44) procedente del espectrómetro de masas y el pico exotérmico que aparece en ATD (el cual no aparecía en los ATG realizados sobre los catalizadores frescos).

Las diferencias de actividad catalítica en las reacciones de segundo ciclo pueden ser explicadas por estos experimentos. El intervalo térmico en el que se produce la combustión del carbono superficial en los catalizadores usados, como ya hemos comentado, va de 200 a 450 °C, con pequeñas diferencias para cada catalizador. Teniendo en cuenta este hecho, es lógico que el ciclo de limpieza a 150 °C genere una recuperación menor de la actividad catalítica, como se ha comprobado experimentalmente, ya que eliminará menos depósitos carbonáceos superficiales y regenerará peor la actividad catalítica.

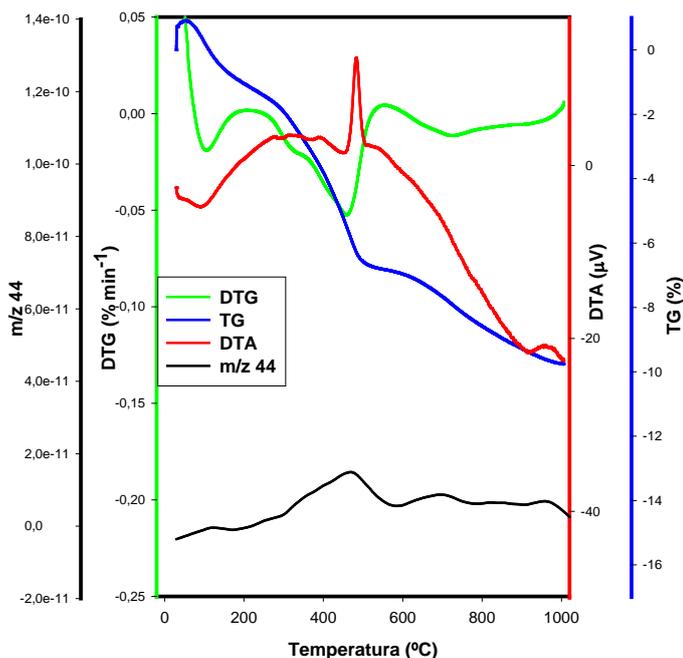


Figura 13.- Perfil ATG-MS de Zn/ZrO₂ usado en la reducción de MPV en flujo de argón.

Por otro lado, los ensayos ATG-MS realizados en atmósfera inerte (flujo de argón) mostraron resultados diferentes, con unos perfiles totalmente distintos (Figura 13). En este caso no se observa correspondencia entre los perfiles de la masa $m/z=44$ y del perfil ATD para los catalizadores impregnados. Es lógico que la materia orgánica depositada superficialmente no arda al no existir oxígeno que facilite la combustión con su correspondiente generación de calor.

A pesar de que no se produce la combustión, la monitorización de las especies implicadas en la reacción revela que algunas de ellas se encuentran retenidas en la superficie y son liberadas al aumentar la temperatura, algo que fue en parte deducido a partir de los ensayos FT-Raman para crotonaldehído y 2-buten-1-ol sobre catalizadores usados de la serie anterior. En todos los catalizadores se produce eliminación de agua durante el ATG-MS. Del mismo modo, el CO₂ está presente también en todos salvo en el Au/ZrO₂ en el que no se observó la desorción de ninguna de las especies monitorizadas.

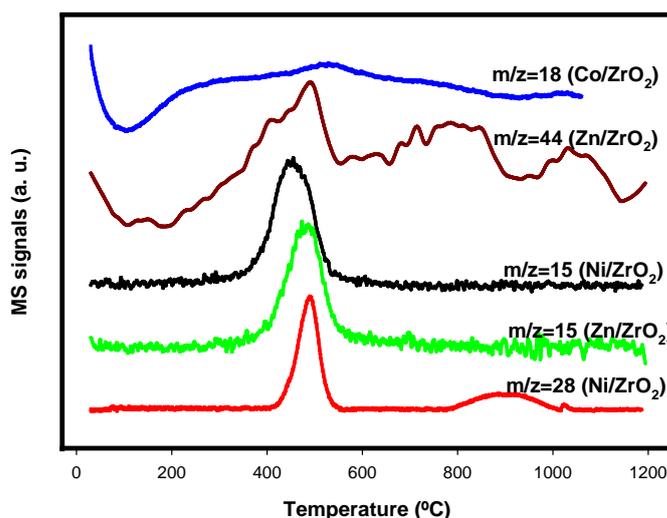


Figura 14.- Perfil de las señales correspondientes a m/z 15, 18, 28 y 44 para distintos catalizadores de la tercera serie.

La práctica totalidad de los catalizadores mostraron señales correspondientes a especies carbonáceas de algún tipo (Figura 14), lo que demuestra que los catalizadores retienen grandes cantidades de especies carbonáceas durante la reacción, como ya se observó en los perfiles ATG-MS.

Estos datos confirman que son los reactivos y productos de reacción los que principalmente quedan retenidos superficialmente provocando en parte la desactivación. Estos ensayos vuelven a definir la desactivación como ensuciamiento, mediante la adsorción débil de los compuestos que intervienen en la reacción, y la desactivación por envenenamiento por interacciones fuertes con centros ácidos de Lewis. Si bien la presencia de compuestos carbonáceos adsorbidos superficialmente es más que evidente, no desmienten totalmente la presencia de coque, como insinuaron los datos de FT-Raman.

3.3.3 Caracterización de catalizadores usados

Los catalizadores usados en la reacción fueron posteriormente caracterizados mediante la determinación de su superficie BET, TPD-PY y TPD-CO₂ (200 y 300 °C), DRIFT-PY y XPS. En la Tabla 6 se muestran los principales datos obtenidos en la caracterización de los catalizadores usados.

Catalizador usado	$S_{BET}(m^2/g)$		ϕ poro(BHJ)	$\mu mol PY/g$		$\mu mol PY/m^2$	
	Fresco	Usado		Fresco	Usado	Fresco	Usado
Au/ZrO ₂	195	155	6,1	11,7	7,9	0,06	0,05
Co/ZrO ₂	203	87	8,8	17,0	8,1	0,08	0,09
Ni/ZrO ₂	201	109	7,2	15,1	8,4	0,08	0,08
Zn/ZrO ₂	190	56	14,2	19,6	7,2	0,10	0,13
ZrO ₂	237	206	6,0	12,3	7,8	0,05	0,04

Tabla 6.- Principales valores obtenidos de la caracterización de catalizadores usados en la reducción de MPV de crotonaldehído.

Los resultados obtenidos revelaron que la superficie específica, como era de esperar, es menor en todos ellos respecto a los catalizadores limpios (Tabla 2 del capítulo 5); sin embargo no todos presentan una pérdida similar. El sistema Zn/ZrO₂ es el que presenta la mayor pérdida de todos con cerca de un 70 %, lo que coincide con los resultados de ATG-MS donde también era este sólido el que presentaba una mayor pérdida de peso. Por otro lado, el ZrO₂III es el que menos área superficial pierde, con solo un 14 %. El catalizador Au/ZrO₂, a pesar de presentar dos tipos de centros ácidos de Lewis, es el que menos pérdida de superficie presenta dentro de los catalizadores impregnados (21 %). El Au/ZrO₂ presenta menos tendencia a la adsorción de especies carbonáceas como vimos tanto en los análisis XPS como en los resultados de TPD-CO₂ (Tabla 2 del capítulo 5) y ATG-MS en argón.

Por otro lado, los espectros DRIFT de piridina quimisorbida realizados fueron muy diferentes a los obtenidos en los catalizadores limpios. Los perfiles, como es evidente, presentaron mucho más ruido, y además en este caso los tres picos que aparecían en todos los catalizadores se reducen a solo uno, el cual coincide con el pico que aparecía a 1604-1607 cm⁻¹ y que fue asignado a centros ácidos de Brønsted. Por lo tanto, los espectros DRIFT de piridina quimisorbida muestran cómo la acidez de Lewis desaparece. La pérdida de superficie junto con la desaparición de los centros de Lewis, son razones más que suficientes para argumentar que la desactivación se debe a la deposición de especies carbonáceas, que provocan fenómenos de envenenamiento y ensuciamiento.

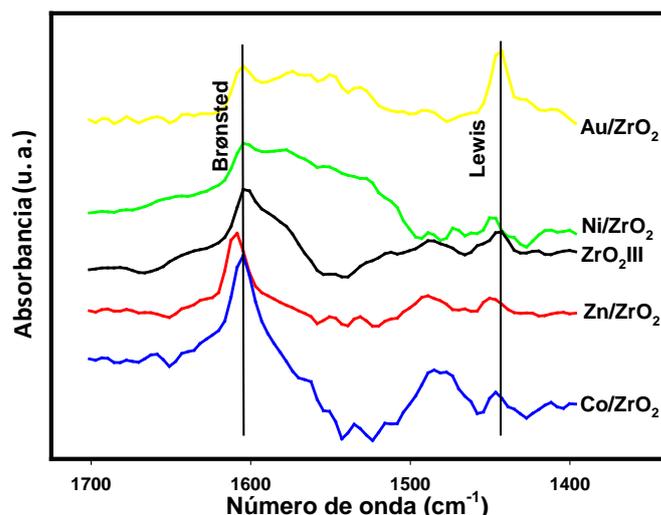


Figura 15.- Espectros DRIFT de piridina quimisorbida de los catalizadores usados en la reacción MPV, en el que se muestran las señales de los ácidos de Lewis y de Brønsted.

Al igual que en los DRIFT realizados sobre los catalizadores frescos, para los catalizadores usados, todos salvo Au/ZrO₂ presentan un perfil similar. En el espectro de Au/ZrO₂ fresco como ya comentamos aparecían dos picos sobre 1440-1450 cm⁻¹ uno asignado a los centros de Lewis que poseen todos los catalizadores sintetizados y otro que asociamos a centros de Lewis generados en las partículas superficiales de oro, en el que probablemente intervengan las interacciones Au-Cl observadas mediante FT-Raman [22]. El espectro de Au/ZrO₂, que presentaba dos picos en la región correspondiente a la acidez de Lewis, mantiene el pico que presentaban también el resto de catalizadores. Este hecho podría dar sentido a los resultados obtenidos en la reducción de MPV sobre Au/ZrO₂ notablemente diferentes a los del resto de la serie (incluso al Zn/ZrO₂, a pesar de presentar similitudes en muchos aspectos). Las partículas de oro superficiales parecen resistir a la acumulación de residuos superficiales lo que conlleva que la actividad catalítica de los centros Lewis se mantenga, cuando en los demás catalizadores desaparece a causa del envenenamiento.

La caracterización mediante XPS de los catalizadores usados no mostró grandes diferencias cualitativas con los resultados obtenidos para los catalizadores limpios, Tabla 7. Sin embargo, la cuantificación de la concentración superficial de carbono aumenta en los usados (salvo para Au/ZrO₂150), lo que demuestra que la presencia de carbono afecta a la actividad catalítica de nuestros sólidos. Los cloruros no fueron determinados para los catalizadores usados, ya que la sensibilidad en los XPS realizados a catalizadores usados

era considerablemente menor probablemente a causa de las especies carbonaceas que cubren parte de la superficie.

Catalizador	Temp. (°C)	Oxígeno (% atómico)		Carbono (% atómico)		Metal (% atómico)		Zirconio (% atómico)		Cloro (% atómico)	
		Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Au/ZrO ₂	150	44,6	50,6	24,1	20,0	2,8	2,4	25,7	26,3	3,0	0,61
Co/ZrO ₂		52,0	48,7	18,4	23,9	1,8	1,6	25,8	25,0	2,1	0,56
Ni/ZrO ₂		52,0	-	17,3	-	1,7	-	26,3	-	2,7	-
Zn/ZrO ₂		53,6	-	11,6	-	2,8	-	28,3	-	3,7	-
Au/ZrO ₂	200	54,2	48,4	17,4	25,5	2,4	0,8	28,1	25,3	2,8	n. d.
Co/ZrO ₂		52,6	49,5	17,4	23,0	1,7	1,9	26,0	25,6	2,4	n. d.
Ni/ZrO ₂		54,2	50,7	13,5	22,8	1,4	1,2	28,2	25,3	2,5	n. d.
Zn/ZrO ₂		54,4	47,2	7,6	28,4	4,1	2,2	29,5	22,1	4,5	n. d.
ZrO ₂ III		54,1	49,3	17,5	24,2	-	-	28,4	26,5	-	-

Tabla 7.- Composición en porcentaje atómico obtenida mediante análisis XPS de los catalizadores frescos y usados.

Los TPD-PY de los catalizadores usados muestran todos unos perfiles muy parecidos que no permiten interpretaciones particularizadas. Todos los catalizadores presentan un pico similar en el que se observa un hombro sobre los 150 °C, que hace evidente que existen dos picos solapados. Los datos de piridina desorbida expresados en $\mu\text{moles/g}$ son similares entre los catalizadores, sin embargo al expresarlos en $\mu\text{moles/m}^2$ se observan diferencias significativas (Tabla 6). Lo más interesante es que al comparar los valores con los obtenidos al realizar el mismo ensayo a catalizadores frescos (sin usar en reacción) los valores de piridina desorbida por unidad de área superficial son prácticamente idénticos en ambos casos, a pesar de perder una gran cantidad de superficie todos los catalizadores.

Esto indica que la superficie del catalizador mantiene la capacidad de retener piridina por unidad de área superficial, a pesar de perder gran cantidad de ella. La interpretación más factible de estos resultados es que los depósitos superficiales que conlleva la reacción no afectan a la totalidad de la superficie. Teniendo en cuenta los espectros DRIFT de piridina obtenidos en los que la desaparición de los centros de Lewis era más que evidente, podemos suponer que es sobre éstos donde se genera la mayor cantidad de “suciedad”, aparte de una mejor actividad también. Estos residuos producidos presumiblemente por los centros de Lewis bloquearán el acceso a los poros reduciendo el área superficial, pero los centros que no quedan aislados ni taponados mantendrán la acidez y la capacidad de retener moléculas de piridina, con lo cual, en función del área, los valores de acidez permanecen relativamente constantes, ya que suponemos que el número de centros activos a través de la superficie de los catalizadores es homogéneo.

4 DISCUSIÓN GLOBAL

Todos los catalizadores sintetizados en la presente tesis tuvieron un comportamiento catalítico similar, con una pérdida constante de la actividad catalítica durante el desarrollo de la reacción. A pesar de ello, cada catalizador presentó sus peculiaridades, observándose catalizadores con mejor actividad catalítica frente a la desactivación, y por otro lado, sólidos que rápidamente perdieron su capacidad catalítica.

La mayor parte de los catalizadores de esta tesis están basados en óxidos de zirconio. Sin embargo, los óxidos de titanio y los nitratos de galio y zirconilo de la segunda serie también sufren los procesos de desactivación. La actividad asociada a los sistemas de titanios se debe a la impregnación que este soportaba, ya que el óxido de titanio no presentó prácticamente actividad catalítica. El ZrO(N) presentó una composición mayoritaria de óxido de zirconio con presencia de grupos nitrato. De este modo, los únicos catalizadores no basados en óxido de zirconio y que presentan actividad catalítica (y desactivación) son el nitrato de galio calcinado, ya sea como Ga(N) o como Ga(N)/TiO₂, así como el de aluminio calcinado, Al(N).

En nuestro caso, la baja temperatura de reacción nos sugiere una desactivación provocada por envenenamiento y ensuciamiento quizás debido a un tipo de coque poco grafitizado. Éste estaría formado por compuestos no aromáticos de bajo peso molecular que actuarían como envenenadores de los centros activos en lugar de hacerlo como coque propiamente dicho. Los resultados obtenidos en los ATG realizados sobre los catalizadores usados apoyan firmemente esta aseveración. Dadas nuestras condiciones experimentales podemos deducir que la formación de compuestos carbonáceos no puede ir más allá de la formación de hidrocarburos adsorbidos, debido a que la formación de coque más complejo (grafito, compuestos aromático, etc.) requiere temperaturas por encima de los 200°C en la mayoría de los casos. Es innegable la presencia de acetona en el medio de reacción, ya que es un sub-producto de la reacción que se genera mediante la oxidación del propan-2-ol como consecuencia de la transferencia de hidrógeno que reduce el crotonaldehído a 2-buten-1-ol. Por tanto, no es descabellado pensar que sea la acetona uno de los factores claves en la formación de depósitos de carbono poco grafitizados que conllevan la desactivación irreversible de nuestros catalizadores. La elevada

desactivación al inicio de la reacción, cuando más 2-buten-1-ol se produce, y consecuentemente más acetona, refuerza esta teoría.

En resumen podemos decir que es innegable la deposición de algún tipo de compuesto, procedente de los reactivos o productos de la reducción de MPV, en la superficie del catalizador aunque no podemos definir con exactitud qué tipo de compuesto se trata: coque o simplemente residuos carbonáceos menos complejos. Los espectros FT-Raman realizados muestran claramente la adsorción de alguno de los compuestos implicados en la reacción, del mismo modo que los estudios ATG-MS efectuados sobre los catalizadores usados de la tercera serie muestran cómo la combustión de estos compuestos genera un pico en la señal de m/z 44 debido al CO_2 .

Han sido descritos, sobre todo en reacciones de craqueo catalítico, procesos de desactivación inicial intensa que lentamente ha ido haciéndose más débil con el transcurso de la reacción, enmarcada en una cinética de desactivación “no-separable”. En muchos casos se describe este fenómeno asociado a la formación de coque en las bocas de los poros que contienen centros ácidos activos fuertes llegando a taponarlos rápidamente, dejando los centros superficiales como los únicos implicados en la catálisis a partir de un determinado tiempo de reacción [19,23]. Este hecho coincide ampliamente con gran parte de nuestros resultados y conclusiones obtenidas en el desarrollo de esta tesis.

5 REFERENCIAS

1. C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A-Gen.* 212 (2001) 17
2. A. de Lucas, P. Cañizares, A. Durán, A. Carrero, *Appl. Catal. A-Gen* 156 (1997) 299
3. K. Kumbilieva, L. Petrov, Y. Alhamed, A. Alzahrani, *Chin. J. Catal.* 32 (2011) 387
4. K.R. Bakshi, G.R. Gavalas, *AIChE J.* 21 (1975) 494
5. E.B. Maxted, *Adv. Cat.* 3 (1951) 129
6. J.B. Butt, C.K. Wachter, R.M. Billimoria, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1321
7. M.A. Ahmed, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1121
8. Z. Paál, U. Wild, M. Muhler, J.M. Manoli, C. Potvin, T. Buchholz, S. Sprenger, G. Resofszki, *Appl. Catal. A-Gen.* 188 (1999) 257
9. B. Li, R. D. Gonzalez, *Catal. Today* 46 (1998) 55
10. G.K. Chuah, S. Jaenicke, S.H. Liu, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1639
11. L.M. Kustov, V.B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit, *J. Catal.* 150 (1994) 143
12. C. Zhang, R. Miranda, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 29 (1994) 349
13. A. Jess, O. Hein, C. Kern, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126 (1999) 81
14. L. Jinxiang, W. Qin Xia, Y. Lixin, *Thermochim. Acta* 135 (1988) 391
15. A. Trunschke, J. Deutsch, D. Müller, H. Lieske, V. Quaschnig, E. Kemnitz, *Catal. Lett.* 83 (2002) 271
16. H. Tsuneki, K. Ariyoshi, *Appl. Catal. A-Gen.* 331 (2007) 95
17. L. Dorazio, W. Ruettinger, M.J. Castaldi, R. Farrauto, *Top. Catal.* 51 (2008) 68
18. L. Gutierrez, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, A. Kovács, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A-Gen.* 292 (2005) 154
19. H.S. Cerqueira, G. Caeiro, G., L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 292 (2008) 1
20. J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *Langmuir* 15 (1999) 2061
21. G. Szöllösi, M. Bartók, *J. Mol. Struct.* 482-483 (1999) 13
22. P.J. Murphy, M.S. Lagranje, *Geochim. Cosmochim. Ac* 62 (1998) 3515-3526
23. P.C. Mihindou-Koumba, J.D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, *J. Catal.* 255 (2008) 324
24. K. Takanabe, K.I. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 133

Capítulo 7

Conclusiones

1 CONCLUSIONES OBTENIDAS DEL ESTUDIO DE LA PRIMERA SERIE DE CATALIZADORES.

Se han sintetizado catalizadores basados en óxido de zirconio modificado con aluminio, galio e indio mediante un proceso de co-precipitación así como mediante impregnación. Los catalizadores preparados se han caracterizado y ensayado en la reducción MPV de crotonaldehído con propan-2-ol, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. El estudio realizado permite obtener una serie de conclusiones que se detallan a continuación.

En primer lugar, se ha puesto de manifiesto que el procedimiento de impregnación conduce a catalizadores en los que aún existen nitratos de Al, Ga e In que no llegan a descomponerse tras la calcinación a 300 °C. Por otro lado, en los catalizadores co-precipitados no se han detectado dichos nitratos indicando que las especies presentes, junto al ZrO_2 , son Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 . Todos los catalizadores son amorfos y presentan elevadas áreas superficiales.

Una vez determinadas las propiedades químico-superficiales de los sólidos se observa que los catalizadores impregnados y calcinados a 300 °C forman un grupo de sólidos con unas propiedades básicas poco acentuadas (menos de $1\mu\text{mol}$ de CO_2/m^2) unidas a una acidez moderada. No obstante, el estudio mediante FT-Raman de piridina quimisorbida sobre estos catalizadores puso de manifiesto que los sólidos impregnados presentan una componente muy importante de piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis, ausente en los sólidos co-precipitados y en el ZrO_2 de referencia. Los catalizadores co-precipitados presentan una basicidad ligeramente superior a la de los impregnados y son algo más ácidos que éstos (mayor cantidad de piridina adsorbida), aunque se trata de una acidez de Brønsted de fortaleza media y baja.

Los catalizadores más activos en la reducción MPV de crotonaldehído, tanto en fase líquida como en fase gaseosa, son los sintetizados mediante impregnación del ZrO_2 con los nitratos de Al, Ga e In, especialmente el catalizador Gaim300 que se ha mostrado como el más activo de los ensayados. Por lo que respecta a la selectividad, estos catalizadores se muestran bastante selectivos hacia el correspondiente alcohol insaturado (85-88 %).

Existe un proceso de desactivación claro, tanto en los procesos llevados a cabo en fase líquida como en fase gaseosa. No obstante la desactivación mostrada en fase líquida conlleva un aumento de la selectividad a 2-buten-1-ol mientras que en fase gaseosa la selectividad no se ve afectada por el proceso de desactivación del catalizador. Estos resultados indicarían que en fase líquida existe una menor selectividad a 2-buten-1-ol para tiempos de reacción muy bajos, para ir aumentando a medida que determinados centros activos se van desactivando.

2 CONCLUSIONES OBTENIDAS DEL ESTUDIO DE LA SEGUNDA SERIE DE CATALIZADORES.

En esta serie, los catalizadores se prepararon mediante calcinación a 300 °C de nitratos de aluminio, galio, indio y circonilo comerciales, así como mediante impregnación de ZrO₂ con nitrato de galio y de TiO₂ con nitratos de galio y circonilo. Todos los catalizadores fueron caracterizados y ensayados en la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de crotonaldehído con propan-2-ol, en fase gaseosa.

Los tratamientos térmicos de los precursores (300 °C, 6 h) no fueron suficientes para la completa transformación de los nitratos metálicos en sus correspondientes óxidos y, por tanto, los catalizadores finales presentan especies residuales de nitratos como pusieron de manifiesto las técnicas EDX, FT-Raman y XPS. Los nitratos calcinados resultaron ser sólidos con una alta acidez relativa de Brønsted y de Lewis. Especialmente, los catalizadores que contenían galio en su composición presentaron una acidez fuerte de Lewis, aunque fue el catalizador ZrO(N) el que presentó la mayor acidez. A pesar de sus similitudes texturales, ZrO(N) y ZrO₂II mostraron diferencias claras en términos de acidez superficial; así, el ZrO₂II exhibe una débil acidez de Brønsted, mientras que el ZrO(N) contiene centros ácidos fuertes de Brønsted además de una proporción sustancial de centros ácidos de Lewis que se refleja en la presencia de un pico de desorción de piridina a altas temperaturas en los perfiles TPD.

Los nitratos calcinados exhiben una actividad catalítica aceptable con una alta selectividad a 2-buten-1-ol. De esta manera, el catalizador ZrO(N) presenta un 98 % de selectividad y un 57 % de conversión después de 50 min de reacción. Se encontró una relación entre la acidez de Lewis más la de Brønsted y la actividad catalítica inicial. Los experimentos de envenenamiento de los catalizadores con piridina confirmaron el papel de los centros ácidos fuertes en la reducción MPV de crotonaldehído sobre los catalizadores estudiados.

3 CONCLUSIONES OBTENIDAS DEL ESTUDIO DE LA TERCERA SERIE DE CATALIZADORES.

La tercera serie de catalizadores consistió en sólidos preparados mediante impregnación metanólica de ZrO_2 con cloruros de Au, Co, Ni y Zn. Los catalizadores sintetizados presentaron una actividad catalítica media en la reducción MPV de crotonaldehído. La impregnación del óxido de zirconio de referencia con distintos cloruros metálicos condujo a una mejora de la actividad catalítica a baja temperatura (150 °C) respecto al ZrO_2 de partida, no siendo así para las reacciones llevadas a cabo a mayor temperatura (200 °C). No obstante todos los sólidos mostraron, en mayor o menor medida, un evidente proceso de desactivación.

Los catalizadores impregnados con cloruros metálicos presentan, *grosso modo*, dos comportamientos generales. Por un lado, los catalizadores Au/ZrO_2 y Zn/ZrO_2 muestran una desactivación lenta y más constante durante todo el tiempo de reacción, exhibiendo muy poca capacidad de recuperación de la actividad catalítica tras los procesos de limpieza (tanto a 150 como a 200 °C). Por otro, los catalizadores Co/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 muestran procesos de desactivación más pronunciados junto con una gran capacidad de regeneración catalítica a 200 °C.

El Co/ZrO_2 presentó un cambio de fase entre los 150 y los 200 °C en el que el cobalto se oxidó a Co_3O_4 . Este cambio en la estructura propició una mejora de la acidez superficial lo que repercutió positivamente en la actividad catalítica a 200 °C. Probablemente el Ni/ZrO_2 sufra procesos similares, aunque no han sido corroborados.

Los catalizadores sintetizados presentan centros ácidos de Brønsted y de Lewis, siendo ambos activos en la reacción estudiada. No obstante, los resultados indican que los centros ácidos de Lewis son mucho más activos, aunque sufren los procesos de desactivación más severos. Los centros ácidos de Brønsted, a pesar de ser menos activos, parecen ser más selectivos, como lo demuestran los resultados de reactividad y caracterización de los catalizadores usados.

Por otro lado, el catalizador Au/ZrO_2 fue el que mejor resistió a los procesos de desactivación. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de partículas de Au metálico (XRD) interaccionando con especies cloradas (FT-Raman). La pequeña pérdida

de área superficial en este catalizador durante la reacción estaría causada por la menor deposición superficial de especies carbonáceas y, por tanto, la menor desactivación de los centros ácidos de este catalizador.

4 CONCLUSIONES OBTENIDAS DE LOS ESTUDIOS DE DESACTIVACIÓN.

La desactivación causada por el envenenamiento del catalizador es un hecho muy relevante en el proceso de reducción MPV de crotonaldehído, a temperaturas de reacción moderadas (150-300 °C). Las experiencias de adsorción de reactivos y productos, monitorizadas mediante FT-Raman, pusieron de manifiesto que los óxidos de zirconio son propensos a retener especies adsorbidas superficialmente sobre los centros ácidos. La desactivación que sufren los catalizadores se asocia, por tanto, a procesos de envenenamiento y ensuciamiento de la superficie catalítica, causada por la adsorción de especies carbonadas.

Los procesos de limpieza encaminados a reactivar los catalizadores llevaron siempre asociada una mejora de la actividad catalítica para todos los sólidos, respecto a los valores de conversión al final del primer ciclo de reacción. Se pudo comprobar, por tanto, que la desactivación sufrida por los catalizadores fue, en buena parte, reversible aunque existía otro tipo de desactivación irreversible, causada por especies que no se eliminaban, al menos, con el procedimiento de limpieza empleado.

La desactivación se produciría por la adsorción de moléculas implicadas en la reacción sobre los centros ácidos fuertes, predominantemente Lewis, como se puso de manifiesto mediante experiencias DRIFT de piridina quimisorbida. Estas moléculas son parcialmente eliminadas en los procesos de limpieza, aunque parte de ellas quedan retenidas superficialmente a pesar de dicho proceso.

Los procesos de limpieza llevados a cabo a 150°C fueron muy poco efectivos en lo que respecta a la capacidad de regeneración de la actividad catalítica, debido que la limpieza no es efectiva hasta temperaturas del orden de los 200 °C, como se observó en los ensayos de ATG-MS en aire sintético. En cambio, los procesos de limpieza a 200 °C resultaron mucho más efectivos, recuperándose una gran parte de la actividad catalítica, aunque los resultados variaron según el catalizador.

La reacción de MPV transcurre, en los catalizadores ensayados, sobre los centros ácidos de Brønsted y Lewis, siendo estos últimos los más activos y, como consecuencia, los que sufren procesos de desactivación más severos. Los centros de Brønsted también se

mostraron activos en la reacción de MPV, si bien con un nivel menor de actividad y experimentando procesos de desactivación más suaves.

Los espectros DRIFT de piridina quimisorbida corroboraron este hecho, observando cómo la acidez de Lewis desaparece a medida que transcurre la reacción, salvo para el Au/ZrO₂. En este sentido, el catalizador Au/ZrO₂ mantiene, a tiempos de reacción altos, una actividad catalítica superior al resto de los catalizadores, lo que indica que se afecta menos por los procesos de desactivación. Este hecho podría estar relacionado con la presencia en este catalizador de un segundo tipo de centros ácidos de Lewis que no se desactiva (DRIFT-PY del catalizador usado). Este tipo de centros ácidos de Lewis podría estar relacionado con la presencia de partículas de Au metálico (XRD) interaccionando con Cloro (FT-Raman). La reducida pérdida de área superficial en este catalizador durante la reacción corrobora su resistencia a la desactivación.

La selectividad a 2-buten-1-ol tiene una tendencia creciente en la mayoría de los ensayos realizados en la presente tesis. La desactivación, asociada fundamentalmente a los centros ácidos de Lewis, provoca un aumento de la selectividad, lo que nos induce a pensar que los centros ácidos de Brønsted son ligeramente más selectivos que los de Lewis. Los ensayos de envenenamiento con piridina vinieron a reforzar esta hipótesis.

Anexo 1



Liquid and gas-phase Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde on ZrO₂ catalysts modified with Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃

Juan F. Miñambres, María A. Aramendía, Alberto Marinas, José M. Marinas, Francisco J. Urbano*

Department of Organic Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building (Annex), E-14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2010

Accepted 6 February 2011

Available online 12 February 2011

Keywords:

Zirconia based catalysts

Surface acidity

Surface basicity

Meerwein–Ponndorf–Verley reduction

Crotonaldehyde

ABSTRACT

A series of catalysts consisting of ZrO₂ modified with Al, Ga and In by coprecipitation with their precursor salts or impregnation of previously synthesized ZrO₂ with the nitrates of the metals was prepared. The solids thus obtained were characterized using a wide range of techniques including TG/DTG; XRD, SEM-EDAX, ICP-MS, FTIR and FT-Raman spectroscopies; and nitrogen adsorption–desorption at 77 K. The catalysts prepared by impregnation were found to contain Al, Ga and In nitrates while those obtained by coprecipitation contained Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃. The catalysts were analyzed for surface acidity and basicity by thermal programmed desorption of pyridine and CO₂, respectively. The impregnated solids calcined at 300 °C exhibited low basicity and moderate acidity due to Brønsted and Lewis sites. The coprecipitated solids were slightly more acid and basic than their impregnated counterparts, their acidity being mainly due to the presence of Brønsted sites. Both types of solids were used as catalysts in the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde with 2-propanol as hydrogen donor. The impregnated solids calcined at 300 °C (particularly the Ga/ZrO₂ catalyst) were the most active and selective ones in the liquid phase reaction. The selectivity towards 2-butenol in the reaction in the gas phase was high at temperatures up to 250 °C, above which it dropped in a rapid manner. Again, the impregnated solids calcined at 300 °C were the most active and selective systems in the process (particularly Ga/ZrO₂).

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

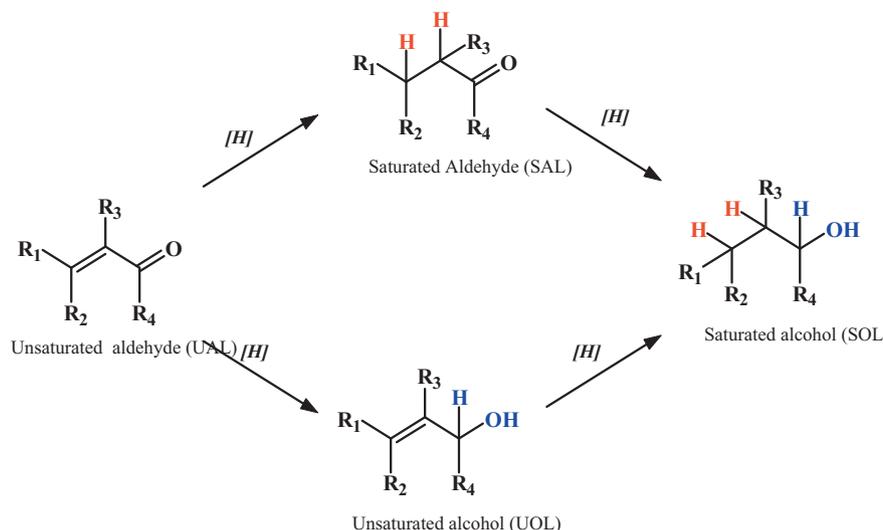
The reduction of carbonyl compounds by hydrogen transfer from an alcohol is known as the “Meerwein–Ponndorf–Verley reaction” or “MPV reaction” in Organic Chemistry. The presence of a C=C double bond conjugated with the C=O group in an α,β -unsaturated carbonyl compound introduces an additional dimension in the process: the chemoselective reduction of the C=O group in the presence of the C=C bond, which leads to the formation of an α,β -unsaturated alcohol (Scheme 1). This selective synthesis for primary and secondary alcohols is an important process for the pharmaceutical, fragrance and food flavouring industries. Their preparation by catalytic hydrogenation with a metal-supported catalyst is rather difficult owing to the high reactivity of the C=C bond relative to the carbonyl group [1]. However, the MPV reaction has been successfully used for the selective reduction of the C=O bond in α,β -unsaturated carbonyl compounds to the corresponding unsaturated alcohols [2,3].

Traditionally, the MPV reaction has been conducted using a metal (Al, Zr) alkoxide as catalyst in a homogeneous process. The reaction mechanism involves the formation of a six-membered cyclic intermediate where both reactants coordinate to the same metal site in the alkoxide [4–6]. The past two decades, however, have seen a rise in research aimed at facilitating conduct of the process in a heterogeneous phase on account of the major advantages of operating in this way in large-scale processes [5]. The reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds by hydrogen transfer under heterogeneous catalysis has so far been studied in the presence of a variety of catalysts including magnesium hydroxides [7], magnesium oxides [8–10], calcined hydrotalcites [11], hydrous and calcined zirconia [8,12,13], and a wide range of active components supported on zeolitic [4,14], mesoporous [15,16] and various other materials [17].

Although the mechanism behind these heterogeneous hydrogen transfer processes is seemingly quite clear, there remains some uncertainty as to the respective roles of surface acid (Lewis or Brønsted) and/or basic sites in the catalysts. Rather than a unified mechanism, researchers have proposed a number of them dependent on the particular catalyst used in the heterogeneous MPV reaction. Thus, the reduction of carbonyl compounds by hydrogen transfer has been hypothesized to occur at Lewis acid sites [4],

* Corresponding author. Tel.: +34 957218638; fax: +34 957212066.

E-mail address: FJ.Urbano@uco.es (F.J. Urbano).



Scheme 1. Reaction network for the reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds.

Brønsted acid sites [12,13], basic sites [18,19] and acid–base pairs [10,20].

Zirconia has proved a highly effective choice among heterogeneous catalysts used in the MPV reaction [13]. Zirconium oxide is a solid with a high thermal stability and corrosion resistance in addition to a strong amphoteric character [21]. Textural and acid–base properties of ZrO_2 depend largely on its synthetic procedure and calcination temperature. Adjusting its acid–base properties is possible by modifying its surface with sulphate ions [22–24], phosphate ions [25] and mixtures of other oxides [3,26,27]; this has proved a highly effective method for tailoring the activity of zirconia towards many organic processes.

Some studies revealed catalytic activity in the MPV reaction to decrease with increasing calcination temperature (*i.e.* with increasing loss of surface hydroxyl groups) in hydrous zirconia; this underlines the significance of proton (Brønsted) sites to the process [12,13]. Moreover, it has been recently reported that the incorporation of boron into ZrO_2 leads to an increased catalytic activity in the liquid-phase MPV reduction of cinnamaldehyde consistent with an increased amount of highly strong proton (Brønsted) acid sites [3].

Modifying the surface chemical properties of ZrO_2 through the incorporation of Al_2O_3 , Ga_2O_3 or In_2O_3 could allow to study the role of surface acid (Brønsted or Lewis) or basic sites on the activity and selectivity of the MPV reduction of crotonaldehyde with 2-propanol.

2. Experimental

2.1. Synthesis of catalysts

The studied catalysts were prepared by modifying zirconium oxide with 10% Al_2O_3 , Ga_2O_3 or In_2O_3 , either by coprecipitation with their precursor salts or by impregnation of previously synthesized pure ZrO_2 , which was used as reference.

The reference zirconium oxide was obtained from zirconium oxychloride octahydrate (from Sigma–Aldrich). To this end, an appropriate amount of reagent was dissolved in 500 mL of water and precipitated by dropwise addition of 5 N NH_4OH to pH 9.5. The precipitate was allowed to stand overnight, filtered and washed with Milli-Q water as many times as required to give a negative chloride test with silver nitrate. The resulting solid was dried at 110 °C for 6 h, ground and sieved prior to calcination at 300 °C for 6 h, using a heating rate of 2 °C/min.

A similar procedure was used to obtain ZrO_2 catalysts modified with a 10 mol.% concentration of Al_2O_3 , Ga_2O_3 or In_2O_3 by coprecipitation. The starting solution contained the corresponding precursors (*viz.* zirconium oxychloride and Al, Ga or In nitrate), appropriate amounts of which were dissolved in 500 mL of Milli-Q water and treated similarly as before. The resulting solids were also calcined at 175 or 300 °C for 6 h.

The reference zirconium oxide above described was split into four portions three of which were modified by impregnation with an aqueous solution of aluminium, gallium or indium nitrate (from Sigma–Aldrich). To this end, 6 g of ZrO_2 was suspended in 10 mL of Milli-Q water and supplied with the amount of nitrate needed to obtain a 10 mol.% concentration of the corresponding oxide in the final solid. The mixture was placed in a rotavapor for 2 h to obtain a homogeneous paste. Residual solvent was then evaporated by evacuation in a water bath at 60–80 °C. Once dry, the solid was calcined at 175 and 300 °C for 6 h, ground and sieved.

The catalysts were designated with the symbol for the zirconium-modifying element (Al, Ga or In), followed by that for the synthetic method used (“co” for coprecipitation and “im” for impregnation) and the calcination temperature used (175 or 300 °C). For example, the ZrO_2 catalyst containing 10 mol.% Al_2O_3 , obtained by coprecipitation and calcined at 300 °C was designated Alco300.

2.2. Textural and structural characterization

Gels were subjected to thermogravimetric and differential thermal analysis on a Setaram Setsys 12 system, using Air at 40 mL/min as carrier gas, $\alpha-Al_2O_3$ as reference material and a Pt/Pt–Rh (10%) thermocouple. The heating rate was 10 °C/min and the temperature range 30–1000 °C. The amount of gel used in each test was *ca.* 20 mg.

The textural properties of the solids were determined from nitrogen adsorption–desorption isotherms obtained at liquid nitrogen temperature on a Micromeritics ASAP-2010 instrument. All samples were degassed to 0.1 Pa at 110 °C prior to measurement. Surface areas were calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method [28].

X-ray diffraction patterns were obtained on a Siemens D5000 diffractometer equipped with a graphite monochromator and using $Co\ K\alpha$ radiation. The 2θ angle was scanned from 5 to 75° with a step size of 0.05°.

As far as EDX analyses are concerned, they were performed on a JEOL JSM-6300 SEM apparatus operating at an accelerating voltage of 20 keV with a resolution of 65 eV. EDX values corresponded to the average value of three measurements carried out at different areas of the solid with amplifications of 600 and 1000 \times .

The elemental analysis of the catalysts was performed on a Perkin–Elmer ELAN DRC-e ICP-MS instrument following digestion of the samples in a 1:1:1 mixture of HF, HNO₃ and H₂O, and dilution in 3% HNO₃. Calibration samples were prepared from appropriate atomic spectroscopy standards (PE Pure Plus, Perkin–Elmer) in HNO₃ (10 μ g/mL of each metal). Calibration curves were constructed over the concentration range 1–100 ppb and included the results for a blank.

FT-IR spectra were recorded over a wavenumber range 400–4000 cm⁻¹ on a Bomem MB-100 FT-IR spectrophotometer. The pellets were prepared by mixing the powdered solid with KBr in a 5:95 (w/w) ratio.

FT-Raman spectra were obtained on a Perkin–Elmer 2000 NIR FT-Raman system equipped with a diode pumped NdYAG laser (9394.69 cm⁻¹) that was operated at 300 mW laser power and a resolution of 4 cm⁻¹ throughout the 3500–200 cm⁻¹ range in order to gather 64 scans.

2.3. Surface acid–base properties

Acid–base properties were assessed by temperature-programmed desorption–mass spectrometry (TPD-MS) of pyridine (PY) for total acidity and CO₂ for total basicity. TPD-MS experiments were carried out on a Micromeritics TPD-TPR 2900 instruments fitted to a VG PROLAB Benchtop QMS (Thermo Scientific).

Pyridine was the probe molecule used to determine the acid properties of the catalysts. The base peak ($m/z=79$) as well as a secondary one ($m/z=52$, 80% abundance) was selected to be monitored in the mass spectrometer. Prior to the adsorption of the probe molecule, the catalyst (100 mg) was cleaned by passing an Ar stream (56 mL min⁻¹) up to 300 °C (at 10 °C min⁻¹) and cooling down in Ar to 30 °C. The solids were then saturated by passing an Ar stream (56 mL min⁻¹) at room temperature through a pure amine solution until complete saturation of the catalyst (about 30 min). Subsequently, a pure Ar stream (56 mL min⁻¹) was passed at the saturation temperature for 2 h in order to remove any physisorbed molecules. Once a stable line was obtained, chemisorbed PY was desorbed by heating from saturation temperature up to 300 °C in a programmed fashion, at a rate of 10 °C min⁻¹. The selected peaks were monitored through the whole process. Calibration was done by injecting pulses of variable size of a pyridine solution in cyclohexane. In parallel experiments, the solids saturated with PY, before being ramped, were analyzed *ex situ* by FT-Raman spectroscopy in order to distinguish between Brønsted (H-bonding or proton donor) or Lewis acid sites. The most sensitive Raman vibration of pyridine is its symmetric ring breathing (ν_{CCN}) (ν_1 , A₁), which appears at 991 cm⁻¹ in liquid pyridine. The interaction of pyridine with acid sites induces a shift in this band to a higher Raman Shift values. Therefore, the position of the skeletal vibration band can be used to detect interactions between pyridine and protonic weak acid sites through hydrogen bonds (996–1008 cm⁻¹) or its chemisorption at strong Brønsted (1007–1015 cm⁻¹) and/or Lewis acid sites (1018–1028 cm⁻¹) on a solid surface [29–31]. Spectra were collected as stated above and processed with the software PeakFit v. 4.11 in order to determine the components for physisorbed and chemisorbed pyridine in their three variants (hydrogen bonding interactions, Brønsted sites and Lewis sites).

Carbon dioxide (5% CO₂ in Argon) was the probe molecule used to determine the basic properties of the catalysts. The base peak ($m/z=44$) as well as a secondary one ($m/z=12$, 10% abundance) was selected to be monitored in the mass spectrometer. Prior to

the adsorption of the probe molecule, the catalyst (100 mg) was cleaned by passing an Ar stream (56 mL min⁻¹) up to 300 °C (at 10 °C min⁻¹) and cooling down in Ar to 50 °C. The solids were then saturated by passing a CO₂/Ar stream (56 mL min⁻¹) at 50 °C. Subsequently, a pure Ar stream (56 mL min⁻¹) was passed at the saturation temperature for 2 h in order to remove any physisorbed molecules. Once a stable line was obtained, chemisorbed CO₂ was desorbed by heating from saturation temperature up to 300 °C in a programmed fashion, at a rate of 10 °C min⁻¹. The selected peaks were monitored through the whole process. Quantification was based on the 5% (v/v) CO₂/Ar standard.

2.4. Meerwein–Ponndorf–Verley reaction

The MPV reaction was conducted in both the liquid phase and the gas phase. Tests in the liquid phase were performed in a two-mouthed, round-bottom flask one mouth of which was used to introduce a 0.5 M solution of crotonaldehyde in isopropyl alcohol and 0.5 g of catalyst. The flask was fitted with a reflux condenser and placed in an ethyleneglycol bath that was kept at 130 °C throughout the reaction. The reaction medium was shaken in a continuous manner for 8 h and 0.2 mL aliquots were withdrawn from it at different times during the process and passed through a nylon filter of 0.45 μ m pore size prior to analysis.

Tests in the gas phase involved using 50 mg of catalyst in a cylindrical reactor 10 mm in diameter that was placed in a tubular oven equipped with a 6-segment temperature controller. Prior to reaction, the solid was heated in a synthetic air stream at 300 °C for 30 min. Then, the catalyst was allowed to cool down to 200 °C (the reaction temperature). The reaction was started by replacing the synthetic air stream with a nitrogen stream flowing at 50 mL/min and carrying a 0.5 M solution of crotonaldehyde in isopropyl alcohol. The solution was injected at a rate of 1 g/h via a Bronkhorst High-Tech liquid mass flow controller and evaporated at 130 °C in a CEM mixer/evaporator (Bronkhorst High-Tech).

The above-described, isothermal tests were supplemented with others in the gas phase which were used to monitor catalyst activity and selectivity at variable temperatures from 150 to 300 °C obtained by heating at 10 °C/min. The highest temperature studied, 350 °C, was held for 30 min and followed by cooling down to 150 °C.

Products analysis was carried out on a Fisons Instruments GC 8000 Series gas chromatograph furnished with a 30 m long, 0.53 mm i.d. Supelcowax-10 semi-capillary column and fitted to a flame ionization detector (FID). The reaction products obtained for the crotonaldehyde (UAL) reduction were the crotyl alcohol (unsaturated alcohol, UOL), 1-butanol (saturated alcohol, SOL) and butanal (saturated aldehyde, SAL). The initial reduction rate of crotonaldehyde was expressed in terms of catalyst weight (g) and surface area (m²) and the selectivity towards the unsaturated alcohol at variable conversion levels was calculated from the following expression:

$$S_{\text{UOL}} = (\text{mol crotyl alcohol/mol crotonaldehyde converted}) \times 100$$

3. Results and discussion

3.1. Textural and structural characterization of the catalysts

Table 1 shows the chemical composition and the most relevant textural, structural and surface chemical properties of the catalysts. Although their syntheses were conducted in such a way as to obtain a 10 mol.% concentration of modifying oxide, the ICP-MS results revealed that this theoretical content was never reached; in fact, the molar proportions of the oxides ranged from 3.4 to 5.6%

Table 1
Chemical composition (SEM-EDAX e ICP-MS) and textural (S_{BET}), structural (T_{GLOW}) and surface chemical (acid–base) properties of the synthesized catalysts.

Catalyst	DTA– T_{GLOW} (°C)	S_{BET} (m ² /g)	Chemical composition		Surface acidity		Surface basicity	
			SEM-EDAX (mol.%)	ICP-MS (mol.%)	Pyridine (μmol/g)	Pyridine (μmol/m ²)	CO ₂ (μmol/g)	CO ₂ (μmol/m ²)
Alco300	608	220	4.9	4.2	32.3	0.15	329	1.49
Gaco300	506	163	5.4	5.1	31.2	0.19	192	1.18
Inco300	445	173	4.0	5.6	22.7	0.13	302	1.75
Alim300	550	167	9.6	4.8	24.3	0.15	49	0.29
Gaim300	509	175	8.2	5.5	22.1	0.13	86	0.49
Inim300	459	161	6.3	3.4	20.2	0.13	64	0.40
ZrO ₂	430	256	–	–	32.3	0.18	119	0.46
Alco175	608	276	4.9	4.2	–	–	–	–
Gaco175	506	215	5.4	5.1	–	–	–	–
Inco175	445	267	4.0	5.6	–	–	–	–
Alim175	550	136	9.6	4.8	–	–	–	–
Gaim175	509	167	8.2	5.5	–	–	–	–
Inim175	459	151	6.3	3.4	–	–	–	–

and were essentially similar in the coprecipitated and impregnated solids. The surface chemical data obtained by SEM-EDAX revealed more marked surface enrichment with Al, Ga or In in the impregnated solids than in their coprecipitated counterparts. Thus, the coprecipitated catalysts, consistent with the ICP-MS results, hardly reached 5 mol.% levels of the added oxides; by contrast, the impregnated catalysts exhibited increased surface concentrations of the oxides (particularly Alim and Gaim, with 9.6 and 8.2 mol.%, respectively) in greater consistency with the expected outcome for the ZrO₂ impregnation method.

All dry gels obtained immediately before calcination (*i.e.* all pre-catalysts) were subjected to thermogravimetry (TG–DTG) and thermal differential analysis (DTA). The TG–DTG results differed considerably between coprecipitated and impregnated catalysts. By way of example, Fig. 1 shows the thermal profiles for the precursor gels of the catalysts Alco and Alim.

The TG curves for the precursors revealed a similar weight loss (10–15%) in all solids. The curves exhibited two well-defined bands, namely: one at *ca.* 145 °C due to the loss of coordination water and leading to an amorphous zirconium hydroxide and the other, starting at 250 °C and ending at 400 °C, due to the gradual loss of hydroxyl groups to form an amorphous zirconium oxide [32]. Based on heat flow, all catalysts underwent an atomic rearrangement at *ca.* 400–600 °C by which the zirconium oxide gained structural order via crystallization. This reflected in an exothermic peak associated to no weight loss and known as “*glow exotherm*” the exact position of which is determined by the temperature of maximum exothermic flow, T_{GLOW} (Table 1) [32,33]. Crystallization in our pure ZrO₂ occurred at 430 °C; however, the presence of additives in the other solids raised T_{GLOW} (especially in the aluminium-containing solids). Based on the T_{GLOW} values of Table 1 and the calcination temperatures used (175 and 300 °C), the studied solids were amorphous in nature, as confirmed by the XRD results. In fact, the XRD patterns for both the coprecipitated catalysts and their impregnated counterparts contained no diffraction peaks or bands.

Also, the FT-Raman spectra (Fig. 2) provided virtually no useful information about the catalysts owing to their amorphous nature, which was previously confirmed by the XRD results. All spectra were essentially identical, the sole difference being the presence of a sharp peak at 1052 cm^{−1} for the impregnated catalysts that was assigned to the corresponding Al, Ga and In nitrates (see inset of Fig. 2). In fact, the nitrates incorporated into the zirconium oxide during the impregnation process must decompose only partly at the low–medium calcination temperature used (300 °C) and remain to some extent on the surface of the final catalyst. The absence of this sharp peak from the spectra for the coprecipitated catalysts can be ascribed to the supplied nitrates being completely transformed into

hydroxides by precipitation with NH₄OH. The subsequent washing process removed the residual nitrates from the solids.

The infrared (FTIR) spectra for the catalysts were identical with one another and also with that for the reference zirconium oxide except for the presence of a strong band at 1385 cm^{−1} due to the presence of residual nitrate in the impregnated solids (Fig. 3), in agreement to the results obtained for FT-Raman. This assignment was confirmed by obtaining the FTIR spectra for aluminium gallium and indium nitrates calcined at 300 °C for 6 h (not shown). All other bands in the IR region were assigned to zirconium oxide. Thus, the broad band at 3400–3500 cm^{−1} was due to hydroxyl groups in the hydrated oxide and slightly weaker in the calcined solids, which,

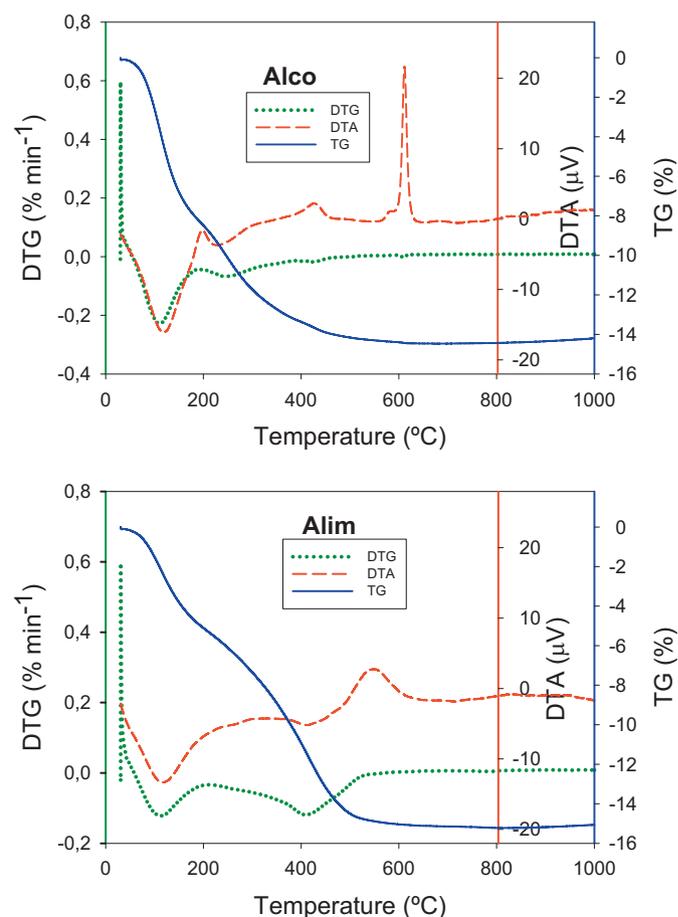


Fig. 1. TG/DTA profiles obtained for the Alco and Alim precursor gels.

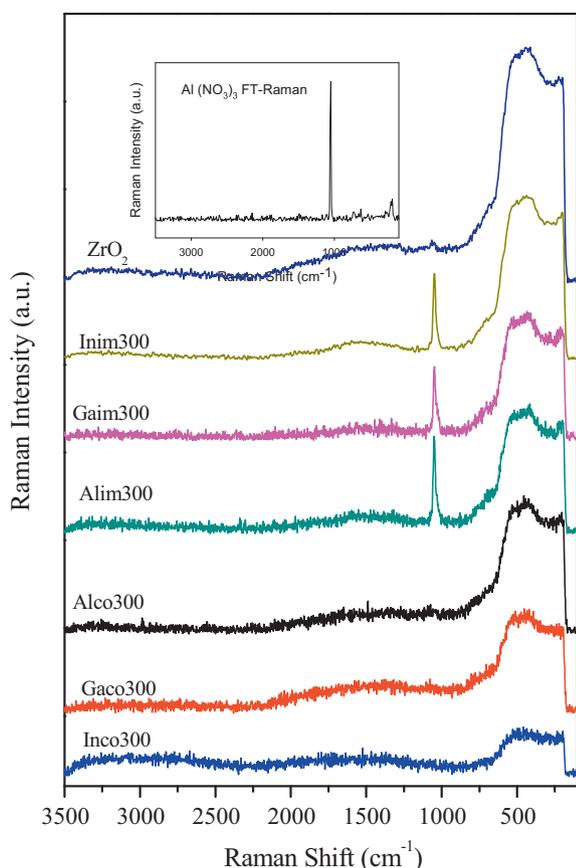


Fig. 2. FT-Raman spectra obtained for the catalyst synthesized in this work. The inset shows the FT-Raman spectrum obtained for the aluminium nitrate calcined at 300 °C for 3 h.

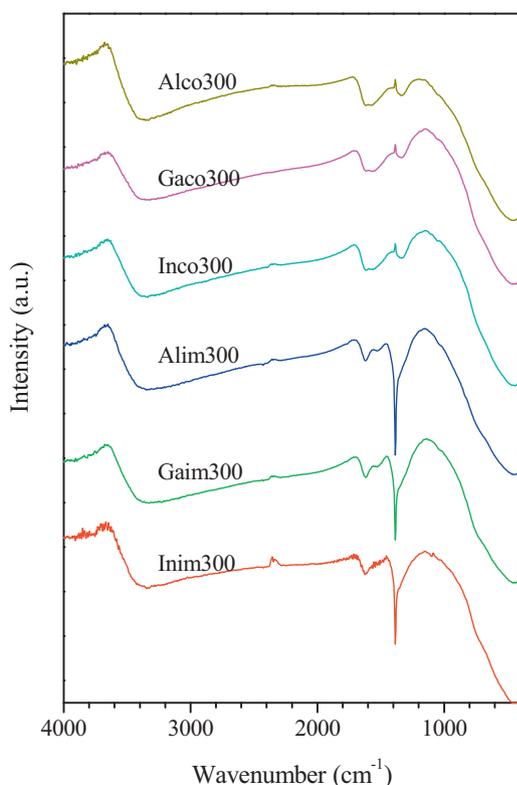


Fig. 3. FTIR spectra corresponding to the catalysts calcined at 300 °C.

consistent with the TG–DTG results, indicates the loss of OH groups upon calcination at 300 °C. The band at *ca.* 1600 cm⁻¹ was assigned to atmospheric CO₂ adsorbed as bidentate carbonate. Finally, the strong, broad band at 470 cm⁻¹ corresponded to Zr–O bonds. However, the typical band at 1000 cm⁻¹ for Zr=O bonds was absent from the spectra, which indicates that the zirconium oxide was in the form of a polymer with its zirconium atoms linked by oxygen bonds [32].

As regard to textural properties, all isotherms obtained (results not shown) were of type IV in the IUPAC classification and exhibited an H2 hysteresis cycle associated to bottleneck pores. Based on pore size distribution, the average pore size was less than 50 Å.

The specific surface area of all solids calcined at 300 °C was essentially similar. By contrast, that of the solids calcined at 175 °C differed markedly. In fact, areas ranged from 161 m²/g for Inim300 to 220 m²/g for Alco300 among the former, and from 276 m²/g for Alco175 to 136 m²/g for Alim175 in the latter. Also, the solids modified with a given metal (Al, Ga or In) had greater surface areas when synthesized by coprecipitation than when obtained by impregnation – the opposite was only true for the Ga-modified catalysts calcined at 300 °C. It therefore seems obvious that impregnation of the reference ZrO₂ following calcination at 300 °C results in partial clogging of the pore network by the modifier and, consequently, in a decreased surface area relative to the support. On the other hand, the pore network in the coprecipitated solids forms after the modifier is structurally incorporated and the resulting specific surface area is greater – and close to that for the reference zirconium oxide – as a result.

3.2. Surface chemical properties of the catalysts

Surface acidity and basicity in the catalysts were determined by thermal programmed desorption of two different probes (pyridine and CO₂, respectively) following chemisorption at surface sites. Table 1 shows the surface acidity and basicity results obtained by integrating the areas under the pyridine and CO₂ desorption curves, respectively. The catalysts exhibited similar pyridine desorption profiles (not shown); pyridine desorption started around 70 °C and peaked at 140–150 °C. Based on the data of Table 1, Alco300, Gaco300 and ZrO₂ catalysts possessed the highest acidity per gram of solid. On the other hand, Inim300, Gaim300, Inco300 and Alim300 were the solids with the lowest surface acidity. The high surface area of Alco300 and, especially, the reference ZrO₂ resulted in a low surface acidity (per square meter) relative to Gaco300. Overall, the coprecipitated catalysts were more acid than their impregnated counterparts; this was particularly so with Alco300 and Gaco300. In fact, the impregnated solids were less acid than the reference ZrO₂.

The fact that the pyridine TPD profiles for the catalysts failed to clearly distinguish the presence of distinct types of acid sites led us to conduct an *ex situ* FT-Raman study of the solids following saturation with chemisorbed pyridine at exactly the point immediately preceding the start of the above-described thermal programmed desorption tests. Fig. 4 shows the FT-Raman signals for chemisorbed pyridine in the region of its symmetric ring-breathing vibration (*vs*, *v*₁, A₁). The interaction of pyridine with surface acid sites shifts the band to higher Raman wavenumbers. As a result, the position of the band can help to identify whether the interaction occurs via hydrogen bonds (996–1008 cm⁻¹) or with the pyridine chemisorbed at Brønsted (1007–1015 cm⁻¹) or Lewis acid sites (1018–1028 cm⁻¹) [31]. The most salient conclusion from this figure is that coprecipitated and impregnated catalysts differed in their acid sites. Thus, the impregnated solids (particularly Inim300) exhibited a strong component for Lewis acid sites at *ca.* 1021 cm⁻¹ in addition to substantial Brønsted acidity (band at *ca.* 1007 cm⁻¹) and virtually no hydrogen-bonding interaction with

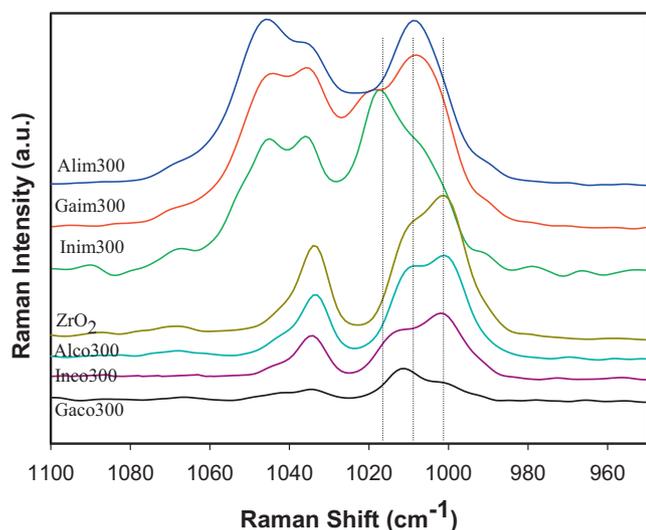


Fig. 4. FT-Raman spectra of pyridine chemisorbed over the catalysts calcined at 300 °C in the pyridine symmetric ring-breathing vibration region.

pyridine. On the other hand, the coprecipitated catalysts and the reference zirconium oxide contained mostly Brønsted acid sites (band at ca. 1010 cm⁻¹) in addition to other, very weak acid sites that bound pyridine via hydrogen bonds (band at ca. 1000 cm⁻¹). As shown elsewhere, incorporating Ga into a mesoporous solid such as MCM-41 increases its acidity (particularly its Lewis acidity) [34].

The surface basic properties of the solids are summarized in Table 1. The TPD curves for CO₂ (not shown) were similar for all catalysts calcined at 300 °C. Desorption of the gas started at 60 °C in all and peaked at temperatures ranging from 100 °C for Inco300 to 150 °C for the reference ZrO₂. As can be seen from Table 1, the coprecipitated catalysts contained a significantly increased amount of basic surface sites per square meter of solid relative to the reference zirconium dioxide. The difference was greatest for Inco300, which trebled the basicity of the oxide. By contrast, the impregnated catalysts possessed a surface basicity per square meter of solid similar to that of the reference ZrO₂ except for the Alim300 that is slightly less basic. Unlike acidity, surface basicity differed markedly between the catalysts calcined at 300 °C (six times between the most basic solid, Inco300, and the least one, Alim300). The fact that, based on the FTIR and FT-Raman spectra, the impregnation method provided solids containing the modifying metal in nitrate form may somehow have restricted their basicity by effect of the absence of Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃ from them.

Fig. 5 maps the surface acid–base properties of the catalysts. As can be seen, the impregnated catalysts were similar to the refer-

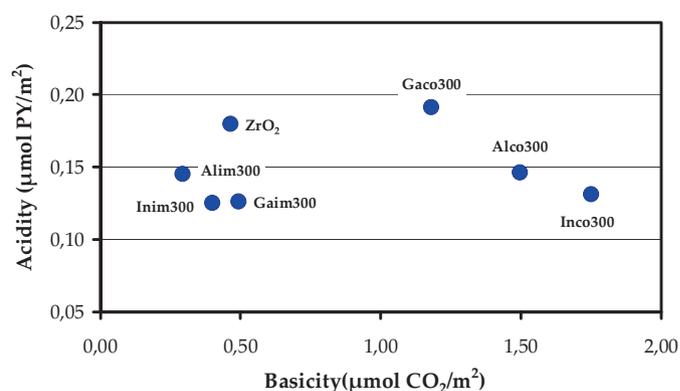


Fig. 5. Surface acid–base properties map corresponding to the catalysts used in this work.

ence ZrO₂ as regard to such properties, the sole difference between the two being a slightly higher acidity in the latter; however, as shown by the FT-Raman spectra for chemisorbed pyridine, the acidity for impregnated solids was due to Lewis acid sites, which were absent from the reference ZrO₂. Finally, the basicity of the coprecipitated solids clearly exceeded that of the impregnated solids and the reference ZrO₂.

3.3. Catalytic activity

Following synthesis and characterization, the studied solids were used as catalysts in the Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reaction of crotonaldehyde with 2-propanol as hydrogen donor. The chemoselective reduction to 2-butenol involved was studied in both the liquid and the gas phase.

The MPV reaction in the liquid phase (Table 2) exhibited moderate–low catalytic activity (conversion after 8 h was 5–26 mol.%) and a medium–high selectivity (44–88%) towards the unsaturated alcohol. In general, the results provided by the catalysts calcined at 175 °C were slightly worse than those obtained with the solids calcined at 300 °C. Also, the impregnated catalysts (particularly those calcined at 300 °C) clearly surpassed their coprecipitated counterparts in terms of activity and selectivity. The best results were those provided by Gaim300 (26% conversion and 86% selectivity towards 2-butenol), followed by Alim300 (21% conversion and 81% selectivity towards 2-butenol). As can be seen from Table 2, the average reaction rate after 8 h reaction was significantly lower than that after 2 h, which suggests that catalytic activity decreased as the reaction progressed. There was no clear-cut pattern of variation of the selectivity towards 2-butenol with time; some catalysts, however, exhibited a marked increase in selectiv-

Table 2
Liquid-phase MPV reduction of crotonaldehyde over the synthesized catalyst. Molar conversion (%Conv.), selectivity to the unsaturated alcohol (%S_{UOL}) and reaction rate (per gram and per square meter) at two reaction times.

Catalyst	Reaction time: 2 h				Reaction time: 8 h			
	%Conv.	%S _{UOL}	r _g (μmol/min g)	r _s (μmol/min m ²)	%Conv.	%S _{UOL}	r _g (μmol/min g)	r _s (μmol/min m ²)
Alco175	8	77	15.8	0.057	8	78	3.8	0.014
Inco175	3	77	5.8	0.022	5	79	2.4	0.009
Gaco175	6	85	11.5	0.053	7	51	3.3	0.015
Alim175	8	77	15.8	0.116	8	77	4.2	0.031
Inim175	4	76	7.4	0.049	9	79	4.4	0.029
Gaim175	5	100	10.0	0.060	15	87	7.7	0.046
Alco300	4	4	7.3	0.033	5	44	2.4	0.011
Inco300	4	16	8.4	0.049	5	46	2.4	0.014
Gaco300	3	31	5.1	0.031	8	88	4.0	0.025
Alim300	10	68	20.1	0.120	21	81	10.3	0.061
Inim300	5	90	9.6	0.060	12	87	5.8	0.036
Gaim300	11	71	22.2	0.127	26	86	12.9	0.074

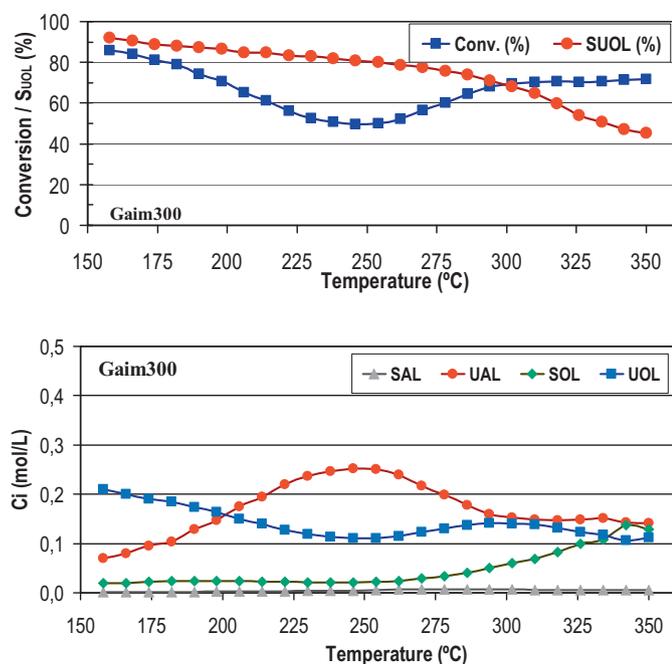


Fig. 6. Temperature-programmed gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde over Gaim300 catalyst. Reaction temperature was ramped from 150 °C to 350 °C at 10 °C/min.

ity with time, particularly those calcined at 300 °C. This suggests that the loss of selectivity to unsaturated alcohol was more marked in the initial reaction segment by the formation of 1-butanol and that deactivation was greater at the active sites producing that saturated alcohol. The activity loss was stronger in the solids calcined at 175 °C – Gaim175 excepted – and in the coprecipitated solids calcined at 300 °C. By contrast, the impregnated solids calcined at 300 °C exhibited an increased ability to retain their catalytic activity.

The reaction tests in the gas phase were initially conducted using a temperature ramp in order to obtain an overview of catalytic performance over a wide temperature range (150–350 °C). In any case, the conclusions thus drawn are subject to the potential influence of deactivation processes at high temperatures and the fact that the highest temperature was 50 °C higher than that of calcination of the solids. By way of example, Fig. 6 shows the results for catalyst Gaim300 and Table 3 summarizes the results derived from the profiles for the body of catalysts at four different temperatures. For all catalysts, the results were essentially similar. Thus, some catalysts were already active at 150 °C – some, such as Alco300, Alim300, Gaim300 and Inim300, highly active. The reference ZrO₂ was also active at 150 °C, but all other catalysts exhibited minimal activity at the lower end of the temperature range. However, some of the more active catalysts at 150 °C rapidly lost activity by effect of a severe

Table 3

Temperature-programmed gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde over the catalysts calcined at 300 °C. Molar conversion (%Conv.) and selectivity to the unsaturated alcohol (%S_{UOL}) at four reaction temperatures.

Catalyst	200 °C		250 °C		300 °C		350 °C	
	%Conv.	%S _{UOL}						
Alco300	49	79	68	74	91	40	100	10
Gaco300	15	87	28	78	56	66	79	47
Inco300	15	83	21	81	52	66	87	37
Alim300	51	87	36	75	42	59	66	38
Gaim300	70	86	50	80	69	68	73	46
Inim300	38	84	23	80	30	64	28	64
ZrO ₂	16	83	27	78	60	92	96	34

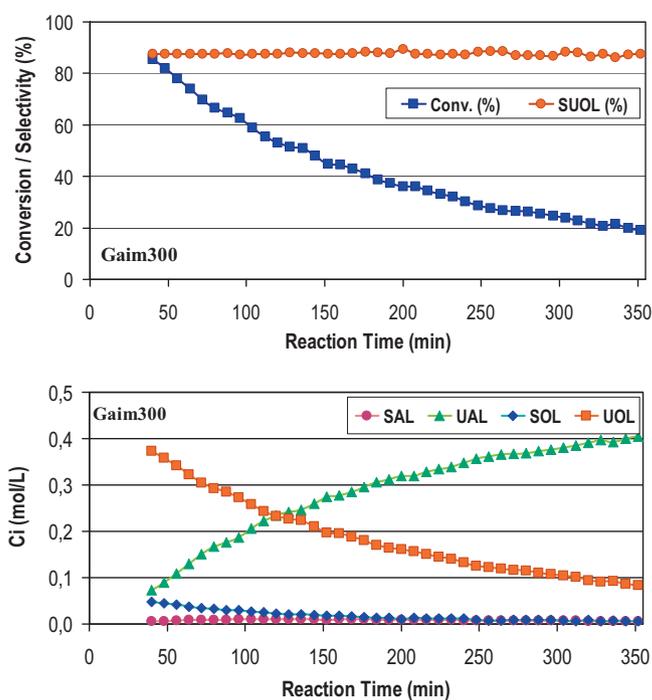


Fig. 7. Isotherm gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde over Gaim300 catalyst at 200 °C.

deactivation process as the temperature was raised. Such was the case with Alim300, Gaim300 and Inim300, which, interestingly, were all obtained by impregnation. Solid Alco300, however, provided a conversion of ca. 50% at 200 °C that increased gradually with increasing temperature; also, it exhibited no signs of severe deactivation throughout the rest of the test (*viz.* up to 350 °C, where it provided 100% conversion). However, the selectivity of this catalyst for 2-butenol dropped to levels in the region of 10% at high temperatures, where 1-butanol was the dominant product. Butanol levels with this catalyst were minimal throughout the studied temperature range; this suggests that the solid allows reduction of the C=C bond in crotonaldehyde to give butanal. Previous studies of the dehydration/dehydrogenation of 2-propanol on ZrO₂ revealed that the dehydrogenation of the alcohol to acetone and molecular hydrogen occurs at high temperatures (above 300 °C) [35] and also that the C=C bond is reduced by H₂ produced in the reaction. The reduction of the C=O bond must, however, require hydrogen transfer from the alcohol to the carbonyl group via a previously reported cyclic intermediate [2,5]. The other catalysts exhibited similar reaction profiles irrespective of the conversions levels obtained at the different temperatures studied. Thus, the selectivity towards 2-butenol was very high (>70%) at medium–low temperatures (below 250 °C), but fell by effect of the formation of 1-butanol at higher temperatures. In any case, butanal was never produced at levels exceeding 4–5%.

Based on the previous results, we chose a temperature of 200 °C for an isothermal study of the MPV reaction in the gas phase, using all catalysts calcined at 300 °C. By way of example, Fig. 7 illustrates the performance of solid Gaim300 in the process, and Table 4 shows the molar conversion, selectivity towards the unsaturated alcohol and reaction rate in the MPV reduction of crotonaldehyde in the gas phase at 200 °C after 80 and 335 min reaction. All catalysts proved active – albeit with large differences in crotonaldehyde conversion – at the shorter reaction time (80 min). Thus, the coprecipitated solids provided conversions from 4% (Inco300) to 16% (Alco300), whereas their impregnated counterparts resulted in much higher levels ranging from 42% with Inim300 to 67% with Gaim300. On

Table 4
Isotherm gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde (at 200 °C) over the catalysts calcined at 300 °C. Molar conversion (%Conv.), selectivity to the unsaturated alcohol (%S_{UOL}) and reaction rate (per gram and per square meter) at two reaction times.

Catalyst	Reaction time: 80 min				Reaction time: 335 min			
	%Conv.	%S _{UOL}	r _g (μmol/min g)	r _s (μmol/min m ²)	%Conv.	%S _{UOL}	r _g (μmol/min g)	r _s (μmol/min m ²)
Alco300	16	83	34.0	0.123	0	0	0.0	0.000
Inco300	4	87	8.4	0.032	0	0	0.0	0.000
Gaco300	6	80	13.2	0.061	0	0	0.0	0.000
Alim300	63	88	133.5	0.981	14	88	30.1	0.221
Inim300	42	86	89.5	0.591	9	88	19.1	0.126
Gaim300	67	87	141.4	0.848	21	86	45.5	0.273

the other hand, selectivity was similar with all catalysts and ranged from 80% with Gaco300 to 88% with Alim300. The longer reaction time (335 min) resulted in substantial deactivation of the catalysts (particularly the coprecipitated solids, which lost all activity within 5 h). The impregnated catalysts also exhibited strong deactivation; however, they retained some of their high initial conversions and led to final values ranging from 9% for Inim300 to 21% for Gaim300. Unlike the liquid phase, deactivation of the catalysts with the reactants in the gas phase had no effect on the selectivity towards the unsaturated alcohol, which remained as high as 86–88%. The best results in the MPV reduction of crotonaldehyde in the gas phase at 200 °C were those obtained with Gaim300, which exhibited 21% conversion and 86% selectivity for 2-butenol after 5 h reaction. This was also the best performing catalyst in the liquid phase, where it provided 26% conversion and 86% selectivity. Catalyst Gaim300 was followed in performance by the other two impregnated solids calcined at 300 °C (Alim300 and Inim300). This suggests that the impregnation method provides more active and at least as selective catalysts as the coprecipitation method.

As noted earlier, the impregnated solids calcined at 300 °C had a low surface basicity and a moderate surface acidity (Table 1). However, the FT-Raman spectra for pyridine chemisorbed on the impregnated catalysts revealed the presence of a substantial proportion of pyridine adsorbed at Lewis acid sites, which were absent from the coprecipitated solids and the reference ZrO₂. Also, as revealed by the FTIR and FT-Raman spectra, the impregnated catalysts calcined at 300 °C contained nitrate and its presence seemingly led to the formation of Lewis acid sites, which are highly active in the MPV reaction [36]. The research conducted in this work could be expanded in the future by studying the mechanisms by which the studied catalysts are deactivated and whether their deactivation is related to the presence of any specific type of acid or basic site.

4. Conclusions

In this work, we synthesized zirconium oxide catalysts modified with aluminium, gallium or indium by impregnation or coprecipitation. The solids thus prepared were characterized and used as catalysts in the MPV reduction of crotonaldehyde in the liquid and gas phase. The results obtained allow us to draw the following conclusions:

- The solids produced by the impregnation method contain Al, Ga or In nitrate that is incompletely decomposed by calcining at 300 °C. This is not the case with the coprecipitated solids, which consist of ZrO₂ and Al₂O₃, Ga₂O₃ or In₂O₃. All solids are amorphous and possess a high specific surface area.
- Based on surface chemical properties, the impregnated solids calcined at 300 °C possess a low basicity and a moderate acidity. However, the FT-Raman spectra for pyridine chemisorbed on them revealed that a substantial proportion of the probe

molecule was adsorbed at Lewis acid sites and that such was the case with neither the coprecipitated solids nor the reference ZrO₂. The coprecipitated solids are slightly more basic, and also slightly more acid, than the impregnated solids; the increased acidity, however, is due to Brønsted sites of medium and low strength some of them only interacting with pyridine through hydrogen bonding.

- The most active catalysts in the MPV reduction of crotonaldehyde in both liquid and gas phase are those obtained by impregnating ZrO₂ with Al, Ga or In nitrate. Specifically, Gaim300 proved the most active solid in the process. All catalysts are very selective (80–88%) towards the unsaturated alcohol in the gas-phase process conducted at 200 °C.
- The catalysts are deactivated in the process, both in the liquid phase and in the gas phase. However, the loss of activity in the liquid phase is accompanied by an increase in selectivity towards 2-butenol, whereas that in the gas phase has no such effect on selectivity.

Acknowledgments

The authors are thankful to MICINN (Projects CTQ2008/01330 and CTQ2010/18126), Junta de Andalucía (P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, and P09-FQM-4781) and FEDER funds for financial support. The Central Services (SCAI) at the University of Cordoba are also acknowledged.

References

- P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 1–49.
- J.R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, *Curr. Org. Chem. A* 11 (2007) 1113–1125.
- F.J. Urbano, R. Romero, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* 268 (2009) 79–88;
F.J. Urbano, R. Romero, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* 271 (2010) 153.
- E.J. Creighton, R.S. Downing, *J. Mol. Catal. A* 134 (1998) 47–61.
- G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu, *Curr. Org. Chem. A* 10 (2006) 1639–1654.
- A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal. Vol. 49* (2006) 239–302.
- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 153–158.
- F. Braun, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today* 116 (2006) 206–215.
- J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguia, *J. Mol. Catal. A* 234 (2005) 111–120.
- J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguia, *J. Mol. Catal. A* 222 (2004) 87–96.
- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F. Urbano, *Appl. Catal. A* 249 (2003) 1–9.
- Y. Zhu, S. Liu, S. Jaenicke, G. Chuah, *Catal. Today* 97 (2004) 249–255.
- S.H. Liu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.* 206 (2002) 321–330.
- Y. Zhu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* 241 (2006) 25–33.
- A. Ramanathan, M.C. Castro Villalobos, C. Wakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 961–972.
- A. Ramanathan, D. Klomp, J.A. Peters, U. Hanefeld, *J. Mol. Catal. A* 260 (2006) 62–69.
- S. Nishiyama, M. Yamamoto, H. Izumida, S. Tsuyura, *J. Chem. Eng. Jpn.* 37 (2004) 310–317.
- M. Berkani, J.L. Lemberton, M. Marczewski, G. Perot, *Catal. Lett.* 31 (1995) 405–410.
- J. Lopez, J.S. Valente, J.-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.* 208 (2002) 30–37.
- V. Ivanov, J. Bachelier, F. Audry, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 91 (1994) 45–59.

- [21] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 185–197.
- [22] C.J. Zhang, R. Miranda, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 29 (1994) 349–359.
- [23] F. Lonyi, J. Valyon, *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 211–218.
- [24] K. Arata, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 3–32.
- [25] D. Spielbauer, G.A.H. Mekheimer, T. Riemer, M.I. Zaki, H. Knozinger, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4681–4688.
- [26] K.M. Malshe, P.T. Patil, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, *J. Mol. Catal. A* 212 (2004) 337–344.
- [27] B.Q. Xu, S.B. Cheng, X. Zhang, Q.M. Zhu, *Catal. Today* 63 (2000) 275–282.
- [28] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [29] A.A.M. Ali, M.I. Zaki, *Colloid Surf. A* 139 (1998) 81–89.
- [30] R. Burch, C. Passingham, G.M. Warnes, D.J. Rawlence, *Spectrochim. Acta A* 46 (1990) 243–251.
- [31] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid Interface Sci.* 217 (1999) 186–193.
- [32] G.Y. Guo, Y.L. Chen, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4039–4043.
- [33] G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, *J. Catal.* 175 (1998) 80–92.
- [34] J.M. Campos, J.P. Lourenço, A. Fernandes, A.M. Rego, M.R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* 310 (2009) 1–8.
- [35] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 1431–1438.
- [36] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, *J. Phys. Chem. B* 110 (42) (2006) 21168–21174.

Anexo 2



Chemoselective crotonaldehyde hydrogen transfer reduction over pure and supported metal nitrates

Juan F. Miñambres, Alberto Marinas, José M. Marinas, Francisco J. Urbano*

Department of Organic Chemistry, Campus de Excelencia Internacional CeIA3, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building (Annex), E-14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2012

Revised 17 August 2012

Accepted 18 August 2012

Available online 25 September 2012

Keywords:

Meerwein–Ponndorf–Verley reduction
Chemoselective crotonaldehyde reduction
Surface acidity
Deactivation
 α,β -Unsaturated carbonyl compounds

ABSTRACT

A series of catalysts based on calcined aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates was synthesised. Gallium and zirconyl nitrate were also supported (impregnation method) over ZrO_2 and TiO_2 . The whole set of catalysts was characterised and tested for the gas-phase chemoselective reduction of crotonaldehyde by hydrogen transfer from 2-propanol (Meerwein–Ponndorf–Verley process, MPV). Catalyst characterisation revealed that calcined nitrates consisted of metal oxides with residual metal nitrates as evidenced by FT-Raman and XPS measurements. Those systems showed high-strength acid sites (as determined by pyridine TPD). A relationship between high strength Brønsted plus Lewis acidity and the yield to 2-butenol was found for all the systems, calcined zirconyl nitrate being the solid leading to better catalytic results. Pyridine poisoning experiments confirmed the role of the strong acid sites in the MPV reduction of crotonaldehyde. However, all catalysts presented a severe deactivation process that seemed to consist of both irreversible and reversible processes since reactivation cycles only led to a partially recovered catalytic activity. The strong adsorption of polymeric species formed over the strong acid sites accounts for the irreversible deactivation process.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Chemoselective reduction of C=O group in the presence of other reducible functions such as C=C is a challenging task in organic synthesis both from academic and industrial point of view. A process of special interest is the reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds to allyl alcohols due to the importance of the latter in pharmaceutical, fragrance and flavour industries [1]. It can be carried out by hydrogenation over supported metal catalysts, although the selectivity to the unsaturated alcohol is usually quite low, depending on many factors such as the nature of the metal, support, solvent, reaction temperature, hydrogen pressure and additives [2]. A very good alternative to deal with this challenging process is to carry out the reduction by hydrogen transfer thus reducing costs related to working under (hydrogen) pressure and avoiding the use of expensive supported precious metal catalysts. Moreover, when appropriate reaction conditions are used, very high selective reduction of the carbonyl group can be achieved. The so-called Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reaction is a hydrogen transfer reduction of aldehydes and ketones that uses alcohols as hydrogen source, thus constituting a green-chemistry approach to the reduction of carbonyl compounds [3].

Since described in 1925 [4–6], MPV reduction has traditionally been carried out though homogeneous catalysis by using aluminium boron or zirconium alkoxides as catalysts, their catalytic activity being related to their Lewis acidity and ligand exchange ability [7,8]. However, problems traditionally associated with homogeneous catalysts such as their moisture sensitivity and inherent difficulties for recycling/reusing them make the use of heterogeneous catalysts an interesting alternative [9]. Among solid catalysts, magnesium oxides and hydroxides [10,11], hydrous and calcined zirconia [12–14] and a variety of zeolitic [15] and mesoporous materials [16] have successfully been used in this process.

As for the homogeneously catalysed reaction mechanism, it is widely accepted that hydrogen transfer takes place from the dissociatively adsorbed alcohol (alkoxide) to the carbonyl compound coordinated to a Lewis acid site, through a six-membered ring [7]. This reaction mechanism has also been accepted for heterogeneous catalysis [17], although there remains some uncertainty as for the role of surface acid (Lewis or Brønsted) and/or basic sites on solid catalysts. Thus, in addition to Lewis acid sites, MPV reduction has been described over Brønsted acid sites [18], basic sites [19] and acid–base pairs [20].

In a previous work, a series of ZrO_2 solids modified with Al, Ga and In was prepared by both co-precipitation and impregnation methods using nitrate as metal precursors [21]. Upon calcination at 300 °C, the impregnated catalysts showed incomplete decomposition of the Al, Ga and In nitrate – as revealed by the nitrate band

* Corresponding author. Fax: +34 957212066.

E-mail address: FJ.Urbano@uco.es (F.J. Urbano).

observed on their FTIR and FT-Raman spectra – and presented an increase in the number of Lewis acid sites as compared to the co-precipitated ones and the bare ZrO_2 . Moreover, impregnated catalysts exhibited higher catalytic activity and selectivity to crotyl alcohol than the co-precipitated ones, suggesting that partially decomposed Al, Ga and In nitrates were good candidates to catalyse the MPV reduction of crotonaldehyde [21]. These findings together with the absence of publications dealing with the use of metal nitrates in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction motivated this piece of research.

In this work, a series of catalysts have been prepared by calcining commercial aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates. On the other hand, to discriminate the catalytic behaviour of gallium and zirconium, ZrO_2 and TiO_2 supported catalysts were prepared by impregnation with gallium and zirconyl nitrate. Catalysts were characterised and used in the gas-phase selective MPV reduction of crotonaldehyde to crotyl alcohol.

2. Experimental

2.1. Synthesis of catalysts

The zirconium oxide used as reference and support for the different modified catalysts was prepared from zirconium oxychloride (Sigma–Aldrich ref. 31670) as precursor salt. An appropriate amount of product was dissolved in 500 mL of MilliQ water and supplied with 5 N ammonium hydroxide dropwise to pH 9.5 in order to precipitate $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Following ageing of the gel at room temperature for 20 h, the solid portion was recovered by vacuum filtration, dried in a stove at 110 °C, ground, sieved and calcined at 300 °C with a heating ramp of 1.4 °C/min for 6 h to obtain the ZrO_2 catalyst.

A portion of the catalyst was modified by impregnation to incipient moisture with gallium nitrate in a Ga/Zr mole ratio of 10%. The impregnated solid was dried at 110 °C in a stove, ground and calcined at 300 °C with a heating ramp of 1.4 °C/min for 6 h to obtain the catalyst labelled Ga(N)/ ZrO_2 .

A series of catalysts was also prepared in parallel by direct calcination of commercially available aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates at 300 °C with a heating ramp of 1.4 °C/min for 6 h to obtain the solids named Al(N), Ga(N), In(N) and ZrO(N), respectively.

Finally, titania-based catalysts were prepared by impregnation to incipient wetness of commercially available TiO_2 (Degussa P25) with gallium and zirconyl nitrates in a Ga/Ti and Zr/Ti mole ratio of 5%. The impregnated solids were dried in a stove at 110 °C, ground and calcined at 300 °C with a heating ramp of 1.4 °C/min for 6 h to obtain the catalysts labelled Ga(N)/ TiO_2 and ZrO(N)/ TiO_2 .

All reagents were purchased from Merck or Sigma–Aldrich and used as received.

2.2. Characterisation of catalysts

2.2.1. Thermal analysis of precursors and pre-catalysts

The thermogravimetric and differential thermal analysis of all pre-catalysts (dry gels) and the commercially available nitrates was conducted on a Setaram SetSys 12 instrument. An amount of approximately 20 mg of sample was placed in an alumina crucible in each TGA–DTA run. Analyses were performed under a stream of synthetic air circulated at 50 mL/min, using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as reference material and a Pt/Pt–Rh (10%) thermocouple. Dry gels were analysed for weight loss, heat flux and derivative weight loss over the temperature range 30–1000 °C, using a heating rate of 10 °C/min. The output of the TGA–DTA equipment was connected to a

VG PROLAB Benchtop QMS mass spectrometer from Thermo Scientific to confirm thermal decomposition of the solids. The monitored signals were those for NH_3 , H_2O , NO, CO_2 and NO_2 at m/z 17, 18, 30, 44 and 46, respectively.

2.2.2. Textural and structural characterisation of the solids

The surface area of each catalyst was calculated by applying the BET method [22] to N_2 adsorption–desorption isotherms obtained at its boiling point on a Micromeritics ASAP-2100 instrument after degassing to 0.1 Pa at 110 °C for 2 h.

The solids were analysed on a Siemens D5000 XRD instrument using a cobalt source (Co $K\alpha$) and a graphite monochromator. The voltage and current intensity used were 20 kV and 25 mA, respectively. Scans were performed at 0.05° 2θ intervals over the 2θ range from 4° to 75°.

Raman spectra were recorded on a Perkin Elmer System 2000 NIR FT-Raman instrument equipped with an Nd:YAG laser (9394.69 cm^{-1}) as light source. The laser was operated at 300 mW, at a resolution of 4 cm^{-1} to gather 64 scans. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in the transmission mode by using a BOMEN-CALC FT-IR MB-100 instrument over the wave number range 400–4000 cm^{-1} . Pellets were prepared by mixing each solid in a 5% w/w proportion with KBr.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was applied to pellets 0.5 mm thick and 4 mm in diameter obtained by pressing an appropriate amount of each solid. The samples were all degassed to a pressure below 2×10^{-8} Torr at 150 °C in the pre-analysis chamber of the instrument in order to remove volatiles. The spectrometer (a Leibold-Heraeus LHS10 model) afforded pressures below 2×10^{-9} Torr and was equipped with an EA-200MD electron analyser and a dual X-ray source; it was used with Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) at 120 W at 30 mA, and C(1s) as reference energy (284.6 eV). The spectra thus obtained were deconvoluted with the software CasaXPS.

2.2.3. Chemical analysis of the solids

The overall composition of each solid was determined by ICP-MS on the Perkin Elmer ELAN-DRC-e instrument at the Central Research Support Services (SCAI) of the University of Córdoba. An amount of 0.1 g of each ZrO_2 - and nitrate-based catalyst was digested with 12 mL of a 1:1:1 mixture of H_2O , H_2SO_4 and HF, and diluted with 100 mL of 3% HNO_3 . Digesting the TiO_2 -based catalysts required a more aggressive medium (viz. a 1:1:4 mixture of the previous components). The resulting solutions were subsequently diluted 100 times before analysis. The measuring equipment was calibrated with appropriate atomic spectroscopy standards prepared from a solution containing a 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ concentration of each metal and spanning the range 0–100 ppb.

The surface chemical analysis of the catalysts (EDX) was conducted with an EDS LINK ISIS X-ray dispersive energy detector interfaced to a JEOL JSM-6300 scanning electron microscope (SEM) operating at an accelerating voltage of 20 keV and a resolution of 65 keV. The results were the averages of the data for three zones in each solid, the zones being randomly chosen and examined at variable magnification (two at 600 \times and one at 1000 \times).

2.2.4. Determination of surface acidity and basicity

Surface acid and basic sites in the catalysts were determined by using pyridine and CO_2 , respectively, as probe molecule. The tests involved thermal programmed desorption coupled to mass spectrometry (TPD–MS) or thermal conductivity detection (TCD).

An amount of 100 mg of each catalyst was loaded into a reactor 10 mm in diameter and placed in a furnace to determine basic sites by CO_2 TPD–MS. The solids were cleaned with an Ar stream at 78.4 mL/min, heated at 300 °C at a rate of 10 °C/min and then allowed to cool down to the saturation temperature for CO_2 (50 °C).

Then, they were saturated with the probe molecule, using 5%CO₂/Ar at 78.4 mL/min for 30 min. Saturation of the sample was confirmed by monitoring the level of CO₂ through its MS peak at *m/z* 44 on the VG PROLAB Benchtop QMS instrument. Once each solid was saturated, residual physisorbed probe molecules were removed by passing an Ar stream until the intensity of the monitored MS peaks fell to pre-saturation levels. Finally, the temperature was raised to 300 °C at 10 °C/min to carry out the thermal desorption of chemisorbed CO₂, the final temperature being held for a further 30 min. The amount of CO₂ adsorbed was determined from an MS calibration curve previously constructed with a 5%CO₂/Ar standard.

Surface acidity was determined by following a similar procedure on a equipment from PID Eng & Tech. An amount of 50 mg of sample was loaded into a U-shaped quartz tube and placed in a furnace. The catalyst was cleaned under a He stream at 300 °C passed at 10 mL/min for 30 min and then allowed to cool down to 50 °C. Then, the solid was exposed (saturated) to a stream of pyridine-saturated He flow (10 mL/min) at room temperature for 30 min, followed by another of pure He to remove physisorbed pyridine and thermal desorption by heating at 10 °C/min. The amount of pyridine desorbed was determined from a TCD calibration graph previously constructed by injecting variable volumes of pyridine.

The pyridine TPD data provided information about total acidity, but none about the different types of acid sites (Brønsted and Lewis), in each catalyst. The latter were determined by FT-Raman spectroscopy of the pyridine-saturated solids as described below.

2.2.5. FT-Raman monitoring of the adsorption tests

We used FT-Raman spectroscopy to obtain additional information about the surface chemical structure of the solids and their interactions with the reagents and products in adsorption tests with pyridine, crotonaldehyde and 2-butenol. Tests were conducted in a Model H4 heatable environmental cell from Ventacon, Ltd. (Winchester, UK), using an amount of 30 mg of catalyst that was placed under a stream of nitrogen saturated with the probe molecule by bubbling at room temperature for 2 h and subsequently cleaned with an air stream for 24 h by switching a low-rate pump at the end of the processing line. The whole process was monitored with a Perkin Elmer System 2000 FT-Raman spectrophotometer by recording the spectra for each solid initially and during saturation (every 20 min) and cleaning (within the first hour and then after 24 h). Acid sites in each solid were assessed by examining their interaction with pyridine by FT-Raman spectroscopy according to changes in the symmetric ring breathing vibration (ν_s , ν_1 , A_1), which occurs at 990 cm⁻¹ in liquid pyridine.

In deactivation experiments, multiple interactions between acid sites pyridine and crotonaldehyde were examined in greater depth by first saturating an amount of 30 mg of catalyst with pyridine as described above and then placing the saturated solid in the FT-Raman cell for saturation with crotonaldehyde under identical conditions and monitoring of the whole process.

2.3. Meerwein–Ponndorf–Verley reduction

All catalysts were tested in the selective reduction of crotonaldehyde to 2-butenol by hydrogen transfer from 2-propanol, that is, the Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reaction.

The MPV reduction of crotonaldehyde was performed in a quartz reactor 10 mm in diameter placed in a tubular furnace that was loaded with 50 mg of each catalyst. Previously, the catalysts were cleaned by passing a stream of synthetic air at 300 °C at 40 mL/min for 30 min (heating rate 10 °C/min). Then, the reaction was started by passing a stream of nitrogen at 50 mL/min into which a solution of 0.5 M crotonaldehyde in isopropyl alcohol (1 g/h, liquid MFC from Bronkhorst High-Tech) was injected and

evaporated in a CEM mixer/evaporator (Bronkhorst High-Tech) that was kept at 130 °C. Reactions were all conducted under an isothermal regime (200 °C).

In order to obtain additional information about the reaction, some catalyst samples were subjected to poisoning of their acid sites with pyridine by bubbling a stream of pyridine-saturated N₂ at room temperature for 30 min prior to use in the MPV reduction of crotonaldehyde under the above-described conditions. The results were compared with those obtained in the presence of pure Ar.

Reaction products were analysed by GC–FID. The reactor was on-line coupled to the chromatograph. A volume of 1 mL from the reactor output was injected at 8 min intervals to monitor the reaction. Separations were done in a Supelcowax-10 column (30 m long × 0.25 mm ID, 0.25 μm film thickness), and the identity of the reaction products was confirmed with chromatographic standards. The calibration curves spanned the concentration range 0.05–0.5 M for each compound.

The reaction products from the reduction of crotonaldehyde (UAL) were crotyl alcohol (2-butenol, unsaturated alcohol, UOL), butanol (saturated alcohol, SOL) and butanal (saturated aldehyde, SAL). The selectivity towards the unsaturated alcohol at a variable conversion level was calculated from the following equation:

$$S_{\text{UOL}} = (\text{mol crotyl alcohol/mol crotonaldehyde converted}) \times 100$$

3. Results and discussion

3.1. Thermal analysis of nitrate precursors and pre-catalysts

A thermogravimetric and differential thermal analysis (TG–DTA) of the decomposition of the aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates used as precursors in their synthesis was conducted prior to preparing the catalysts. Based on the results, the nitrates exhibited high weight losses (60–80%) by effect of strong hydration of the starting products, mainly (Fig. 1). As a rule, the thermal decomposition of metal nitrates involves three more or less well-defined stages [23]. The TG–DTA profiles for the indium and zirconyl nitrates were similar. As can be seen from the profile for the latter in Fig. 1A, there were two distinct weight losses over the ranges 50–175 and 175–250 °C, respectively, associated with two endothermic processes. On the other hand, the TG–DTA profiles for the aluminium and gallium nitrates exhibited a continuous weight loss over a broad temperature range (75–250 °C), which, as shown in Fig. 1B for the gallium nitrate, encompassed 3–4 endothermic processes. Based on the mass spectrometry results, all weight losses corresponded largely to moisture (*m/z* = 18, not shown in Fig. 1); however, all nitrates exhibited an additional loss from about 250 to 400 °C due to the decomposition of nitrate groups into N₂O, NO and NO₂ (see the profile for the signal at *m/z* = 30 in Fig. 1). A calcination temperature of 300 °C was chosen based on the above presented results.

We also obtained the TG–DTA profiles for the dry gels of the different zirconia- and titania-based catalysts [ZrO₂, Ga(N)/ZrO₂, Ga(N)/TiO₂ and ZrO(N)/TiO₂] prior to calcination. The solids based on zirconium oxide exhibited an exothermic peak (glow exotherm) at about 450 °C due to crystallization of the amorphous solid (Table 1) [24]. A similar peak was present in the TG–DTA profile for the zirconyl nitrate (Fig. 1A), which indicates that the precursor was largely converted into ZrO₂ during calcination (Table 1).

3.2. Characterisation of catalysts

3.2.1. Chemical composition of the calcined solids

Table 1 shows the results obtained in the chemical analyses of the catalysts. Based on the ICP–MS data, the Ga/Zr atom ratio in

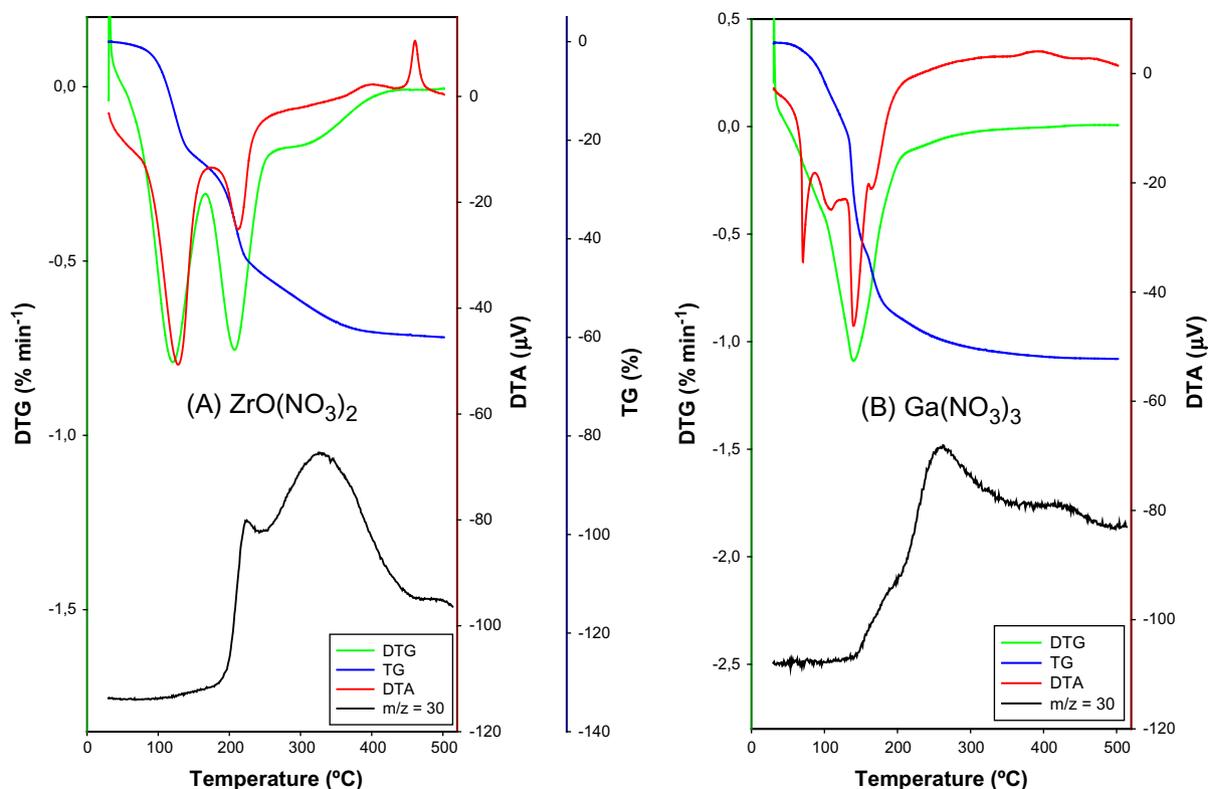


Fig. 1. TG/DTA profiles obtained for the commercial gallium and zirconyl nitrates.

Table 1

Textural (S_{BET} , pore diameter) and structural (T_{GLOW}) properties, metal to Zr or Ti mole ratio obtained by SEM-EDX, XPS and ICP-MS and surface chemical (acid–base) properties of the synthesised catalysts.

Catalyst	S_{BET} (m ² /g)	Pore diameter (Å)	T_{GLOW} (°C)	Chemical composition mole %			Surface acidity		Surface basicity	
				EDX	XPS	ICP	μmol Py/g	μmol Py/m ²	μmol CO ₂ /g	μmol CO ₂ /m ²
In(N)	6	223	–	–	–	–	1.6	0.285	9.3	1.605
Al(N)	123	62	–	–	–	–	14.5	0.118	5.9	0.048
ZrO(N)	139	31	460	–	–	–	11.3	0.081	18.8	0.134
Ga(N)	109	59	–	–	–	–	8.7	0.080	4.0	0.037
Ga(N)/ZrO ₂	141	20	395	8.1	10.9	8.6	8.1	0.057	10.4	0.074
ZrO(N)/TiO ₂	67	111	–	4.9	2.2	5.6	3.8	0.056	5.0	0.087
TiO ₂	58	89	–	–	–	–	3.0	0.051	5.1	0.088
ZrO ₂	146	21	418	–	–	–	7.2	0.049	57.7	0.395
Ga(N)/TiO ₂	58	123	–	3.9	15.5	5.9	2.7	0.047	8.1	0.121

Ga(N)/ZrO₂ was 8.6% and thus slightly lower than the nominal value: 10%. On the other hand, the atom ratios in the TiO₂-supported catalysts (5.6% for Zr/Ti and 5.9% for Ga/Ti) exceeded their theoretical counterparts (5% for both).

The chemical composition data for the catalyst surfaces as characterised by SEM–EDX were slightly lower than their ICP–MS counterparts, suggesting that the metal in each nitrate might be partially present in the ZrO₂ or TiO₂ pore network. The EDX analysis of the metal nitrates upon calcination at 300 °C revealed the presence of nitrogen in all samples in agreement with TG–DTA results – in fact, based on the thermal analysis data for the nitrate precursors, nitrate groups decomposed at temperatures up to 440 °C. In(N) was the solid with the highest proportion of atomic nitrogen (10%), followed by Al(N), Ga(N) and ZrO(N), with mutually similar values (6%, 5% and 4%, respectively). Also, oxygen was the most abundant element in all solids, with proportions from 58% in Ga(N) to 71% in Al(N) and In(N). This confirms that calcination converted the solids into oxides containing residual nitrate groups.

3.2.2. Textural and structural characterisation

Table 1 shows the specific surface areas for the catalysts, which ranged from 6 m²/g for In(N) to 146 m²/g for ZrO₂. Solid Ga(N)/ZrO₂, which was prepared from ZrO₂, had a BET area of 141 m²/g and hence similar to that for the support, which suggests that the incorporation of gallium had virtually no effect on the ZrO₂ pore network. The metal nitrates calcined at 300 °C exhibited rather dissimilar surface areas. Thus, the aluminium, gallium and zirconyl nitrates had a similar BET area (123, 109 and 139 m²/g, respectively), which considerably exceeded that of In(N) (6 m²/g only). Also, the catalysts consisting of commercially available titanium oxide were similar to the starting oxide (Degussa P25, S_{BET} = 58 m²/g) in this respect: 67 m²/g for ZrO(N)/TiO₂ and 58 m²/g for Ga(N)/TiO₂. This confirms that the incorporation of metals had no appreciable effect on the pore structure of the support.

Fig. 2 shows XRD patterns obtained to characterise the final structure of the calcined solids. Based on the results, both ZrO₂ and Ga(N)/ZrO₂ crystallised partially in the monoclinic system

(diffractions at 24° , 28° , 34° and 49° 2θ [25]. The gallium compounds (oxide and nitrate) in the solid Ga(N)/ZrO₂ were undetected with XRD. Both the commercially available TiO₂ and the catalysts obtained by impregnation were found to contain the crystal phases, anatase (80%) and rutile (20%) (XRD patterns not shown). As before, no gallium or zirconium compounds (oxides or nitrates) were observed. As regards the solids obtained by calcination of the corresponding nitrates at 300°C , the XRD patterns for Al(N) were typical of an amorphous structure containing no crystalline oxides or nitrates; on the other hand, the patterns for catalysts Ga(N) and ZrO(N) were consistent with incipiently crystalline structures. Thus, the pattern for Ga(N) suggested the presence of γ -Ga₂O₃ [26] and that for ZrO(N) evidences an incipient crystallization process into monoclinic zirconium oxide. Finally, a highly crystalline phase consistent with the low surface area was obtained for the In(N) solid ($6\text{ m}^2/\text{g}$, Table 1).

Unlike the XRD patterns, the FT-Raman spectra for the nitrates calcined at 300°C (Fig. 3) presented a characteristic peak for the nitrate group corresponding to symmetric stretching vibrations (ν_1) at 1050 cm^{-1} [21]. This result is consistent with the presence of nitrogen reported by the SEM-EDX and XPS analyses, and also with the thermal analysis of the commercially available nitrates, which suggested that the decomposition of the nitrates spanned a temperature range reaching 400°C at the higher end. The FT-Raman spectra for the two ZrO₂-based catalysts contained well-defined peaks at 477 , 381 , 337 and 192 cm^{-1} associated with monoclinic

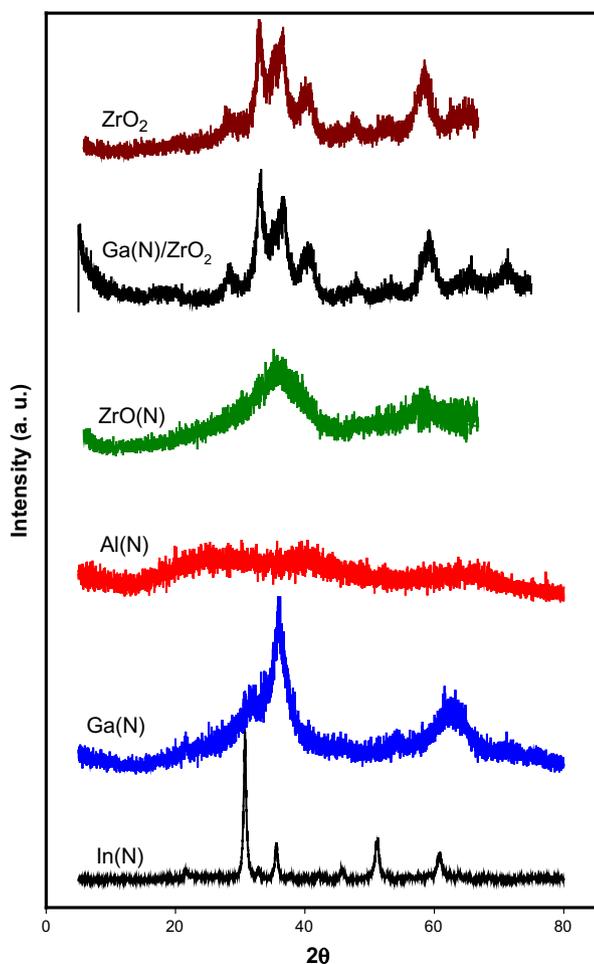


Fig. 2. XRD diffractograms corresponding to commercial aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates calcined at 300°C and to the ZrO₂ and Ga(N)/ZrO₂ catalysts.

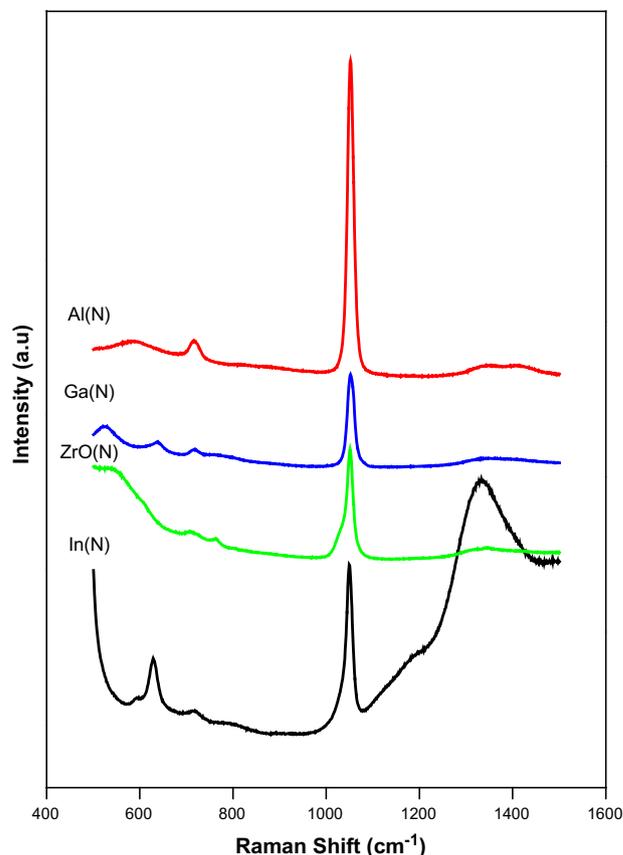


Fig. 3. FT-Raman spectra corresponding to commercial aluminium, gallium, indium and zirconyl nitrates calcined at 300°C .

ZrO₂ [25] and consistent with the XRD results. The FT-Raman spectrum for Ga(N)/ZrO₂ additionally exhibited the peak for nitrate ion at 1050 cm^{-1} confirming the presence of nitrate groups in the final catalyst. As with the XRD patterns, the FT-Raman spectra for the TiO₂-based catalysts [ZrO(N)/TiO₂ and Ga(N)/TiO₂] were consistent with that for the commercially available titanium oxide (Degussa P25) and contained typical peaks for a 80:20 mixture of anatase and rutile, in addition to a small peak at 1050 cm^{-1} corresponding to nitrate that was stronger for ZrO(N)/TiO₂ than for Ga(N)/ZrO₂ (spectra not shown). DRIFT spectra confirmed the presence of residual nitrate groups in the catalysts obtained from the metal nitrates (see Fig. S1 in Supplementary material).

3.2.3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

3.2.3.1. Calcined Al, Ga, In and ZrO nitrates. All metal nitrates calcined at 300°C exhibited the typical signals for the corresponding metal (Al, Ga, In or Zr) in addition to nitrogen, oxygen and carbon – the last due to adsorbed CO₂ and/or carbon-containing species on the catalyst surface. The XPS signal for nitrogen was due to precursor nitrate incompletely destroyed by calcination (Fig. S2 in Supplementary material). The thermal treatment (300°C for 6 h) obviously failed to entirely decompose the precursor nitrate, as showed the TG-DTA and FT-Raman results.

The XPS profiles for calcined aluminium, gallium and indium nitrates (see Figs. S3–S5 in Supplementary material) provided binding energies suggestive of metals in an oxidation state of +3, corresponding mainly to the aluminium, gallium and indium oxides. Finally, the XPS analysis of calcined ZrO(N) revealed that, like the other solids, it consisted of zirconium oxide mainly. This assumption was confirmed by the signal for Zr, which gave a 3d

doublet at the typical values for ZrO_2 (see Fig. S6 in Supplementary material).

3.2.3.2. ZrO_2 and TiO_2 impregnated with gallium and zirconyl nitrates. The XPS profiles for the catalysts consisting of impregnated ZrO_2 and TiO_2 exhibited the typical bands for such oxides (O and Zr or Ti), those for the metal from the impregnating nitrate, and those for carbon, used as reference. The spectra for Ga(N)/ZrO_2 , Ga(N)/TiO_2 and ZrO(N)/TiO_2 additionally exhibited the signal for line N 1s, which indicates that the metal nitrate used to impregnate the ZrO_2 and TiO_2 supports was not completely destroyed by calcination at 300 °C – which, as stated above, was also the case with the calcined pure nitrates.

Based on the shape and binding energies of the doublet for Zr $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ (BE = 182.0 and 184.4 eV, respectively), Zr was in a fully oxidised form on the surface of solids ZrO(N) , ZrO_2 and Ga(N)/ZrO_2 and exhibited the typical profile for ZrO_2 [27]. Fig. 4 shows the profile for Zr 3d in pure ZrO_2 . By contrast, solid ZrO(N)/TiO_2 exhibited not only the doublet assigned to ZrO_2 (BE = 181.6 and 184.0 eV for Zr $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$, respectively) but also a doublet corresponding to Zr^{4+} ions surrounded by O–Ti bonds (BE = 183.5 and 185.9 eV, respectively) (Fig. 4) [28]. This new doublet was the major signal after deconvolution; this suggests that it may be due to species originating from incompletely decomposed zirconyl nitrate, which is consistent with the above-described presence of nitrogen in this catalyst, or to Zr^{4+} ions surrounded by O–Ti bonds as reported in the literature [28].

The Ti 2p profiles of Fig. 4 exhibit the doublets corresponding to $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, with a difference in binding energy of 5.7 ± 0.1 eV. Ti^{2+} (TiO), Ti^{3+} (Ti_2O_3) and Ti^{4+} (TiO_2) are described in the literature to present individual $2p_{3/2}$ components with BE values of about

456.4, 457.6 and 458.5 eV, respectively [29]. Based on the XPS analysis of the profiles for TiO_2 and Ga(N)/TiO_2 , the peaks due to the TiO_2 structure were almost always the prevalent signals (Ti^{4+} , BE = 458.8 and 464.3 eV, for $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components, respectively). In the case of ZrO(N)/TiO_2 , there are two Ti signals at Ti $2p_{3/2}$ values of 458.1 and 460.0 eV. The former is due to octahedrally coordinated titanium (in anatase and rutile of Degussa P25), whereas the latter could be ascribed to Ti^{4+} connected tetrahedrally to Zr^{4+} ions through oxygen atoms in concordance with the Zr XPS results [28,30].

The XPS profiles for O 1s (see Fig. S7 in Supplementary material) also suggest that solid ZrO(N)/TiO_2 gave oxygen signals departing from those for TiO_2 and Ga(N)/TiO_2 , and possibly due to the Ti and Zr interaction – which were previously observed in the XPS spectra for Ti 2p and Zr 3d.

3.2.4. Surface acidity and basicity

The surface acid–base properties of the catalysts were determined by thermal programmed desorption of pre-adsorbed probe molecules (pyridine for acid sites and CO_2 for basic sites) (Table 1). Brønsted and Lewis acidity was discriminated by FT-Raman monitoring of pyridine chemisorption in the solids (Fig. 5).

Table 1 shows the amounts of pyridine desorbed per gram of catalyst and per unit surface area as obtained by integrating the TPD profiles for the probe molecule (see Fig. S8 in Supplementary material). Most of the catalysts exhibited two more or less well-defined pyridine desorption peaks in the TPD profile, namely a broad peak at low temperatures (100–170 °C) and a sharper peak close to 300 °C that was especially strong for the catalysts containing metal nitrates. The catalysts obtained by calcination of the pure metal nitrates were more acidic than the based on ZrO_2 or TiO_2 . By

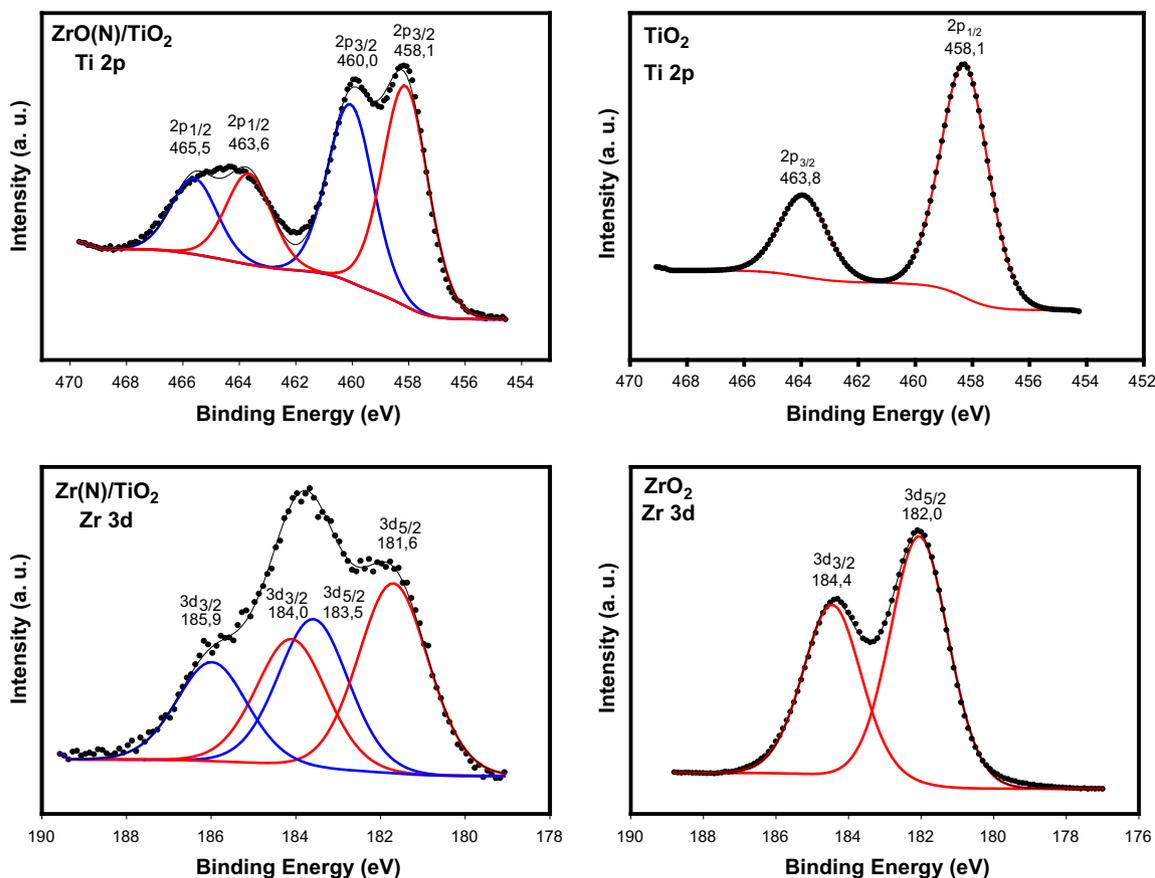


Fig. 4. Zr 3d and Ti 2p XPS spectra corresponding to ZrO_2 , TiO_2 and ZrO(N)/TiO_2 catalysts.

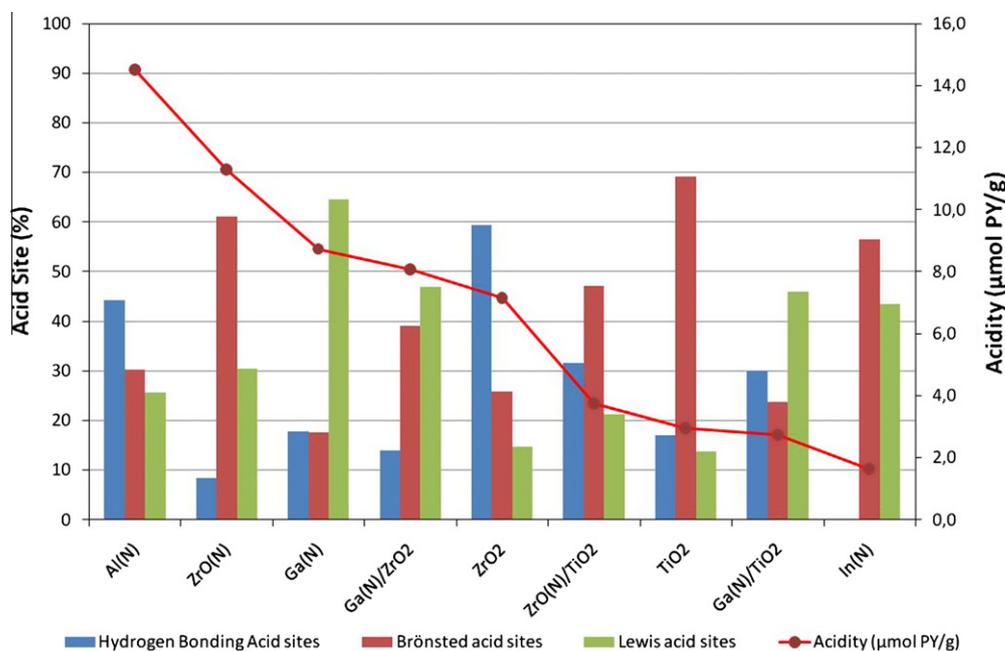


Fig. 5. Surface acidity from pyridine chemisorption of the catalysts ranked according to its total acidity ($\mu\text{mol Py/g}$). Contribution of each type of pyridine-acid site interaction as obtained from the deconvoluted FT-Raman spectra.

exception, In(N) was the solid with the lowest acidity per gram of catalyst; however, if one considers its low surface area, this was the catalyst with the highest acidity per unit area. The catalysts based on pure zirconia (ZrO_2) or gallium nitrate-modified zirconium oxide [Ga(N)/ ZrO_2] exhibited intermediate acidity values and those based on TiO_2 the lowest of all. With the above-described exception of In(N), the sequence of acidity per unit surface area was similar.

The interaction of pyridine with acid sites in the catalysts was studied by FT-Raman spectroscopy, which allowed sites to be discriminated by type. Pyridine can interact via hydrogen bonding with weak Brønsted acids or by complete transfer of its proton to form pyridinium ion with strong Brønsted acids. Moreover, the interaction of pyridine with Lewis acid sites causes the formation of a charge transfer process. FT-Raman is sensitive to the interaction of pyridine with the catalyst surface and provides various signals for the symmetric ring breathing (ν_s , ν_1 , A_1), which occurs at 990 cm^{-1} in liquid pyridine. Therefore, the position of this band may be useful towards identifying interactions via hydrogen bonds ($996\text{--}1008\text{ cm}^{-1}$) or chemisorption at Brønsted ($1007\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$) or Lewis acid sites ($1018\text{--}1028\text{ cm}^{-1}$) [31]. The band for pyridine was deconvoluted into its three components by using the software Peakfit in order to identify each type of pyridine-catalyst interaction. Fig. 5 illustrates the total acidity of the catalysts and the weight of each type of pyridine-acid site interaction (hydrogen bonding, Brønsted sites and Lewis sites).

One of the most salient results was the high proportion of weak Brønsted sites (hydrogen bonding) in ZrO_2 , which accounted for ca. 60% of all acid sites in this solid. These sites were related to the low-temperature pyridine desorption peak previously observed in the TPD profile. The incorporation of gallium nitrate into zirconium oxide, Ga(N)/ ZrO_2 , caused a dramatic decrease in the number of such weak sites, as well as an increase in the number of strong Brønsted sites (39%) and, especially, of Lewis acid sites associated with the gallium species formed (47%), the last being related to the pyridine desorption peak observed at high temperatures ($280\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$) in the TPD profile (Fig. S8A). The other gallium-containing solids also exhibited a marked Lewis acidity, particularly Ga(N), where Lewis sites accounted for 64% of all acid sites, and

Ga(N)/ TiO_2 , with 46%. On the other hand, ZrO(N) exhibited a high proportion of strong Brønsted sites (61%) in addition to a small amount of Lewis acid sites (31%) and a very low proportion of weak acid sites (8%). These results reflect some essential differences between ZrO_2 and ZrO(N) despite the fact that the latter solid was previously found to consist largely of zirconium oxide containing residual nitrate groups. However, similar texturally, these two solids are clearly different in terms of surface chemistry; thus, ZrO_2 exhibits very weak Brønsted acidity, whereas ZrO(N) contains stronger Brønsted acids sites in addition to a substantial proportion of Lewis acid sites that reflects in the presence of a pyridine desorption peak at high temperatures in the TPD profile (Fig. S8A).

The CO_2 TPD tests (see Fig. S8B in Supplementary material) allowed the catalysts to be characterised in terms of surface basicity. Integrating the resulting profiles provided the basicity per gram and square metre values listed in Table 1. The most basic catalysts were ZrO_2 and ZrO(N) , which was to be expected since their previous characterisation showed the latter to consist largely of zirconium oxide with residual nitrate groups. The solids based on all the other calcined nitrates and those supported on TiO_2 were less basic. Worth special note here is the extremely low basicity of Ga(N)/ ZrO_2 , in contrast to the very high basicity of the support (ZrO_2 , which was the most basic). Seemingly, the incorporation of gallium nitrate into ZrO_2 involves basic sites in the support, most of which are suppressed once the catalyst is formed. It should be noted that the total acidity of ZrO_2 was not altered by the incorporation of gallium nitrate, even though the nitrate changed the distribution of acid sites by increasing the proportion of strong sites of both the Brønsted and the Lewis type.

Overall, the analysis of the surface acid-base properties of the catalysts allowed their classification into several families. Thus, the Group 13 calcined nitrates (Al, Ga and In) were solids with a high relative acidity of the Brønsted and Lewis types, and a low-medium basicity – by exception, In(N) exhibited a very low acidity and a medium-high basicity. Also, consistent with the amphoteric character traditionally assigned to zirconium oxides, ZrO(N) , ZrO_2 and Ga(N)/ ZrO_2 exhibited a medium-high acidity and a high basicity – with the noteworthy exception of Ga(N)/ ZrO_2 , which presented an abnormally low basicity as compared to ZrO_2 by

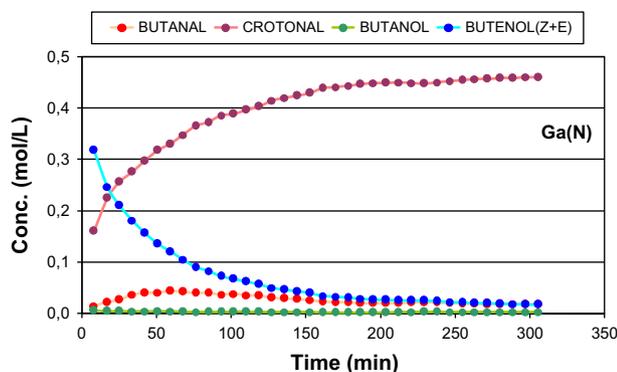


Fig. 6. Reaction profile obtained in the MPV reduction of crotonaldehyde over the Ga(N) catalyst at 200 °C.

Table 2

Gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde (at 200 °C) over the catalysts calcined at 300 °C. Molar conversion (%Conv.) and selectivity to the unsaturated alcohol (% S_{UOL}) at 50, 200 and 300 min of reaction.

	50 min		200 min		300 min	
	Conv. (%)	S_{UOL} (%)	Conv. (%)	S_{UOL} (%)	Conv. (%)	S_{UOL} (%)
ZrO(N)	57	98	37	94	22	93
Al(N)	35	96	10	100	1	100
Ga(N)/ZrO ₂	33	96	24	93	18	92
Ga(N)	36	75	10	53	8	46
ZrO ₂	23	96	15	94	13	89
ZrO(N)/TiO ₂	10	58	1	53	0	0
Ga(N)/TiO ₂	7	56	0	0	0	0
TiO ₂	3	54	0	0	0	0
In(N)	0	0	0	0	0	0

the effect of gallium nitrate incorporating into the basic sites of the ZrO₂ support. Finally, the catalysts based on pure TiO₂ or containing this oxide as support exhibited a low acidity and a medium-low basicity.

3.3. MPV reduction of crotonaldehyde

The catalysts studied were tested in the gas-phase Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of crotonaldehyde with 2-propanol, at 200 °C. The reaction profile for each catalyst (see Fig. 6 for an example) was used to obtain the conversion and selectivity towards 2-butenol after 50, 200 and 300 min of reaction (see Table 2).

Fig. 7 shows the unsaturated alcohol yields obtained with the different catalysts.

The major product of all reactions was the unsaturated alcohol (2-butenol, UOL), which resulted from chemoselective reduction of the carbonyl group in the presence of the C=C bond. Also, all reactions gave the saturated aldehyde (butanal, SAL) as minor product by reduction of the ethylene double bond in the presence of the carbonyl group. Finally, the saturated alcohol (butanol, SOL) was produced in very low or even undetectable proportions.

Except for In(N), which was completely inactive in the process, all catalysts were moderately active, with conversions to crotonaldehyde from 3% with TiO₂ to 57% with ZrO(N) after 50 min of reaction. As can be seen from the conversion data obtained at 50, 200 and 300 min, however, all active catalysts underwent severe deactivation (Table 2 and Fig. 7). In general, the selectivity towards crotyl alcohol was quite high (close to 100% for some catalysts) and in any case above 50% for $t = 50$ min.

As stated above, ZrO(N) was the most active catalyst, with an initial conversion to crotonaldehyde (50 min) of 57% and a selectivity towards crotyl alcohol of 98%. After 5 h of reaction, the conversion fell to 22% but the selectivity towards the alcohol remained at similar levels (93%). The catalyst Ga(N)/ZrO₂ was also quite active, with conversions at 50 min in the region of 33% (and 18% at 300 min) and a similar selectivity (96%). Solids Al(N) and Ga(N) exhibited good activity at the start but were rapidly deactivated and provided conversions below 8% at 300 min. Pure ZrO₂ exhibited intermediate activity (23% at 50 min and 13% at 300 min), but retained a high selectivity (96% and 89%, respectively). Finally, pure TiO₂ as well as Ga(N)/TiO₂ and ZrO(N)/TiO₂ were scarcely active, with a slight initial activity that rapidly vanished.

As regards the relationship between the acid–base properties of the catalysts and their initial activity (50 min), it seems that their surface basicity has no influence on the 2-butenol yield. Thus, ZrO₂ was markedly more basic than the other solids but provided a medium–low yield in 2-butenol. Also, the basic properties of the other solids were too similar to afford any clear conclusions. On the other hand, the surface acidity of the solids had some clear effect on their initial catalytic activity. Thus, ZrO(N) and Al(N), which were especially acidic (Table 1), provided the highest yields in unsaturated alcohol at 50 min. The catalysts with medium acidity [Ga(N)/ZrO₂, Ga(N) and ZrO₂] exhibited medium yields and those containing TiO₂ – the least acidic – were also the least active in the MPV reaction. Fig. 8 illustrates the correlation between the crotyl alcohol yield (for $t = 50$ min) and the amount of total (Brønsted and Lewis) strong acid sites, which agrees with the previous comments and also with the results of previous studies

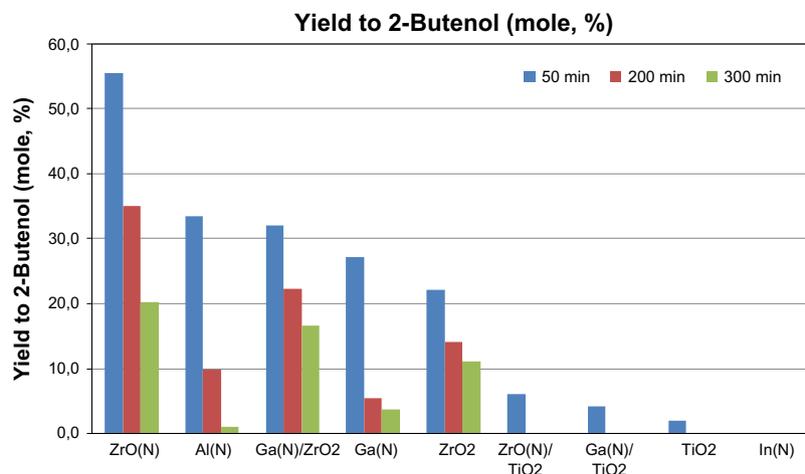


Fig. 7. Yield to 2-butenol (mole, %) at 50, 200 and 300 min of reaction obtained in the MPV reduction of crotonaldehyde over the catalysts prepared in this work.

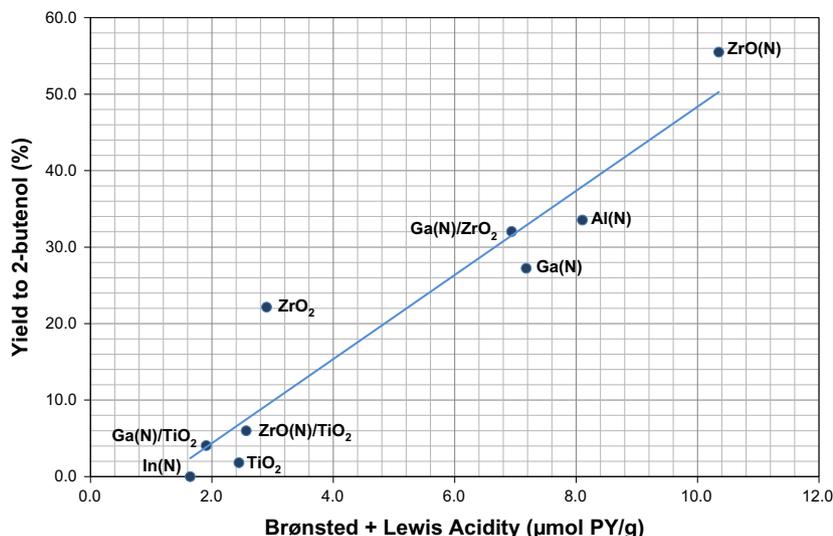


Fig. 8. Relationship between catalyst acidity (Brønsted + Lewis) and 2-butenol yield obtained after 50 min in the MPV reduction of crotonaldehyde over the catalysts prepared in this work.

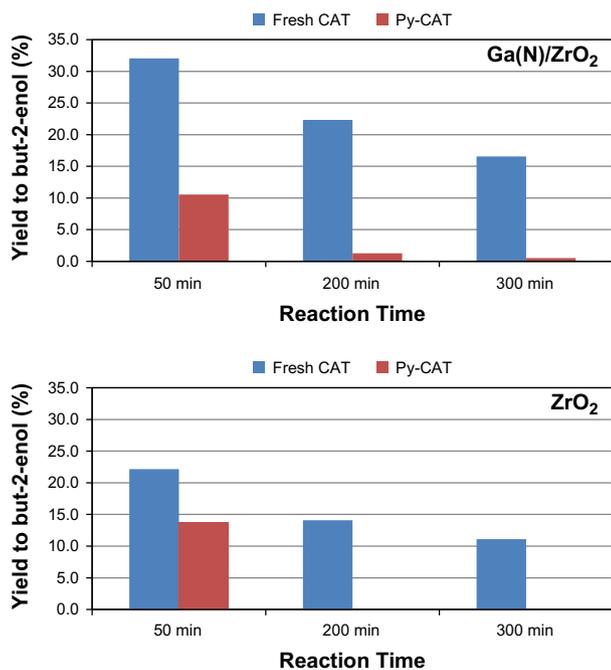


Fig. 9. Yield to 2-butenol obtained for fresh and pyridine poisoned Ga(N)/ZrO₂ and ZrO₂ catalysts at different reaction times.

where catalytic activity in the liquid-phase MPV reduction of cinnamaldehyde on B₂O₃/ZrO₂ was related to medium–high Brønsted acid sites [12] or the MPV reduction of cyclohexanones on modified zeolites, which was found to involve Lewis acid sites [32,33].

The catalysts Ga(N)/ZrO₂ and ZrO₂ were additionally tested after poisoning with pyridine (Fig. 9) and found to exhibit some initial activity that rapidly disappeared with time; in any case, the catalytic activity of the poisoned catalysts was much lower than that of the intact solids, which indicates that acid sites are responsible for catalytic activity in these solids. During these poisoning experiments, the selectivity towards the unsaturated alcohol was similar to that obtained with the fresh catalysts (about 85–90%).

Since the most adverse effect observed was severe deactivation of the catalysts in the reaction, we conducted various reactivation

tests with Ga(N)/ZrO₂ in order to better understand the process. The catalyst was subjected to reaction for 5 h during which it was found to lose activity. Then, it was placed under a stream of air (50 mL/min) at the reaction temperature for 12 h and, again, subjected to the reaction conditions for a further 5 h. The process was repeated to complete five reaction cycles and four cleaning cycles. Fig. 10 shows the 2-butenol yield obtained in three consecutive reaction cycles for Ga(N)/ZrO₂. As can be seen, the yield fell from 38% at the start to 16% after 5 h. After cleaning, the catalyst recovered part of its initial activity and provided a 33% yield. In the second reaction cycle, the yield fell to 9% and then rose to 27% after new cleaning. In the third reaction cycle, the yield decreased again to 8%. Therefore, it seems to be clear that the catalysts lose activity via (a) an irreversible process that destroys active sites and prevents their subsequent recovery by aeration and (b) a reversible process which allows recovery of temporarily inactivated sites. The irreversible deactivation of sites is very intense during the first reaction cycle and milder in subsequent cycles; obviously, however, the effect is cumulative.

The two deactivation processes must proceed via two different mechanisms related to the formation of reaction products that are strongly adsorbed on the catalyst or even to coke formation by effect of acid-catalysed aldol condensation [32] or olefin cracking catalysed by strong acid sites in the solid, deposition into which results in a loss of catalytic activity [34].

The potential irreversible adsorption of species involved in the reaction was investigated by monitoring the adsorption of crotonaldehyde and 2-butenol – the major reaction product – on the catalysts. Saturating the catalysts with 2-butenol caused no changes in the Raman spectrum for the unsaturated alcohol, which is suggestive of very weak interaction with the catalyst surface (see Fig. S9 in Supplementary material). On the other hand, the adsorption of crotonaldehyde on the catalysts caused substantial changes in their Raman spectra by effect of strong interactions between the sorbate and the catalyst surface. Fig. 11 shows the results obtained by saturating solids Ga(N)/ZrO₂ and ZrO(N) with crotonaldehyde. The most salient change in the Raman spectrum was the shift to a lower wave number of the band for the carbonyl group, which appears at 1680 cm⁻¹ in liquid crotonaldehyde, as well as a marked decrease in its intensity leading to its virtual disappearance by effect of a strong interaction between the carbonyl group and active sites on the catalyst surface [35–37]. Such a strong shift is

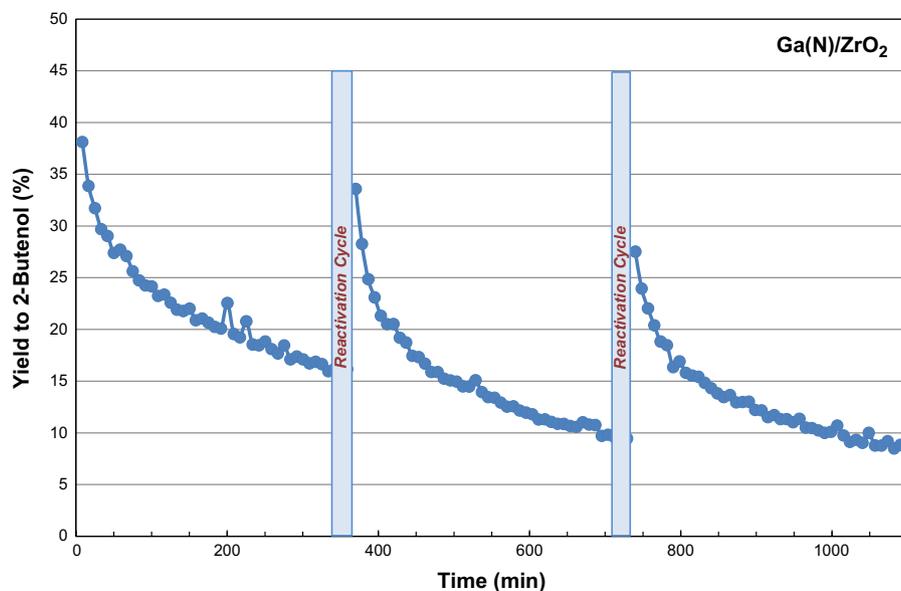


Fig. 10. Reaction/reactivation cycles for the gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde over Ga(N)/ZrO₂. Yield to 2-butenol obtained after successive reaction (5 h) and reactivation (12 h) cycles.

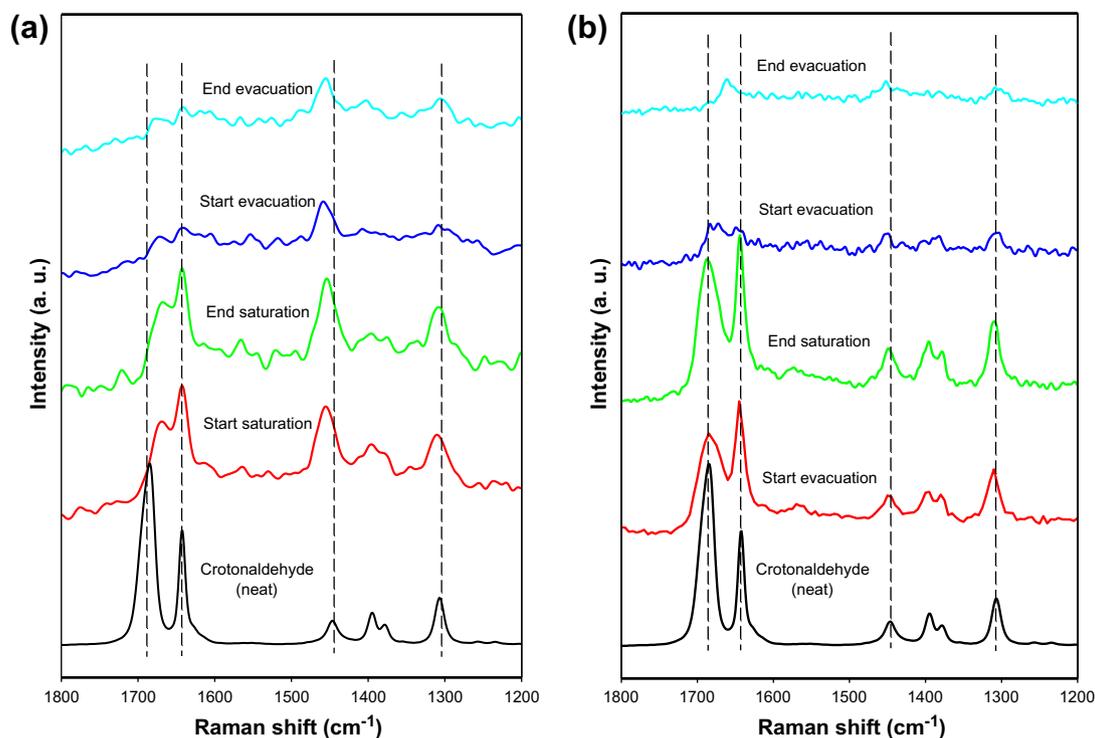


Fig. 11. FT-Raman spectra of adsorbed crotonaldehyde over (a) Ga(N)/ZrO₂ and (b) ZrO(N) catalysts.

suggestive of a moderately strong interaction of the oxygen atom in the carbonyl group with surface acid sites leading to a reduction in the double character of the C=O bond [35]. Also, although the carbonyl group can interact with the catalyst surface via both Brønsted and Lewis sites [38], it is expected to preferentially interact with the stronger acid sites (specifically, the Lewis acid sites produced by effect of the incorporation of the corresponding nitrates). On the other hand, the band for the C=C bond, which appears at 1640 cm⁻¹ in liquid crotonaldehyde, underwent no shift or broadening, which suggests that the C=C bond is not involved

in the adsorption of the aldehyde. Moreover, the catalyst surface retained some species after evacuation as reflected in the presence of residual bands in the 1600–1700 cm⁻¹ region, which departed from those initially assigned to the C=O and C=C bonds in crotonaldehyde and must be due to products formed and strongly retained on the catalyst surface, that might be responsible for the deactivation of the catalyst.

Thus, we obtained the FT-Raman spectra of used (deactivated) catalysts to detect adsorbed species potentially involved in the deactivation process. From the results for ZrO₂ and Ga(N)/ZrO₂

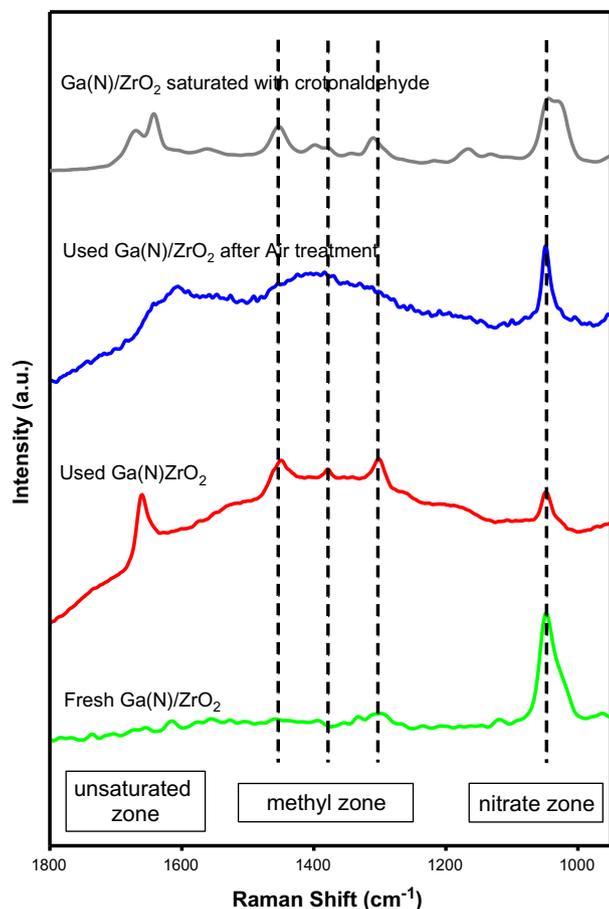


Fig. 12. FT-Raman spectra corresponding to the fresh Ga(N)/ZrO₂ catalyst, the catalyst used in the gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde (200 °C for 5 h) and this spent catalyst after air treatment at the reaction temperature. The fresh catalyst saturated with crotonaldehyde (as presented in the Fig. 11) is also included for comparison.

(see Fig. S10 in Supplementary material), the spectra for the species retained on the catalyst surface were similar to those for crotonaldehyde-saturated solids after evacuation (Fig. 11). There was

an especially outstanding band at about 1661 cm⁻¹ (the region for the residual bands observed in the crotonaldehyde-saturated solids), which might be associated to carboxyl species formed on the catalyst surface [35], probably through interaction between the carbonyl group and strong Lewis acid sites leading to the formation of non-volatile species strongly adsorbed on the catalyst surface and causing its deactivation as previously reported for the MPV reaction on MgO [36].

However, to rule out the possibility of the decomposition of nitrate groups as the reason for the catalyst deactivation, we performed a FT-Raman study of the Ga(N)/ZrO₂ after 5 h under reaction conditions (spent catalyst) and after air treatment (50 mL/min, 200 °C) of this deactivated catalyst. Special attention was paid to the nitrate group symmetric stretching vibration at 1050 cm⁻¹ as an indicative of the eventual disappearance of the nitrate active sites. As it can be observed in Fig. 12, if we look at the nitrate vibration in the FT-Raman trace, fresh Ga(N)/ZrO₂ exhibited a relatively intense peak at 1050 cm⁻¹. After this solid was put under reaction (5 h, 200 °C), used Ga(N)/ZrO₂ showed a decrease in the intensity of the nitrate signal alongside with the appearance of some additional bands associated with organic species strongly adsorbed on the catalyst surface. The subsequent treatment in air of this used catalyst at 200 °C partially removes the organic matter, while the nitrate peak greatly recovers in intensity. This behaviour would indicate that the nitrate groups do not decompose under reaction conditions but become covered by carbonaceous deposits that hinder their catalytic activity. Those species were partially removed of the surface by air treatment which resulted in the recovery of most of the catalytic activity (reversible deactivation). However, there was still part of the carbonaceous deposits that remained on the surface, preventing the full recovery of the catalytic activity.

Consequently, cleaning the catalyst surface after the reaction is partly efficient as it removes the more weakly adsorbed species at weak acid sites (hydrogen bonds, Brønsted sites), but not for those strongly retained at strong Lewis acid sites. This accounts for the two above-described deactivation components: an irreversible process and a reversible one.

On the other hand, TG/DTA experiments were carried out for both the fresh and the deactivated ZrO₂ catalyst, with MS monitoring of *m/z* = 44. The results obtained are presented in Fig. 13. The fresh catalyst shows a TG profile with a weight loss of 6.5%

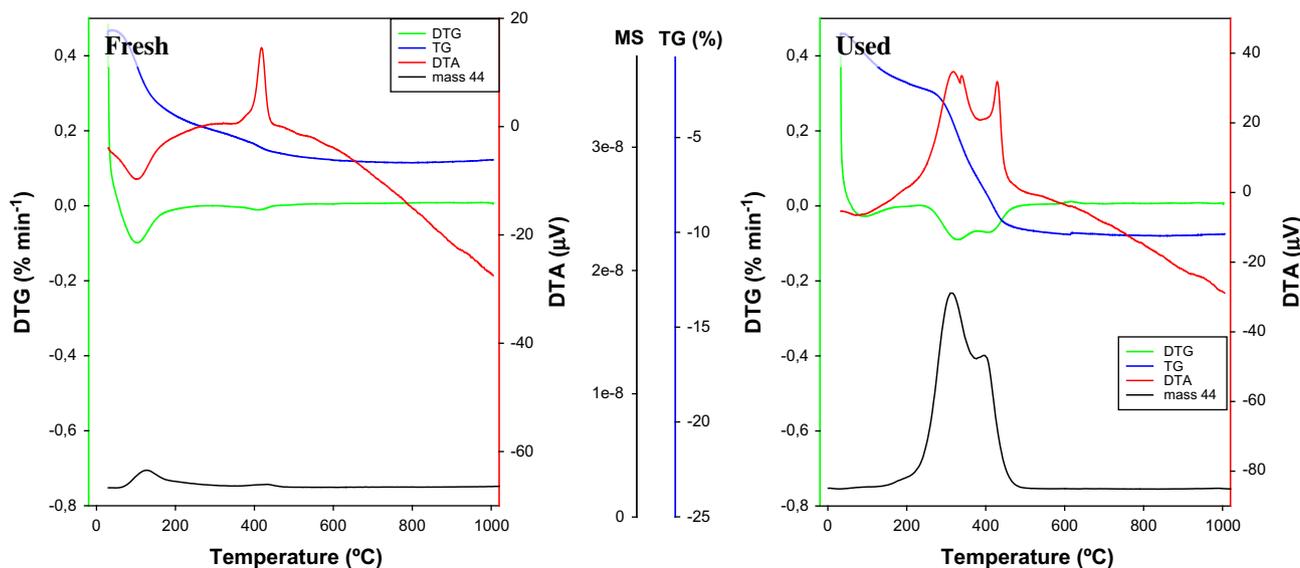


Fig. 13. TG/DTA profiles obtained for both fresh and used ZrO₂ catalyst with MS monitorization of signal *m/z* = 44 (CO₂). The experiments were carried out in air to simulate the in situ air treatment of spent catalyst.

associated with dehydroxylation of the surface. In the $m/z = 44$ trace, it was observed a small peak at low temperature that was associated with the release of the CO_2 adsorbed on the surface of basic sites of the catalyst. Moreover, the DTA profile exhibits an exothermic peak at 410°C associated with the crystallization of the amorphous structure of zirconia (glow exotherm). On the other hand, in the TG/DTA profile obtained for the used catalyst, there is a weight loss of 10.5%, much higher than that obtained for the fresh catalyst. This weight loss is connected with a large peak in the $m/z = 44$ trace that evolved from temperatures just below 200°C up to 500°C . This peak is associated with a large exothermic signal observed in the heat flow and therefore is related to the burning out of the organic matter that covered the catalyst active sites. According to this TG/DTA profile, the air treatment of the deactivated catalyst carried out at the reaction temperature is enough as to remove most of the organic species adsorbed on the catalyst, the most graphitised organic matter probably being responsible for the irreversible deactivation observed in the reaction cycles.

Characterisation of the spent/reactivated catalyst proved that residual nitrate groups were still present after reaction cycles thus confirming the stability of the solid under reaction conditions. The main role of adsorption of organic species in catalyst deactivation was also evidenced by those experiments.

4. Conclusions

In this work, a series of catalysts based on Al, Ga, In, and ZrO nitrates was prepared by calcination of the commercial precursors and by impregnation of ZrO_2 with gallium nitrate and TiO_2 with gallium and zirconyl nitrates. All catalysts were characterised and tested in the gas-phase Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde with 2-propanol.

Thermal treatment of the precursors (300°C , 6 h) was not enough to completely decompose metal nitrates into their corresponding oxides, and therefore, residual nitrate species were still present in the final catalysts as revealed by EDX, FT-Raman and XPS. Calcined nitrates were solids with a high relative acidity of the Brønsted and Lewis types. Specially, gallium-containing catalysts presented a strong Lewis acidity, although it was the ZrO(N) catalyst that presenting the highest acidity. However, similar texturally, ZrO(N) and ZrO_2 were clearly different in terms of surface chemistry; thus, ZrO_2 exhibits very weak Brønsted acidity, whereas ZrO(N) contains stronger Brønsted acids sites in addition to a substantial proportion of Lewis acid sites that reflects in the presence of a pyridine desorption peak at high temperatures in the TPD profile.

Calcined nitrates exhibited an acceptable catalytic activity with high selectivity to crotyl alcohol. Thus, the ZrO(N) catalysts yielded up to 98% selectivity at 57% conversion after 50 min reaction. A relationship between high strength Brønsted plus Lewis acidity and the initial catalytic activity was found. Pyridine poisoning experiments confirmed the role of the strong acid sites in the MPV reduction of crotonaldehyde over the catalyst studied.

All catalysts lose activity via (a) an irreversible process that destroys active sites and prevents their subsequent recovery by aeration; and (b) a reversible process which allows recovery of temporarily inactivated sites by heating the catalysts in air at the reaction temperature. FT-Raman studies of adsorbed crotonaldehyde on fresh catalysts as well as the FT-Raman spectra of used

(deactivated) catalysts seemed to point to the strong adsorption of polymeric species formed over the strong acid sites as responsible for the irreversible deactivation process.

Acknowledgments

The authors are thankful to Spanish MICINN, MEC, Junta de Andalucía and FEDER funds (CTQ2008-01330, P07-FQM-02695, P08-FQM-3931 and P09-FQM-4781 Projects) for financial support.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.013>.

References

- [1] K. Bauer, D. Garbe, H. Surbung, *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation Properties and Uses*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [2] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 1–49.
- [3] V. Polshettiwar, R.S. Varma, *Green Chem.* 11 (2009) 1313–1316.
- [4] H. Meerwein, R. Schmidt, *Just. Liebigs Ann. Chem.* 444 (1925) 221–238.
- [5] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* 39 (1926) 138–143.
- [6] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 37 (1925) 871.
- [7] S.C. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 2162–2190.
- [8] B. Uysal, B.S. Oksal, *J. Chem. Sci.* 123 (2011) 681–685.
- [9] G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1639–1654.
- [10] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 153–158.
- [11] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* 244 (2003) 207–215.
- [12] F.J. Urbano, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* 268 (2009) 79–88.
- [13] S. Axpuaç, M.A. Aramendia, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J.M. Marinas, V. Montes-Jiménez, F.J. Urbano, V. Borau, *Catal. Today* 187 (2012) 183–190.
- [14] Y. Zhu, S. Liu, S. Jaenicke, G. Chuah, *Catal. Today* 97 (2004) 249–255.
- [15] Y. Zhu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* 241 (2006) 25–33.
- [16] A. Ramanathan, M.C. Castro Villalobos, C. Wakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 961–972.
- [17] D. Klomp, T. Maschmeyer, U. Hanefeld, J.A. Peters, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 2088–2093.
- [18] S.H. Liu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.* 206 (2002) 321–330.
- [19] J. Lopez, J.S. Valente, J.-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.* 208 (2002) 30–37.
- [20] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguia, *J. Mol. Catal. A* 222 (2004) 87–96.
- [21] J.F. Miñambres, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A* 338 (2011) 121–129.
- [22] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [23] T. Biswick, W. Jones, A. Pacula, E. Serwicka, J. Podobinski, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1171–1179.
- [24] G.A.H. Mekhemer, H.M. Ismail, *Colloids Surf. A* 164 (2000) 227–235.
- [25] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Catal.* 183 (1999) 240–250.
- [26] C. Otero Arean, A.L. Bellan, M.P. Mentrui, M.R. Delgado, G.T. Palomino, *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 35–42.
- [27] V.N. Zhitomirsky, S.K. Kim, L. Burstein, R.L. Boxman, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6246–6253.
- [28] C.C. Ou, C.S. Yang, S.H. Lin, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 295–307.
- [29] F. Barreca, N. Acacia, E. Barletta, D. Spadaro, G. Curro, F. Neri, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6408–6412.
- [30] F. Berube, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6727–6735.
- [31] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid Interf. Sci.* 217 (1999) 186–193.
- [32] J.C. van der Waal, E.J. Creighton, P.J. Kunkeler, K. Tan, H. van Bekkum, *Top. Catal.* 4 (1997) 261–268.
- [33] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21168–21174.
- [34] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17–60.
- [35] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *Langmuir* 15 (1999) 2061–2070.
- [36] G. Szollosi, M. Bartok, *J. Mol. Struct.* 482–483 (1999) 13–17.
- [37] G. Szollosi, M. Bartok, *J. Mol. Catal. A* 148 (1999) 265–273.
- [38] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, *J. Catal.* 260 (2008) 371–379.

Anexo 3



Activity and deactivation of catalysts based on zirconium oxide modified with metal chlorides in the MPV reduction of crotonaldehyde



Juan F. Miñambres, Alberto Marinas, José M. Marinas, Francisco J. Urbano*

Department of Organic Chemistry, Campus de Excelencia Internacional CeiA3, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building (Annex), E-14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2013

Received in revised form 11 April 2013

Accepted 15 April 2013

Available online xxx

Keywords:

Metal chloride modified zirconia catalysts

Meerwein–Ponndorf–Verley reduction

Chemoselective crotonaldehyde reduction

Surface acidity

Catalyst deactivation

ABSTRACT

The Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reduction of crotonaldehyde to but-2-enol was conducted in the presence of ZrO₂ based catalysts modified by impregnation with gold, cobalt, nickel or zinc chloride. The resulting solids were characterized in depth and used as catalysts in the previous reaction, where they provided high but-2-enol yields at the expense of a considerable loss of activity with time on stream. The catalysts were found to contain both Brønsted and Lewis acid sites active in the reaction. Based on the results, however, the Lewis sites are much more active but undergo much stronger deactivation than the Brønsted sites. Judging by the reactivity and characterization of the spent catalysts, the Brønsted sites are seemingly more selective despite their lower activity. Modifying ZrO₂ with metal chlorides enhanced the surface Lewis acidity although these sites were found to be responsible for the surface deposition of carbonaceous species leading to catalyst deactivation. The presence in the Au/ZrO₂ catalyst of a type of Lewis acid sites that scarcely deactivates in the process might be related to the presence of metallic Au particles interacting with chlorinated species.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The reduction of carbonyl compounds by hydrogen transfer from an alcohol is known in Organic Chemistry as the Meerwein–Ponndorf–Verley (or MPV) reduction. The presence of a C=C double bond conjugated with the C=O group in α,β -unsaturated carbonyl compounds introduces an additional dimension in the process, namely: the chemoselective reduction of the carbonyl group in the presence of the C=C bond – because the latter is more thermodynamically susceptible to reduction than the former, the preferred reaction product is not the α,β -unsaturated alcohol. However, the selective synthesis of primary and secondary unsaturated alcohols is an important process for the pharmaceutical, fragrance and food aroma industries [1]. Preparing these compounds by hydrogenation in the presence of a supported metal as catalyst is rather a complex task [2]. However, the MPV reduction reaction has proved effective for the selective reduction of the C=O bond in α,β -unsaturated carbonyl compounds to the corresponding unsaturated alcohols [3].

Traditionally, the MPV reaction has been conducted in a homogeneous medium containing an aluminium or zirconium alkoxide

[4,5]. The reaction mechanism in a homogeneous phase, which has been thoroughly studied, involves the formation of a six-member cyclic intermediate where both alcohol and carbonyl are coordinated to the metal site in the alkoxide [6–9]. Nevertheless, the last two decades have witnessed an increasing interest in conducting the process in a heterogeneous phase in order to exploit its advantages over homogeneous catalysis in large-scale applications [9].

α,β -Unsaturated carbonyl compounds have been reduced by hydrogen transfer in the presence of a variety of heterogeneous catalysts including magnesium oxides and hydroxides [10–14], zirconium oxides [15,16] and various active components supported on zeolites [9,17,18] and mesoporous materials [19–21] among others [22]. Especially effective among the heterogeneous catalysts used in the MPV reaction is zirconium oxide [23], an amphoteric solid with a high thermal stability and corrosion resistance that possesses oxidizing and reducing properties [24].

The role of acid–base sites in ZrO₂ in the MPV reaction is controversial. Despite the abundance of studies on this topic, no conclusive evidence of the prevalence of either site type in the process exists as yet [9].

Modifying ZrO₂ by impregnation with an active phase alters its surface properties and enhances the intrinsic activity and selectivity of the oxide in the MPV reaction. This has led to impregnated zirconium oxide being the most widely used catalyst for this process.

* Corresponding author. Tel.: +34 957 218638; fax: +34 957 212066.

E-mail address: FJ.Urbano@uco.es (F.J. Urbano).

Impregnation in methanol is one of the most effective choices for obtaining modified zirconium oxide. Because alcohols and water are mutually soluble, the former can replace water adsorbed on the surface of small catalyst particles and prevent their aggregation. Heating in a hydroalcoholic medium thus provides an effective means for obtaining catalyst particles of a high surface area and small size [25].

The addition of chloride species is known to strengthen Lewis acid sites in aluminium oxides [26]. In this work, we used methanolic impregnation to obtain new Lewis acid sites from $M^{n+}-Cl^-$ species deposited on the surface of catalytic solids.

This work was undertaken to improve existing knowledge about the MPV reduction of modified zirconium oxides examined in previous studies [27,28], with special emphasis on the catalyst deactivation. To this end, we examined the effects of impregnating ZrO_2 with gold, cobalt, nickel or zinc chloride.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalysts

Zirconium oxide was synthesized by dissolving 65 g of zirconium oxychloride octahydrate (Sigma–Aldrich ref. 31670) in milliQ water and adding ammonium hydroxide to pH 9.5 to precipitate the solid. The precipitate was collected by filtration, washed with distilled water to a negative test for chloride (with $AgNO_3$) and dried at 110 °C for subsequent grinding, sieving and calcining at 300 °C for 6 h.

The amount of solid thus obtained was split into five identical portions four of which were impregnated with methanolic solutions of chloroauric acid, cobalt chloride, nickel chloride and zinc chloride, respectively. Therefore, a 1% (w/w) suspension of ZrO_2 in methanol was prepared. Then, metal chlorides were added to obtain a nominal content of 2.0 mmol/g of support according to Rhodes and Brown [25]. Suspensions were subsequently rotaevaporated to eliminate the solvent. Finally, the solids were heated at 150 or 200 °C for 1 h.

The resulting catalysts were designated X/ZrO_2Y , where X denotes the metal from the impregnated chloride and Y the heating temperature – which is only stated where necessary. The catalysts were all stored in topaz bottles and placed in a desiccator to avoid rehydration.

2.2. Characterization of the catalysts

All solids were characterized in depth for textural, structural and surface chemical properties, using various physical, chemical and spectroscopic techniques.

2.2.1. Thermogravimetric analysis (TGA–DTA)

The catalysts were subjected to thermogravimetric and differential thermal analysis on a Setaram SetSys 12 instrument. An amount of 20 mg of sample was placed in an alumina crucible for TGA–DTA analysis and heated at temperatures from 30 to 1000 °C at a rate of 10 °C/min under a stream of synthetic air at 40 mL/min in order to measure weight loss, heat flow and derivative weight loss.

2.2.2. Chemical analysis

XRD of all catalyst were performed on a Siemens D-5000 X-Ray diffractometer, using a cobalt source, $Co K\alpha$, and a graphite monochromator. The voltage and current intensity used were 20 kV and 25 mA, respectively. Scans were performed at 0.05° 2θ intervals over the 2θ range from 4° to 75°.

The catalysts were analyzed on a Perkin Elmer ELAN-DRC-e ICP-MS instrument at the Central Research Support Service (SCAI) of the University of Córdoba. Prior to analysis, an amount of 0.1 g of

sample was dissolved in 12 mL of a 1:1:1 mixture of H_2O , H_2SO_4 and HF. The resulting solutions were diluted 1000 times in 3% HNO_3 (v/v) in order to bring their concentrations into the measurable range.

Surface chemical properties in the solids calcined at 150 °C were examined by using an EDS Link ISIS X-ray dispersive energy detector connected to a Jeol JSM-6300 SEM-EDX scanning electron microscope. Images were obtained at 600, 1600, 3000 and 25,000 magnification from randomly chosen zones in each solid and averaged.

X-ray photoelectron spectra (XPS) for the solids were recorded from pellets 0.5 mm thick and 4 mm in diameter obtained by pressing and degassing to a pressure below 2×10^{-8} Torr at 150 °C in a pre-analysis chamber in order to remove volatile species. A Leibold–Heraeus LHS10 spectrometer capable of operating below 2×10^{-8} Torr and equipped with an EA-200MD electron analyser furnished with an Al $K\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1486.6$ eV) of 120 W and 30 mA was used for this purpose. The binding energies obtained were corrected by reference to the adventitious carbon C1s signal at 284.6 eV.

Surface area, and pore diameter and type, were determined from nitrogen adsorption–desorption isotherms recorded at its boiling point after degassing at 110 °C at 0.1 Pa of the catalysts on a Micromeritics ASAP-2010 instrument.

All solids were analyzed by FT-Raman spectroscopy with a Renishaw inVia Raman microscope equipped with a Renishaw CCD camera of 578 × 400 pixels and a 12001/mm laser source with 633/780 interlining. Spectra were obtained by using an exposure time of 10 s and 5 scans over the Raman shift range 100–1500 cm^{-1} .

2.2.3. Surface acid–base properties of the catalysts

Surface acidity and basicity in the catalysts were determined by thermal programmed desorption (TPD) of probe molecules previously adsorbed on the solids. The probes used were pyridine for acid sites (TPD-PY) and CO_2 for basicity (TPD- CO_2). An amount of 100 mg of sample was placed under an Ar stream flowing at 75 mL/min in a reactor 10 mm in diameter that was placed inside an oven. The Ar stream was used to clean the solids by heating to 150 °C (and also at 200 °C for TPD-PY) at a rate of 10 °C/min and then cooling by thermal inertia to 50 °C. At that point, the surface of the solid was saturated with the probe molecule for 30 min. Pyridine was supplied by bubbling the Ar stream through liquid pyridine at room temperature, and carbon dioxide by passing a 5% CO_2 /Ar stream over the samples. The saturation level was controlled by using mass spectrometry to monitor the probe molecule at m/z 79 for pyridine and 44 for CO_2 on a VG Probal Benchtop QMS instrument from ThermoScientific coupled on-line to the reactor. After saturation, excess physisorbed probe substance was removed by passing an Ar stream at 75 mL/min until the monitored mass fell to pre-saturation levels. Then, desorption was started by raising the temperature to 150 or 200 °C at 10 °C/min and holding the final level for 30 min. Desorbed pyridine was quantified against a calibration graph previously constructed from variable injected volumes of pyridine. Similarly, desorbed carbon dioxide was quantified by using a 5% (v/v) CO_2 /Ar standard.

The above-described overall acidity study by TPD-PY was supplemented with one by diffuse reflectance infrared (DRIFT) spectroscopy of the pyridine-saturated solids intended to identify the specific types of acid sites present. Measurements were made with an ABB Bomen MB Series IR spectrophotometer equipped with a SpectraTech P/N 0030-100 environmental chamber including a diffuse reflectance device capable of performing 258 scans at 8 cm^{-1} resolution at an adjustable temperature. Prior to analysis, each catalyst was thermally cleaned at the maximum temperature reached during its synthesis (150 or 200 °C) for 30 min. The last few minutes of the thermal treatment were used to record reference spectra.

Table 1
Textural, structural and chemosurface properties of the different catalysts synthesized in the present work. T_C denotes glow exotherm temperature.

Catalyst	BET (m ² /g)	T_C (°C)	Pore Φ (Å)	Chemical composition			Surface acidity				Surface basicity	
				Mt/Zr (mole, %)			TPD 150 °C		TPD 200 °C		TPD 150 °C	
				EDX	ICP	XPS	$\mu\text{mol Py/g}$	$\mu\text{mol Py/m}^2$	$\mu\text{mol Py/g}$	$\mu\text{mol Py/m}^2$	$\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$	$\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$
Au/ZrO ₂	195	442	20	11.2	3.7	10.8	6.4	0.033	11.6	0.06	1.3	0.007
Co/ZrO ₂	203	447	20	12.7	6.6	6.8	4.9	0.024	17.0	0.084	7.0	0.035
Ni/ZrO ₂	201	455	20	8.2	7.9	6.3	8.7	0.043	15.1	0.075	11.5	0.057
Zn/ZrO ₂	190	446	20	20.2	15.2	9.8	15.8	0.083	19.5	0.103	9.5	0.05
ZrO ₂	237	419	21	–	–	–	3.5	0.015	12.2	0.052	91.3	0.386

The solids were placed under a pyridine-saturated atmosphere in a hood at 50 °C for 30 min to facilitate adsorption of pyridine at acid sites. After saturation, the solids were transferred back to the DRIFT spectrophotometer to record their spectra at 50, 100, 150 and 200 °C – the last temperature was only used with the solids calcined at that level. The spectral region scanned was 1700–1400 cm⁻¹.

2.2.4. Reactivity

The catalysts were used for the chemoselective gas-phase reduction of crotonaldehyde to but-2-enol in the Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reaction, using propan-2-ol as hydrogen donor. Runs were performed with amounts of 50 mg of the catalysts in a cylindrical reactor 10 cm long \times 0.3 cm ID. The reactor was placed in an oven to control the temperature of the process. A Gibson Mod.307 pump was used to introduce a 0.5 M solution of crotonaldehyde in isopropanol at a rate of 1 g/h into a nitrogen flow of 50 mL/min, the mixture being evaporated in an evaporator–mixer at 130 °C. All reactions were performed in duplicate and their results averaged.

Prior to reaction, the catalysts were cleaned with a synthetic air stream passed at 40 mL/min at the reaction temperature for 30 min. Then, the reaction was started by replacing the cleaning stream with the gas stream from the evaporator–mixer. The reaction was monitored by connecting the reactor on-line to an Agilent 7890A gas chromatograph. Separation was effected by a Supelcowax-10 capillary column (30 m \times 0.25 mm ID, 0.25 μm film thickness). Reaction products were quantified by using standard solutions of each compound at concentrations from 0.05 to 0.5 M.

2.2.5. Deactivation of the catalysts

After 5 h of reaction, all catalysts were subjected to *in situ* cleaning with an air stream at 40 mL/min at the reaction temperature for 12 h. Then, a second reaction cycle was started by replacing the synthetic air stream with the reactant stream at a constant temperature.

The deactivated catalysts were subsequently characterized as described above to obtain additional information on how their surface physico-chemical properties were affected by the reaction and their potential role in the deactivation process. To this end, the catalysts were subjected to nitrogen adsorption–desorption isotherms to calculate their BET surface, characterized in terms of surface acidity (DRIFT spectroscopy and TPD-PY), examined by XPS and analyzed by TGA on-line connected to a MS under both synthetic air and argon (TGA–MS).

3. Results and discussion

The whole set of the synthesized catalysts was characterized in depth from textural, structural and chemical point of view. Table 1 summarizes the physico-chemical properties of the solids.

3.1. Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric profiles for the impregnated catalysts were similar to those for the starting (ZrO₂) solid. The heat flow profile (DTA) exhibited an exothermic peak (glow exotherm) at 410–460 °C in all samples by effect of the phase change in the zirconium oxide from an amorphous state to an increased crystalline order [29]. This phenomenon is strongly influenced by the presence of metals or other components; as a result, the glow exotherm occurred at a different temperature in each catalyst though in all cases the presence of a metal retarded the crystallization of ZrO₂ (Table 1).

The Ni/ZrO₂ and Co/ZrO₂ (Fig. 1) catalysts exhibited an additional, rather weak exothermic peak at a temperature below that of the glow exotherm. These peaks may have resulted from conversion of Co/ZrO₂ into cobalt oxide (Co₃O₄), the phase change in which occurs above 125 °C [30], and from a similar process leading to higher nickel oxides in Ni/ZrO₂ [31].

All solids evolved similarly as regards weight loss. Thus, they exhibited an initial constant loss associated to water with a DTG profile centred at ca. 100 °C, followed by a less marked loss ending – Co/ZrO₂ excepted – at about 500–600 °C, where signals levelled off. The percent mass loss was virtually identical (10–11%) for all impregnated solids and greater than in ZrO₂ (6%). The losses in ZrO₂ were due to physisorbed water, dehydration of hydroxyl surface groups and surface-adsorbed carbonaceous species. The impregnated catalysts additionally lost chlorinated species – as hydrochloric acid, mainly.

The presence of chlorinated species, potentially removed as volatile species such as HCl, on the surface of the catalysts led us to operate at both 200 °C – the temperature used in previous studies – and at 150 °C in order to minimize the losses of such species.

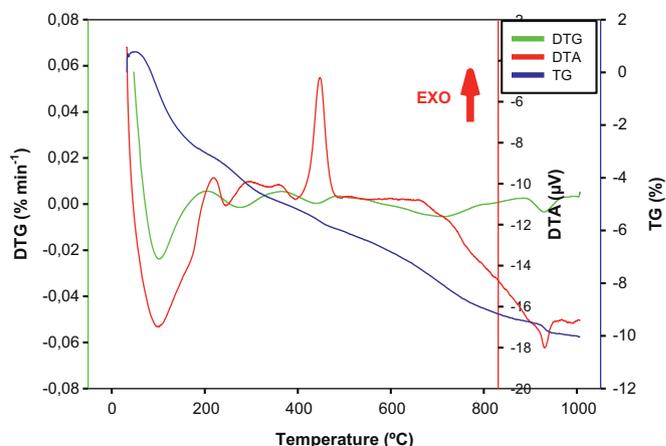


Fig. 1. TGA–DTA profile obtained in synthetic air for the Co/ZrO₂ catalyst.

Table 2
Surface atomic concentration (mole, %), as determined by XPS, for fresh and used catalysts.

Catalyst	Temp. (°C)	Oxygen (mole, %)		Carbon (mole, %)		Metal (mole, %)		Zirconium (mole, %)		Chlorine (mole, %)	
		Fresh	Used	Fresh	Used	Fresh	Used	Fresh	Used	Fresh	Used
Au/ZrO ₂	150	44.6	50.6	24.1	20.0	2.8	2.4	25.7	26.3	3.0	0.61
Co/ZrO ₂		52.0	48.7	18.4	23.0	1.8	1.6	25.8	25.0	2.1	0.56
Ni/ZrO ₂		52.0	–	17.3	–	1.7	–	26.3	–	2.7	–
Zn/ZrO ₂		53.6	–	12.0	–	2.8	–	28.3	–	3.7	–
Au/ZrO ₂	200	54.1	48.4	13.2	25.5	2.4	0.8	28.1	25.3	2.7	n.d.
Co/ZrO ₂		52.6	49.5	17.4	23.0	1.7	1.9	26.0	25.6	2.4	n.d.
Ni/ZrO ₂		54.2	50.7	13.5	22.8	1.4	1.2	28.2	25.3	2.5	n.d.
Zn/ZrO ₂		54.4	47.2	7.6	28.4	4.1	2.2	29.5	22.1	4.5	n.d.
ZrO ₂		54.1	49.3	17.5	24.2	–	–	28.4	26.5	–	–

3.2. Chemical composition of the catalysts

Table 1 shows the impregnated metal-to-zirconium (Mt/Zr) mole fractions obtained with the three quantitation techniques used: ICP-MS, EDX and XPS.

The concentrations of impregnated species measured with ICP-MS were, in general, lower than those provided by EDX by effect of the latter being a primarily surface analysis technique and the former examining each solid as a whole; this testifies to the strong surface component of the impregnation process.

Based on the data of Tables 1 and 2, the Zn/ZrO₂ solid contained a greater proportion of impregnated metal than the others (viz., a 15% Mt/Zr ratio as determined by ICP-MS). The synthetic conditions were adjusted to obtain 2 mmol of metal chloride per gram of support, equivalent to about a 25% molar concentration of metal chloride (1 mol chloride per 4 mol ZrO₂). Therefore, based on ICP results only Zn was incorporated in a near-theoretical proportion into the zirconium oxide – Co, Au and Ni were incorporated to a lower extent. According to ICP-MS results, the Au/ZrO₂ solid contained an abnormally low concentration of gold with ICP-MS, possibly as a result of the reduction to metal gold and precipitation in the acid solution prior to measurement.

In stoichiometric terms, the concentration of chloride ions in the impregnated solids should have been much higher than suggested by the XPS values (compare chlorine and metal% in Table 2). Probably, the thermal treatments removed most impregnated chlorinated species or the impregnation process was poorly efficient for such species.

3.3. Structural characterization

All catalysts were examined by X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. Their XRD patterns were very similar and suggestive of an amorphous structure. By exception, the pattern for Au/ZrO₂ (Fig. 2) exhibited two peaks superimposed on the amorphous profile obtained for all solids. The two peaks appeared at 2θ 44.53° and 51.89°, and corresponded to the 111 and 200 reflections, respectively, in the crystal structure of cubic gold [32]. The particle size of Au/ZrO₂ was determined by applying the Scherrer equation to the two peaks in its XRD pattern and found to be 25 nm.

Based on the nitrogen adsorption isotherms, the surface area of the impregnated solids was in the region of 200 m²/g (Table 1) and lower than that of ZrO₂ (237 m²/g). This further confirms that impregnation was largely a surface phenomenon and clogged pores in zirconium oxide, thereby reducing its surface area.

Consistent with the XRD patterns, the FT-Raman spectra for ZrO₂, Zn/ZrO₂ and Ni/ZrO₂ lacked structurally relevant signals. On the other hand, the Raman spectra for Au/ZrO₂ and Co/ZrO₂ contained well-defined signals. Thus, the spectrum for Au/ZrO₂ (Fig. 3) exhibited two peaks at 354 and 320 cm⁻¹ corresponding to the $\nu(\text{Au-Cl})$ vibration [33]; which confirmed the presence of Au-Cl

species. Based on the XRD pattern for Au/ZrO₂, gold in this solid was in the form of well-defined surface-deposited particles; however, this does not exclude an Au-Cl interaction – which was indeed confirmed by the FT-Raman spectrum.

The Raman spectrum for Co/ZrO₂200 (Fig. 3) exhibited three well-defined peaks at 688, 481 and 191 cm⁻¹ corresponding to the

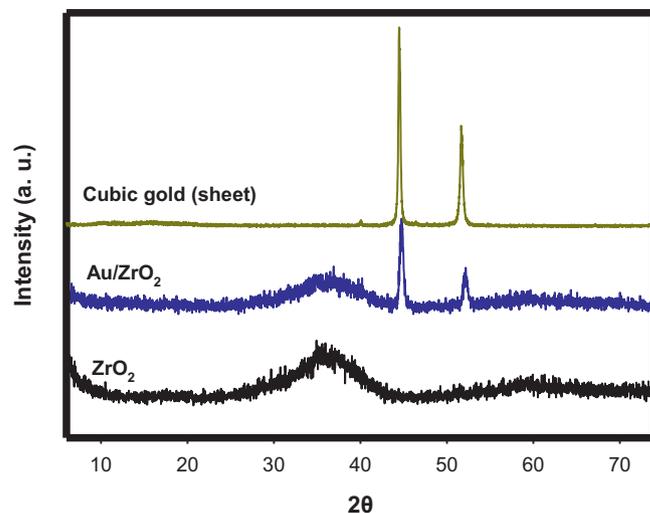


Fig. 2. XRD profiles obtained for the ZrO₂ and Au/ZrO₂ catalysts. Cubic gold pattern is also presented for comparison.

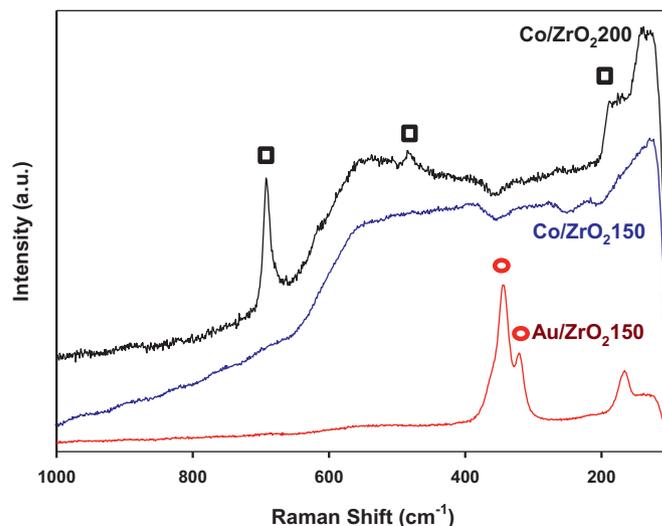


Fig. 3. FT-Raman spectra corresponding to the Co/ZrO₂150, Co/ZrO₂200 and Au/ZrO₂ catalysts. (□) Co₃O₄ [34,35]; (○) Au-Cl interaction [33].

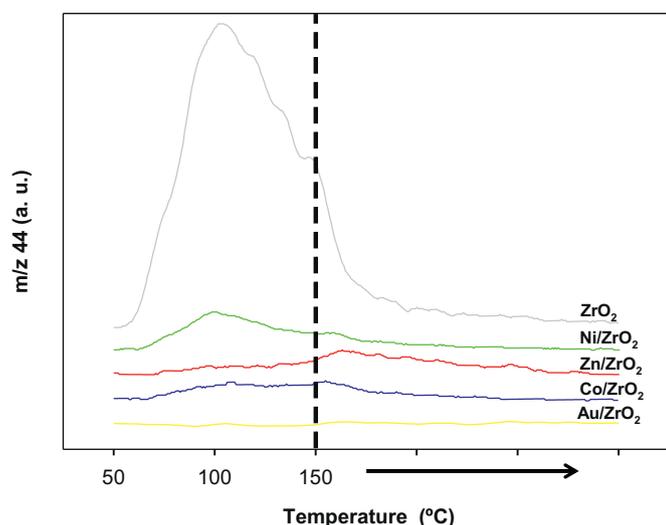


Fig. 4. Profiles obtained in the temperature-programmed desorption of CO₂ for the catalysts treated at 150 °C.

A_{1g}, E_g and F_{2g} symmetry bands, respectively, in Co₃O₄ [34,35]. On the other hand, the spectrum for Co/ZrO₂ 150 (Fig. 3) contained no peak, which indicates that cobalt present in this solid underwent a phase change between 150 and 200 °C leading to the formation of Co₃O₄ as previously revealed by the thermogravimetric analysis.

The XPS technique was used to study the impregnated metals in addition to Zr, O, Cl and C – the last was present as surface-adsorbed carbon atmospheric species in all solids (adventitious carbon) (Table 2).

All impregnated catalysts exhibited two XPS peaks at 182 and 184 eV that were unequivocally assigned to the 3d_{5/2} and 3d_{3/2} band, respectively, for zirconium. These energy values are consistent with those for the ZrO₂ solid and also with previously reported values for zirconium oxide [36]. Therefore, the XPS results provided no evidence of a potential interaction between surface zirconium and other elements by effect of impregnation.

Oxygen exhibited a similar XPS profile in all solids. The O1s signal was asymmetric, which suggests the presence of various oxygen species including Zr⁴⁺-bound oxygen, hydroxyl surface groups and highly oxidized carbonaceous species.

The presence of chloride in the solids was confirmed by a signal at ca. 269–270 eV, typical of Cl2s in metal chlorides [37], in their profiles.

The binding energies for the impregnated metals were slightly higher than reported values, which can be ascribed to the presence of oxygen and chlorine on the surface of the solids. In fact, Co/ZrO₂200 and Ni/ZrO₂200 may even have contained trivalent cations. The TGA–DTA results were suggestive of the presence of these species, which was confirmed by the consistency of the FT-Raman spectrum for Co/ZrO₂ with the presence of Co₃O₄. Also, the similarity in Cl2s binding energies between the impregnated solids is suggestive of metal–Cl interactions in all.

3.4. Surface acid–base properties

3.4.1. Basicity

Fig. 4 shows the CO₂ temperature-programmed desorption profiles (TPD–CO₂) for the catalysts heated at 150 °C and Table 1 lists the basicity values obtained from the profiles in μmol of CO₂ adsorbed per gram and per m² of catalyst. Overall, the impregnated catalysts were scarcely basic. Also, Ni/ZrO₂ was slightly more basic than Zn/ZrO₂, which was followed in this respect by Co/ZrO₂ and, finally, Au/ZrO₂ as the least basic solid. By contrast, the starting

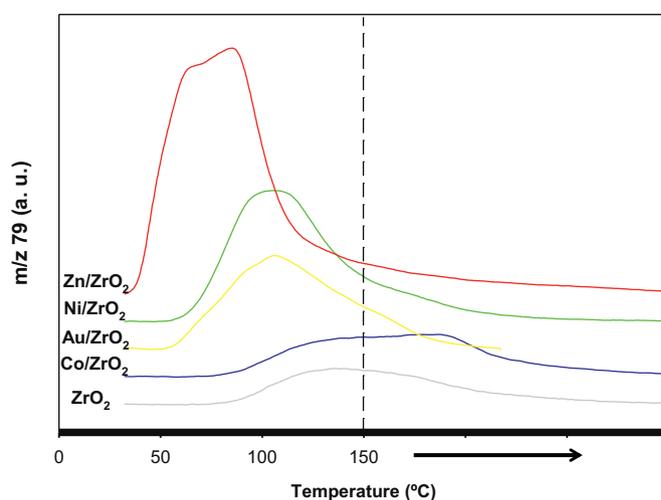


Fig. 5. Profiles obtained in the temperature-programmed desorption of pyridine for the catalysts treated at 150 °C.

zirconium oxide was roughly one order of magnitude more basic than the impregnated solids. The lower basicity of the impregnated catalysts may have resulted from interactions between the metal cations (Lewis acids) and basic sites in zirconium oxide during the impregnation process [28].

3.4.2. Acidity

Fig. 5 shows the pyridine thermal programmed desorption profiles for the catalysts heated at 150 °C and Table 1 the corresponding acidity values in μmol pyridine/g and μmol pyridine/m². The profiles allow the catalysts to be classified into two groups, namely: Zn/ZrO₂, Ni/ZrO₂ and Au/ZrO₂ on the one hand; and ZrO₂ and Co/ZrO₂ on the other.

As can be seen from Fig. 5, the profiles for the former group of solids indicates that PY desorption started at a low temperature and rapidly peaked as is typical for weak acid sites. Worth special note in this group is Zn/ZrO₂, which contains many more – albeit weaker – acid sites than the others; this is consistent with the high surface concentration of Zn detected in it.

Co/ZrO₂ and ZrO₂ exhibited virtually identical profiles with an increased acidity component that was absent from the other solids. The presence of cobalt enhanced this component in zirconium oxide.

The catalysts heated at 200 °C were also subjected to TPD–PY tests and found to possess higher acidity than those heated at 150 °C (see Table 1). This was especially so with Co/ZrO₂ and Ni/ZrO₂, which were nearly as acidic as Zn/ZrO₂. The last was the solid with the highest acidity and ZrO₂ the catalyst with the lowest (expressed as μmol PY/m²).

In summary, ZrO₂ is a solid with a high concentration of basic sites and a low concentration of medium-strength acid sites. Impregnating it with metal chlorides dramatically reduced its surface basicity and markedly increased its proportion of low-strength acid sites – by exception, Co/ZrO₂ exhibited a slight increase in acid sites of moderate strength.

In order to acquire a deeper knowledge of the type (Brønsted or Lewis) and distribution of surface acid sites in the catalysts, we used diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectra and pyridine as probe molecule. All impregnated catalysts except Au/ZrO₂ exhibited a similar spectral profile (Fig. 6). Thus, the DRIFT spectra contained a very strong peak at 1445 cm⁻¹ corresponding to pyridine adsorbed at Lewis sites, a much weaker peak at 1486 cm⁻¹ previously assigned to both Brønsted and Lewis sites, and a third peak at 1600–1615 cm⁻¹ which was difficult to assign because both

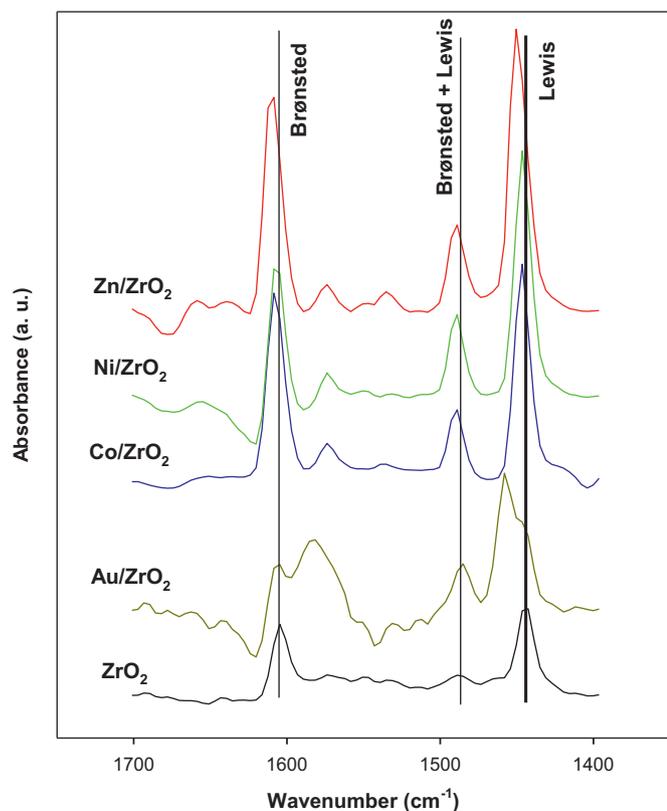


Fig. 6. Diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectra (DRIFT) of the catalysts saturated with pyridine at 150 °C. The bands assigned to pyridine interacting with Brønsted and Lewis acid sites are indicated.

Brønsted and Lewis acid sites exhibit bands in this wavenumber range (at 1611 cm^{-1} the former and 1604 cm^{-1} the latter [38]). We previously detected Brønsted sites in zirconium oxides prepared with the same procedure, and therefore that component was assigned to Brønsted acid sites [27,39].

Au/ZrO₂ exhibited two peaks at 1458 and 1582 cm^{-1} in addition to the previous ones. The peak at 1458 cm^{-1} was partly overlapped with that peak at 1445 cm^{-1} and probably due to the presence of a second type of Lewis acid sites; according to Wan et al. [38], the peak at 1582 cm^{-1} is also due to Lewis acid sites. Unlike the other, common peaks, these two changed in intensity with temperature. Also, unlike the other solids, Au/ZrO₂ was previously found by FT-Raman spectroscopy to exhibit an interaction between the impregnated metal and chloride ion. This led us to assign the additional acidity of Au/ZrO₂ to the presence of large gold particles on the solid surface, the interaction of which with chloride – confirmed by FT-Raman spectroscopy – probably plays a prominent role.

The DRIFT spectroscopic results revealed the presence of Lewis acid sites in all solids, and their proportions in the impregnated catalysts to exceed that in the starting ZrO₂ solid, whose signal at 1445 cm^{-1} was the weakest among all catalysts. Also, because the intensity of DRIFT signals is proportional to acidity, the acidity

sequence for the catalysts coincided with that for the TPD-PY values, with Zn/ZrO₂ exhibiting the highest acidity and ZrO₂ the lowest (Table 1).

3.5. Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde

The MPV reduction of crotonaldehyde in the gas phase with propan-2-ol as hydrogen donor was conducted at 150 and 200 °C. Table 3 shows the catalytic activity results obtained at the two temperatures and Fig. 7 a typical reaction profile corresponding to the reaction with Au/ZrO₂ as the catalyst.

Despite the considerable differences in performance between catalysts, the reaction exhibited medium–high conversion values and a high selectivity towards but-2-enol. However, the activity virtually invariably dropped through deactivation of the catalyst and crotonaldehyde conversion fell after 5 h of reaction to variable extent depending on the particular reaction temperature and catalyst. In any case, the selectivity towards but-2-enol remained at 60–90% with all catalysts and even increased slightly as the reaction progressed (see Fig. 7).

Catalytic activity in the MPV reaction has been unambiguously related to acid sites [28] and shown to increase with increasing acidity. There is also evidence, however, that catalysts containing strong surface acid sites (Lewis sites, largely) are initially very active but undergo strong deactivation in the process [28,40].

3.5.1. MPV reduction at 150 °C

Impregnating ZrO₂ with the metal chlorides markedly increased its catalytic activity. Thus, the initial (50 min) but-2-enol yield was much higher with the impregnated catalysts than with the starting solid (19–43% versus 10%). As noted earlier, however, all catalysts underwent considerable deactivation (especially Co/ZrO₂ and Ni/ZrO₂, which became virtually inactive within 300 min of reaction). On the other hand, Au/ZrO₂ and Zn/ZrO₂ lost catalytic activity but provided but-2-enol yields in the region of 20% after 5 h of reaction. The but-2-enol yield after 300 min at 150 °C decreased in the following catalyst sequence: Au/ZrO₂ > Zn/ZrO₂ >> ZrO₂ >> Ni/ZrO₂ > Co/ZrO₂.

3.5.2. MPV reduction at 200 °C

Contrary to the expectations, the but-2-enol yield was not always increased by an increase in reaction temperature. Thus, Co/ZrO₂, Ni/ZrO₂ and ZrO₂ performed similarly at 200 °C, with yields about 45% that decreased as the reaction progressed. On the other hand, Au/ZrO₂ and Zn/ZrO₂ exhibited a substantially lower (about 25%) initial activity though in the case of Au/ZrO₂, it retained virtually its whole initial activity and was, together with ZrO₂, the best performing catalyst after 5 h of reaction. The reactivity (but-2-enol yield) sequence for the catalysts after 5 h of reaction at 200 °C was as follows: ZrO₂ ≈ Au/ZrO₂ > Ni/ZrO₂ > Co/ZrO₂ > Zn/ZrO₂.

Worth special note here is the fact that, in contrast to its performance at 150 °C, ZrO₂ was the solid providing the best results at 200 °C. This is consistent with our previous results showing that optimum catalytic performance of zirconium oxide was obtained at reaction temperatures of ca. 200 °C [27]. Finally, catalytic

Table 3

Catalytic performance for MPV reaction of crotonaldehyde of fresh (first cycle) and reused (second cycle) catalysts as expressed as but-2-en-1-ol yield.

Catalyst	First cycle – 150 °C (yield, %)			Second cycle – 150 °C (yield, %)			First cycle – 200 °C (yield, %)			Second cycle – 200 °C (yield, %)		
	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min	50 min	150 min	300 min
Au/ZrO ₂	43.2	31.1	20.9	16.2	12.2	6.9	22.9	21.6	20.5	26.4	16.1	9.8
Co/ZrO ₂	41.2	12.2	0.6	2.8	0.0	0.0	46.2	28.4	14.6	36.4	17.4	11.4
Ni/ZrO ₂	18.7	6.5	1.2	2.4	0.4	0.0	42.3	25.8	17.4	30.5	19.3	12.1
Zn/ZrO ₂	31.6	22.9	19.1	17.0	13.0	3.8	26.2	16.1	11.5	11.5	6.2	3.4
ZrO ₂	9.9	7.0	5.6	6.6	4.2	0.0	44.1	29.9	21.6	48.2	40.3	33.3

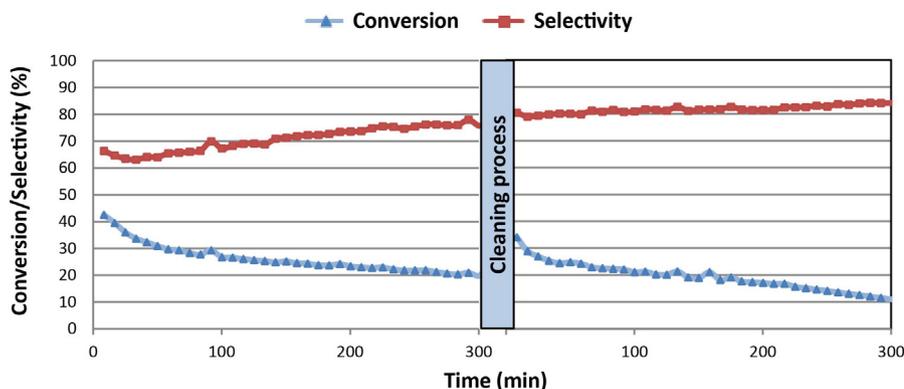


Fig. 7. MPV reduction of crotonaldehyde over the Au/ZrO₂200 catalyst. Crotonaldehyde conversion and selectivity to buten-2-ol obtained during the first and second reaction cycles (5 h on stream each). Between reaction cycles the catalyst was cleaned by treatment with synthetic air at the reaction temperature.

performance of Au/ZrO₂ at 150 °C is particularly interesting, with 21% yield in but-2-enol after 5 h.

3.6. Deactivation of the catalysts

A deeper study of the catalyst deactivation process at the two temperatures provided interesting information about catalytic performance. Fig. 8 shows the percent activity loss for each catalyst after 5 h of reaction at 150 and 200 °C.

As stated above, all catalysts lost much of their activity at both temperatures, but especially at 150 °C. This was particularly apparent in Co/ZrO₂ and Ni/ZrO₂, with which the initial crotyl alcohol yield fell by 99 and 94%, respectively. In any case, these two solids were also those exhibiting the greatest deactivation at 200 °C: 68 and 59%, respectively. Pure ZrO₂ performed similarly, with an activity loss of 40–50% at both temperatures. Finally, Au/ZrO₂ lost 52% of its activity at 150 °C but only 10% at 200 °C and was thus the best overall performer as regards retaining catalytic activity.

If the catalytic activity exhibited by the metal impregnated catalysts at the lower temperature is associated with their Lewis acidity (Figs. 5 and 6, Table 1), then one can assume catalytic deactivation at that temperature to be the result of (a) the destruction of Lewis acid sites caused by decomposition of impregnated active species or (b) the irreversible adsorption of reactants or products or deposition of carbonaceous species formed at the acid sites. The dissimilar behaviour of the catalysts as regards deactivation at 150 and 200 °C can provide valuable clues to identify the process involved in each case. Thus, increased deactivation at 150 °C is suggestive of destruction of acid sites produced by impregnation of the solids

since deposition of carbonaceous species is more likely at higher temperatures. Also, heating the catalysts at 200 °C prior to the reaction was found to partially destroy impregnated chloride species – at least in Co/ZrO₂200, the FT-Raman spectrum for which (Fig. 3) was consistent with the presence of Co₃O₄. This phase change is probably highly influential on the catalytic activity of this solid.

Finally, deactivation at 200 °C should largely be the result of the formation of adsorbed species at acid sites in the catalysts. In any case, a deeper study of the deactivation process and characterization of the deactivated solids will be required to draw accurate conclusions in this respect.

3.7. Regeneration of the catalysts

After a 5 h reaction cycle, the catalysts were cleaned up *in situ* by passing an air stream at the reaction temperature (150 or 200 °C) and subjected to a second 5 h reaction cycle (Fig. 7).

As can be seen from Table 3, the catalysts tested at 150 °C hardly recovered their activity; thus, the activity at the start of the second cycle was similar to that at the end of the first. In fact, deactivation continued through the second cycle and only Au/ZrO₂ and Zn/ZrO₂ remained active after 10 h of reaction, with a yield of 7 and 4%, respectively.

The clean-up runs performed at 200 °C revealed another difference between catalysts. Thus, Zn/ZrO₂ only recovered their activity scarcely while for Co/ZrO₂, Ni/ZrO₂ the activity recovered to an extent approaching the initial level (at 50 min). Finally, the less deactivated Au/ZrO₂ system recovered its initial activity upon regeneration treatment. In the second reaction cycle, the catalysts performed similarly to the first, with a but-2-enol conversion at 300 min slightly lower than one-half the initial value (at 50 min). Finally, ZrO₂ provided the best results in the second cycle, with conversions slightly exceeding those of the first.

3.8. TGA–MS analysis of the spent catalysts

Using the TGA in combination with mass spectrometry provided additional useful information to examine the deactivated catalysts after the reaction (see Fig. 9).

All catalysts exhibited a TGA–MS profile in synthetic air very similar to that of Fig. 9A. Thus, all gave a strong exothermic peak starting slightly below 200 °C and ending at 400–500 °C depending on the particular catalyst. This exothermic process was accompanied by a weight loss of 5–7% from all catalysts – by exception, Zn/ZrO₂ lost 14%. In some solids, this signal was overlapped with the above-mentioned glow exotherm (410–460 °C), but both signals were clearly distinguished in most profiles.

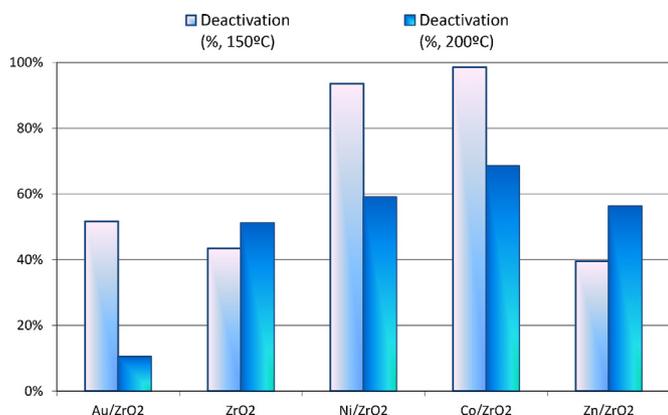


Fig. 8. Deactivation of the catalysts in the gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde at 150 and 200 °C. Catalytic activity lost (%) along the first 5 h of reaction.

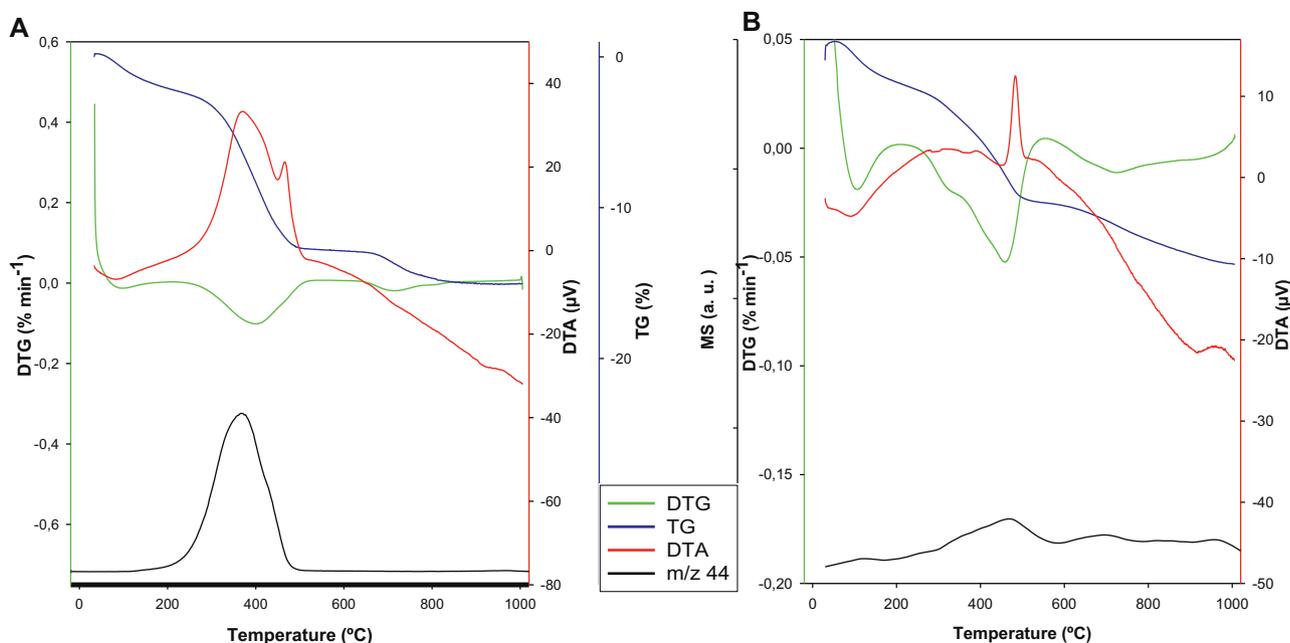


Fig. 9. TGA–MS profile obtained for the used Zn/ZrO₂ 150 catalyst in (a) synthetic air and (b) argon flow.

The exothermic signal was no doubt due to combustion of carbon compounds depositing onto the surface of the catalysts during the reaction. This was especially apparent from the similarity between the MS signal for carbon dioxide (m/z 44) and the exothermic peak in the TGA profile (Fig. 9A), the latter being absent from the TGA profiles for the fresh catalysts.

The differences in activity between the previously used catalysts in the second reaction cycle can be explained on the basis of these results. As stated above, the combustion of surface carbonaceous deposits occurred over the temperature range 180–460 °C, the specific temperature differing between catalysts. These results would point out to non graphitized carbonaceous deposits consistent with the development of a hydrocarbon pool (soft-coke) which burns at temperatures lower than 500 °C [41,42]. This suggests that deactivation of the solids was a result of the surface adsorption of carbonaceous species. As confirmed by the experimental results, clean-up between reaction cycles at 150 °C had little effect on surface carbonaceous deposits, so no much catalytic activity was recovered (Table 3).

The TGA–MS profiles obtained in an inert (argon) atmosphere varied widely from those obtained in synthetic air. No relationship between the mass (m/z 44) and TGA profiles for the reused catalysts was found, in this case (see Fig. 9B). Obviously, no surface organic matter can have burnt and heat flow (DTA profile) been produced as a result in the absence of oxygen. However, the fresh ZrO₂ solid exhibited an identical profile and desorbed a large amount of CO₂ (not shown). This phenomenon was seemingly the consequence of the high surface basicity of ZrO₂ and its retaining CO₂ as a result (see Table 1 and Fig. 4).

Although no combustion was observed, monitoring the species involved in the reaction by MS revealed that many were retained on the catalyst surface and released as the temperature was raised. All catalysts released water and some CO₂ during their TGA–MS analysis – by exception, Au/ZrO₂ released none of the monitored species, which testifies to their low surface adsorption capability. Like Zn/ZrO₂ and Ni/ZrO₂, ZrO₂ and Co/ZrO₂ again had similar profiles for the different m/z signals. In addition to water and CO₂ evolution (the last being related to catalyst basicity) there is a broad desorption peak in the MS profile (total ion chromatogram, not shown) at 400–500 °C, related to the presence on the catalyst surface of carbonaceous deposits. It is then assumed that strong adsorption and/or polymerization of reactants and/or reaction products or byproducts formed during the MPV reduction of crotonaldehyde could be responsible for the formation of those carbonaceous deposits that finally lead to catalyst deactivation.

3.9. Characterization of spent catalysts

Tables 2 and 4 show the results of the characterization of the catalysts previously used in the MPV reaction.

The XPS profiles for the spent catalysts were essentially similar to those for the fresh catalysts (Table 2). However, all analyzed re-used solids except Au/ZrO₂ 150 exhibited an increased amount of surface carbon, which confirms the presence of carbonaceous species affecting catalytic activity. The catalysts were not analyzed for chlorine because fouling detracted considerably from the sensitivity of the tests.

Table 4

Gas-phase MPV reduction of crotonaldehyde at 150 °C. Some textural (N₂ isotherms), structural (TGA–DTA) and chemical surface (acidity, TPD of pyridine) characteristics of used catalysts (5 h on stream).

Used catalyst	BET (m ² /g)	Pore Ø (Å)	T _G (°C)	Acidity (μmol PY/g)		Acidity (μmol PY/m ²)	
				Fresh	Used	Fresh	Used
Au/ZrO ₂	155	6.1	439	11.7	7.9	0.06	0.05
Co/ZrO ₂	87	8.8	464	17.0	8.1	0.08	0.09
Ni/ZrO ₂	109	7.2	464	15.1	8.4	0.08	0.08
Zn/ZrO ₂	56	14.2	479	19.6	7.2	0.10	0.13
ZrO ₂	206	6.0	428	12.3	7.8	0.05	0.04

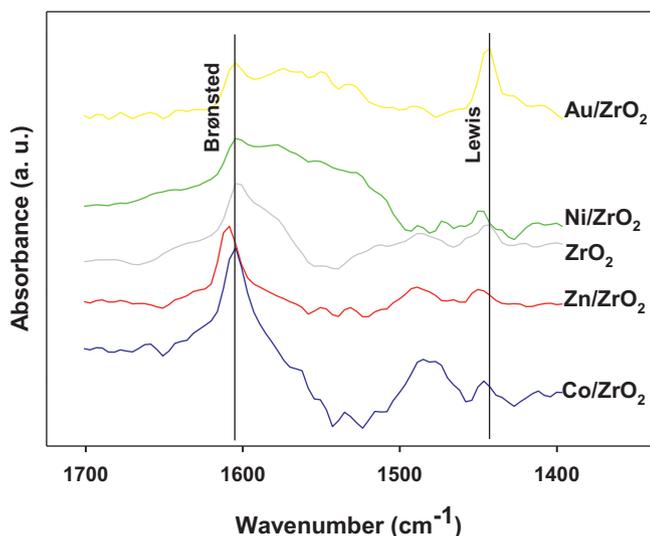


Fig. 10. Diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectra (DRIFT) of pyridine chemisorbed on the used (deactivated) catalysts.

As expected, the re-used catalysts had a decreased surface area by effect of reactants, products and by-products being retained and clogging their pores. Zn/ZrO₂ and ZrO₂ were the solids exhibiting the greatest and smallest loss of surface area (70 and 14%, respectively). This further confirms the larger deactivation of Zn/ZrO₂ relative to the other catalysts as the likely result of its increased surface acidity – and consequently increased deposition of poisoning substances at, presumably, Lewis acid sites. On the other hand, Au/ZrO₂ was the catalyst adsorbing the smallest amounts of carbonaceous substances (20.5%) despite its possessing two different types of Lewis acid sites. We can therefore conclude that Au/ZrO₂ was less prone to adsorbing carbonaceous species, consistent with the above-described XPS data (Table 2), and the TGA–MS and surface area results (Table 4).

Like the XPS profiles, the DRIFT spectra for chemisorbed PY differed strongly between fresh and used catalysts. Profiles were much noisier and the three peaks given by the fresh catalysts reduced to one (*viz.*, that appearing at 1604–1607 cm⁻¹ and assigned to Brønsted acid sites) in the re-used catalysts (Fig. 10). Thus, the DRIFT spectra for chemisorbed pyridine revealed that Lewis acidity disappeared when the catalysts were used in the MPV reduction of crotonaldehyde for 5 h. The loss of surface area and the disappearance of Lewis acid sites are two solid enough reasons to believe that deactivation of the catalysts was mostly the result of poisoning of their Lewis acid sites by carbonaceous deposits.

Worth special note here are the results for Au/ZrO₂. As noted earlier, this was the only catalyst containing different types of Lewis acid sites, probably as a result of the presence of Au metal particles (see the XRD patterns in Fig. 2) interacting with chlorinated species (see FT-Raman spectra in Fig. 3). Unlike the other catalysts, Au/ZrO₂ retained the peak at 1445 cm⁻¹ associated to Lewis acidity in the DRIFT spectrum for chemisorbed pyridine (Fig. 10). This, together with the lower surface area lost upon use in the MPV reaction (Table 4), suggests that Au/ZrO₂ was less markedly deactivated and hence retained a greater amount of catalytic activity after 5 h reaction (Table 4) by effect of this type of acid sites being less prone to deactivation [9,43].

Finally, the thermal programmed desorption profiles for pyridine up to 200 °C were very similar for all catalysts, so they afford no individual conclusions. The amounts of pyridine desorbed in μmol/g were similar between solids, but differed markedly when expressed in μmol/m² (Table 4). The most interesting conclusion here is that the amount of pyridine desorbed per unit surface

area was virtually identical between fresh and used catalysts even though most lost a large amount of surface. Therefore, the catalysts retained their ability to adsorb pyridine in spite of their dramatically reduced surface area (Table 4). The most plausible explanation for these results is that the surface deposits produced by the reaction do not affect all active sites identically. If one bears in mind that the DRIFT-PY spectra reflected disappearance of Lewis acid sites, then these sites must have been those undergoing the greatest fouling and hence the fastest deactivation. Based on their rapid initial deactivation, Lewis acid sites in the catalysts must possess an increased catalytic activity that decreases as they are deactivated by effect of the deposition of carbonaceous residues. Such residues probably block pore access and reduce the surface area of the solids; however, unblocked sites are bound to retain their ability to adsorb pyridine irrespective of their nature or strength. As a result, the acidity per unit area must remain fairly constant if one assumes the number of active surface sites to be uniform.

As noted earlier, selectivity increased as the MPV reaction progressed with all solids (Fig. 7). The increase can be ascribed to Brønsted acid sites, the significance of which increases as the reaction develops since, based on the DRIFT-PY results, they are less prone to deactivation.

4. Conclusions

The catalysts prepared in this work possess medium catalytic activity in the MPV reduction of crotonaldehyde. Impregnating the starting zirconium oxide with various metal chlorides increased its catalytic activity at the lower temperature studied (150 °C), but not at the higher (200 °C). In any case, all solids exhibited deactivation to a variable extent.

Overall, the solids impregnated with a metal chloride behaved in two different ways at 150 °C. On the one hand, Au/ZrO₂ and Zn/ZrO₂ exhibited slow, sustained deactivation throughout the reaction and low recovery of their catalytic activity by air treatment at 150 °C. On the other, Co/ZrO₂ and Ni/ZrO₂ almost completely deactivated after 5 h on stream. For reactions performed at 200 °C, Co/ZrO₂ Ni/ZrO₂ and Zn/ZrO₂ exhibit a similar trend with a loss in activity of over 50% after 5 h whereas again deactivation is lower for Au/ZrO₂. A remarkable improvement in catalytic performance of ZrO₂ was achieved on increasing the reaction temperature from 150 °C up to 200 °C which is consistent with our previous results.

Co/ZrO₂ underwent a phase change between 150 and 200 °C by which the cobalt was oxidized to Co₃O₄. This structural change increased surface acidity and catalytic activity in the solid at 200 °C as a result. Probably, Ni/ZrO₂ underwent similar changes which, however, could not be confirmed.

Although the catalysts contain both Brønsted and Lewis acids sites active in the MPV reduction of crotonaldehyde, the results suggest that the latter are much more active but undergo much more drastic deactivation. Despite their lower activity, Brønsted acid sites are seemingly more selective judging by the reactivity and the characterization of the spent catalysts.

Deactivation of the catalysts is a result of poisoning and fouling of their surface by deposits of carbonaceous species among the reaction products and by-products. As shown by the TGA–MS profiles for the catalysts, clean-up at 200 °C recovers a substantial portion of the initial activity in some solids by effect of partial burning of the carbonaceous residues.

Solid Au/ZrO₂ is the least prone to deactivation. The presence of Lewis acid sites undergoing no deactivation (DRIFT-PY spectra) might be related to that of Au metal particles (XRD patterns) interacting with chlorinated species (FT-Raman spectra). The low loss of surface area of this catalyst during the reaction must be a result

of a reduced surface deposition of carbonaceous species leading to less marked deactivation of acid sites in it.

All in all, a significant improvement in catalytic performance of ZrO₂ for gas-phase selective hydrogenation of crotonaldehyde to buten-2-ol at low reaction temperature (150 °C) was obtained on incorporation of metal chlorides (particularly gold) through the impregnation method.

Acknowledgments

The authors are thankful to Junta de Andalucía and FEDER funds (P07-FQM-02695, P08-FQM-3931 and P09-FQM-4781 projects) for financial support.

References

- [1] K. Bauer, D. Garbe, H. Surbung, *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [2] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Applied Catalysis A-General* 292 (1–2) (2005) 1–49.
- [3] J.R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, J.M. Hidalgo, *Current Organic Chemistry* 11 (2007) 1113–1125.
- [4] S.C. Jin, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28 (2007) 2162–2190.
- [5] B. Uysal, B.S. Oksal, *Journal of Chemical Sciences* 123 (2011) 681–685.
- [6] E.J. Creighton, R.S. Downing, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 134 (1998) 47–61.
- [7] D. Klomp, T. Maschmeyer, U. Hanefeld, J.A. Peters, *Chemistry – A European Journal* 10 (2004) 2088–2093.
- [8] R. Cohen, C.R. Graves, S.B.T. Nguyen, J.M.L. Martin, M.A. Ratner, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 14796–14803.
- [9] G.K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu, S.H. Liu, *Current Organic Chemistry* 10 (2006) 1639–1654.
- [10] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 171 (2001) 153–158.
- [11] F. Braun, J.I. Di Cosimo, *Catalysis Today* 116 (2006) 206–211.
- [12] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 234 (2005) 111–120.
- [13] J.I.D. Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 222 (2004) 87–96.
- [14] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Applied Catalysis A-General* 244 (2) (2003) 207–215.
- [15] Y. Zhu, S. Liu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *Catalysis Today* 97 (2004) 249–255.
- [16] S. Liu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 321–330.
- [17] Y. Zhu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *Journal of Catalysis* 241 (2006) 25–33.
- [18] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 21168–21174.
- [19] A. Ramanathan, D. Klomp, J.A. Peters, U. Hanefeld, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 62–69.
- [20] B. Uysal, B.S. Oksal, *Applied Catalysis A-General* 435 (2012) 204–216.
- [21] P. Selvam, S.U. Sonavane, S.K. Mohapatra, R.V. Jayaram, *Advanced Synthesis and Catalysis* 346 (2004) 542–544.
- [22] S. Nishiyama, M. Yamamoto, H. Izumida, S. Tsuyura, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 37 (2) (2004) 310–317.
- [23] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catalysis Today* 20 (2) (1994) 185–197.
- [24] K. Tanabe, *Materials Chemistry and Physics* 13 (1985) 347.
- [25] C.N. Rhodes, D.R. Brown, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89 (9) (1993) 1387–1391.
- [26] D. Guillaume, S. Gautier, I. Despujol, F. Alario, P. Beccat, *Catalysis Letters* 43 (1–2) (1997) 213–218.
- [27] J.F. Miñambres, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 338 (1–2) (2011) 121–129.
- [28] J.F. Miñambres, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, *Journal of Catalysis* 295 (2012) 242.
- [29] A. Rahman, *Thermochimica Acta* 85 (1985) 3–13.
- [30] T.N. Ramesh, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1433–1436.
- [31] H.C. Zeng, J. Lin, W.K. Teo, F.C. Loh, K.L. Tan, *Journal of Non-Crystalline Solids* 181 (1–2) (1995) 49–57.
- [32] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (10) (2000) 2385–2393.
- [33] P.J. Murphy, M.S. Lagranje, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1998) 3515–3526.
- [34] S. Farhadi, J. Safabakhsh, *Journal of Alloys and Compounds* 515 (2012) 180–185.
- [35] Y. Lou, L. Wang, Y. Zhang, Z. Zhao, Z. Zhang, G. Lu, Y. Guo, *Catalysis Today* 175 (1) (2011) 610–614.
- [36] G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, *Journal of Catalysis* 175 (1) (1998) 80–92.
- [37] M.C. Militello, S.J. Simko, *Surface Science Spectra* 3 (1994) 402–409.
- [38] K.T. Wan, C.B. Khouw, M.E. Davis, *Journal of Catalysis* 158 (1) (1996) 311–326.
- [39] G. Connell, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 101 (1) (1986) 103–113.
- [40] G. Yaluri, R.B. Larson, J.M. Kobe, M.R. González, K.B. Fogash, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 158 (1) (1996) 336–342.
- [41] L.J. France, D.C. Apperley, E.J. Ditzel, J.S.J. Hargreaves, J.P. Lewicki, J.J. Ligat, D. Todd, *Catalysis Science & Technology* 1 (2011) 932–939.
- [42] D. Zhang, R. Wang, L. Wang, X. Yang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 366 (2013) 179–185.
- [43] J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N. Hodge, J.G. Zhang, A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Journal of Physical Chemistry B* 3 (18) (2001) 4113–4121.