

EFFECTO DEL SOPORTE EN LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CITRAL SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS EN SÍLICE-CIRCONIA Y SÍLICE-TITANIA

NATURE AND EFFECT OF THE SUPPORT IN THE SELECTIVE HYDROGENATION OF CITRAL OVER SILICA-ZIRCONIA AND SILICA-TITANIA PLATINUM CATALYST

René G. Rodríguez-Avendaño^{*1,2}, José A. De Los Reyes¹, Tomás Viveros¹ y Ascención Montoya³

(1) Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos, Área de Química, Av. Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340 México, D.F.

(2) Instituto de Educación Media Superior del Distrito Federal, San Lorenzo No. 290, Col. Del Valle Sur, Del. Benito Juárez, C.P. 03100, México D.F.

(3) Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y posgrado, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, GAM, 07730, México, D.F.

*autor de contacto (e-mail: rgra@xanum.uam.mx)

Recibido: 16/02/2011 - Evaluado: 25/03/2011 - Aceptado: 03/06/2011

RESUMEN

En este trabajo, se estudió la hidrogenación selectiva de citral sobre una serie de catalizadores de platino soportados en SiO_2 y óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con el objetivo de incrementar la selectividad hacia el alcohol insaturado (citronelol). Los óxidos utilizados como soportes catalíticos, fueron sintetizados por el método sol-gel a una temperatura de síntesis de 353 K. La carga metálica (1% en peso de Pt) se mantuvo constante, mientras que se analizó el efecto de la adición de diferentes composiciones de ZrO_2 o TiO_2 en la matriz de SiO_2 . Los catalizadores fueron caracterizados por quimisorción de hidrógeno, adsorción de nitrógeno a 77K y TEM. Los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con alto porcentaje en peso de SiO_2 , favorecieron la producción de citronelal y citronelol, con una conversión total de la molécula de citral.

ABSTRACT

The synthesis of fine chemicals, particularly flavors and fragrances involves hydrogenation of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols. Catalytic hydrogenation of citral over a series of platinum catalysts supported on SiO_2 and mixed oxides of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ was studied. The aim was to increase the selectivity towards the unsaturated alcohol (citronellol). The oxides used as catalytic supports were synthesized by the sol-gel synthesis at a temperature of 353 K. The metal loading (1 wt% Pt) remained constant while the effect of adding different compositions of ZrO_2 or TiO_2 in SiO_2 matrix was analyzed. The catalysts were characterized by hydrogen chemisorption, nitrogen adsorption at 77K and TEM. By using Pt catalysts supported on mixed oxides of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ with a high weight percentage of SiO_2 , citronellal and citronellol were produced with a total conversion of the citral molecule.

Palabras clave: citral; hidrogenación; platino; catalizador

Keywords: citral; hydrogenation; platinum; catalyst

INTRODUCCIÓN

Actualmente en las reacciones de química fina se han utilizado una gran variedad de catalizadores, con el propósito de obtener productos de mayor valor agregado. El primer paso para la obtención de un buen catalizador es la adecuada selección del soporte catalítico, de acuerdo con lo expuesto por Dalmaschio et al. (2010); las propiedades ácido-base de un catalizador cobran importancia ya que comúnmente son utilizados en la industria química. Las reacciones se llevan a cabo regularmente con catalizadores de características ácidas (que generalmente provienen de las características físico-químicas de los soportes catalíticos) en presencia de diferentes solventes, incluyendo agua, sin embargo el papel que juega la acidez en las reacciones catalíticas no ha sido establecido con claridad hasta el momento.

Para la obtención de los soportes catalíticos, de toda la gama de opciones disponibles en cuanto a materiales denominados "óxidos mixtos" con diferentes precursores, se ha elegido obtener óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ los cuales serán obtenidos por el método de síntesis conocida como sol-gel, el cual ha sido empleado como un método de síntesis para la preparación del óxido puro, o bien mixtos con propiedades físico-químicas específicas que no pueden ser obtenidas por métodos tradicionales como precipitación o co-precipitación.

Otro aspecto a considerar para este tipo de reacciones es la propiedad de tener poros grandes (los llamados materiales mesoporosos o con macroporos) lo cual es importante ya que estos materiales brindan la oportunidad de que las moléculas de tamaño considerable (como en el caso de citral) entren en ellos. En los sólidos porosos tal interacción está determinada por la topología y dimensiones de sus poros, así como la naturaleza y distribución espacial de los átomos que forman sus paredes. En el caso de moléculas como citral o citronelal que son de una masa molecular ($152.24 \text{ g mol}^{-1}$ y $154.52 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente) y tamaño considerable es recomendable el emplear soportes catalíticos en el rango de los mesoporos, en algunas ocasiones es posible utilizar materiales como los MCM-41 tal como lo expone Apesteguía et al. (2007), en el caso de la síntesis de mentol a partir de citral.

Debido al reducido volumen y tamaño de poro de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se implementó una metodología post-síntesis la cual consistió en la utilización de una autoclave, con lo cual se obtuvieron materiales mesoporosos con características similares a los aerogeles (que utilizan condiciones supercríticas) En este trabajo se generaron los sólidos porosos con ayuda de presión autogenerada, esta presión permite al gel mantener la tensión superficial dentro de sus poros y por lo tanto evitar el colapso del mismo, que pudiera repercutir en tener tamaños de poro pequeños. Es importante mencionar que esto viene a sustituir los procedimientos tradicionales que involucraban la adición de tensoactivos, que si bien cumplen con la misma función en ocasiones su elevado costo económico dificulta llevar el proceso a una escala industrial.

La elección del metal o los metales a impregnar (en el caso de catalizadores bimetalicos) así como la carga metálica son aspectos del catalizador que requieren de una buena elección basada en las características del metal y de lo que hasta el momento se conoce del mismo. Algunas reacciones se ven favorecidas por el uso de determinado metal, siempre considerando que sea factible su uso desde el punto de vista económico y de aplicabilidad, la carga metálica es la elección que depende en gran medida de los conocimientos que se tengan del soporte catalítico, considerando que hay factores como la dispersión del metal que están determinados directamente por la relación de interacción existente entre el metal y el soporte catalítico, un resultado importante para la hidrogenación de citral es presentado por Scelza et al. (2005a), utilizando catalizadores de platino y platino-estaño soportados.

Aunque el efecto de la interacción metal-soporte no ha sido establecido, Koningsberger et al. (2001), han propuesto una posible explicación, la cual correlaciona la estructura electrónica del metal (platino u otro) con las propiedades texturales del soporte, estableciendo que el incremento en las velocidades de reacción de hidrogenación e hidrogenólisis de hidrocarburos sobre catalizadores de platino se debe a la presencia de soportes oxidativos con una baja densidad electrónica sobre el soporte oxigenado. El origen de este efecto

provocado por el soporte es atribuido a que el platino incrementa su energía en soportes con alta densidad electrónica y disminuye su energía en soportes con baja densidad electrónica, estos cambios en la estructura electrónica de las partículas soportadas de platino afectaran la quimisorción de adsorbatos e hidrógeno, sobre la superficie y por consecuencia tendrán influencia en el comportamiento catalítico.

El gran reto que se presenta en las reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α , β insaturados es que la hidrogenación del enlace C=C es termodinámicamente favorecida sobre la hidrogenación de enlace C=O (Ríos et al., 2006). Con lo cual la obtención de citronelal se dificulta, ya que, una vez hidrogenado el enlace C=C el siguiente paso es precisamente la hidrogenación no favorecida del enlace C=O. Coloma et al. (1998), han enfatizado la importancia de contar con superficies catalíticas que contengan oxígeno, en su estudio de la hidrogenación de crotonaldehído en fase gas sobre platino, encontró un incremento en la selectividad del enlace C=O. Esto fue atribuido a que se encontraban presentes una gran cantidad de grupos que contenían oxígeno sobre la superficie del soporte catalítico utilizado. Sin embargo, la presencia de grupos que contengan oxígeno sobre el soporte catalítico está aún en debate ya que el grupo de Bachiller et al. (2000), contradicen la influencia de estos grupos oxigenados en la hidrogenación de crotonaldehído con catalizadores de platino y rutenio soportados en grafito.

Otro parámetro importante es que algunos catalizadores son capaces de llevar a cabo la reacción en la interfase metal-soporte, tal como lo establecen Burch y Flambard (1982), para el catalizador de níquel soportado sobre titanía, el cual al presentar tamaños de partícula grandes no presentaba la interacción metal-soporte, pero aún tenía cincuenta veces mayor actividad específica en la hidrogenación de C=O que un catalizador de níquel soportado en sílice, por lo que propusieron la creación de nuevos sitios activos en la interfase metal-soporte, los cuales eran responsables de la alta actividad específica. En este trabajo se ha elegido el platino como metal para los catalizadores ya que presenta características hidrogenantes muy interesantes e importantes, si bien es cierto que hidrogena preferentemente al doble enlace C=C. También existe la posibilidad de modificar tal selectividad si se utiliza un soporte catalítico con características físico-químicas por determinar que ayuden a la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo C=O. El estudio de platino como inició desde los estudios realizados por Humprey Davy con catalizadores másicos como lo presentó Robertson (1975), al realizar una breve historia sobre la catálisis, sin embargo, las propiedades de catalizadores soportados difieren grandemente en relación a la reactividad y selectividad (Tsai y Muetterties, 1982). Dado que las características que presentan los catalizadores de platino soportados en óxidos puros de sílice, alúmina y titanía respectivamente no poseen los requerimientos que hasta ahora hemos analizado, se requiere la implementación de una técnica de síntesis de materiales que proporcione materiales catalíticos con alta pureza y que garantice seguir contando con aquellas propiedades de que si sean de interés de los óxidos puntos de partida. En el presente trabajo se establece una metodología para la obtención de catalizadores de platino soportados en óxidos mixtos de SiO_2 modificados por ZrO_2 y TiO_2 con características específicas tanto desde el punto de vista textural como desde el punto de vista electrónico, que presenten alta actividad y sobre todo que sean selectivos hacia la molécula de citronelol.

El citral que es la molécula de partida se encuentra en la naturaleza, es muy interesante desde el punto de vista químico ya que posee un doble enlace C=C aislado y posee dos enlaces conjugados C=O y C=C, los cuales han sido motivo de estudio (Vannice y Singh, 2001; Murzin et al., 2002; Mäki-Arvela et al., 2003; Lafaye et al., 2004). La molécula de citral está compuesta por dos isómeros (mezcla de E y Z) que por sí mismos proporcionan un agradable olor, sin embargo el principal interés a nivel industrial es la hidrogenación de los dobles enlaces que posee, obteniéndose productos de alto valor agregado como son: citronelal, citronelol y mentol. Los estudios de la literatura referentes a la hidrogenación selectiva de citral han intentado proporcionar un entendimiento de la reacción (Scelza et al., 2005b; Murzin et al., 2006; Yilmaz et al. 2005; Yilmaz y Aykac 2008; Arai et al. 2010), sin embargo, no proporcionaron una propuesta concreta del tipo de catalizador o de sus características, es por eso que en este trabajo se presenta la metodología empleada para obtener y caracterizar materiales catalíticos de platino, soportados en óxidos mixtos que presenten alta selectividad hacia citronelal y su correspondiente alcohol insaturado "citronelol" en la reacción de hidrogenación de citral y la descripción de las características que deben de tener.

Uno de los trabajos más importantes relacionados con la hidrogenación selectiva de citral es el presentado por Vannice y Singh (2000), en donde utilizaron catalizadores de platino soportado en una sílice comercial estableciendo las diferentes rutas de reacción para la molécula de citral (Figura 1).

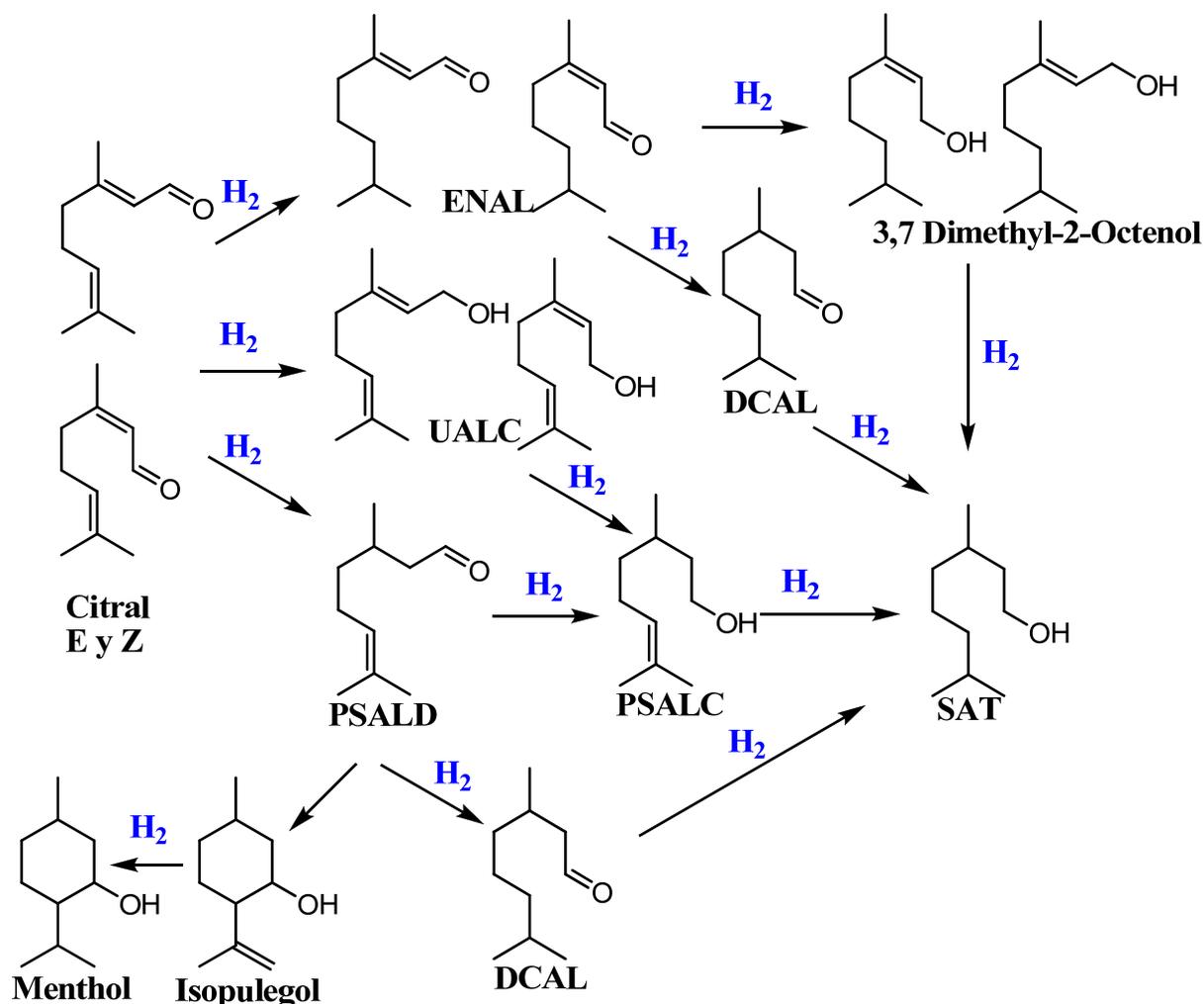


Fig. 1: Hidrogenación de citral, establecida por Vannice y Singh (2001)

Dado que la molécula de citral posee 2 enlaces dobles conjugados (C=O y C=C) y un enlace doble aislado C=C, se tienen diferentes rutas de reacción dependiendo de cual enlace sea el hidrogenado. Por ejemplo si la reacción de hidrogenación se presenta en el grupo funcional C=O (conjugado) entonces se obtendrán los dos isómeros de los alcoholes insaturados (Cis y trans) cuya nomenclatura empleada en el trabajo de Vannice y Singh (2000) fue (UALC). Mientras que si la reacción de hidrogenación se presenta con el grupo funcional C=C (conjugado) entonces se obtendrá el aldehído parcialmente insaturado cuya nomenclatura fue (PSALD).

En esta investigación se consideró que es importante encontrar materiales que al ser impregnados con platino, presenten buena interacción metal soporte y que sean materiales con radios de poro en la región de mesoporos para que no existan limitaciones de transporte interno de los reactivos y de los productos. Por lo cual se investigó el comportamiento de catalizadores de platino soportados en óxidos SiO₂, ZrO₂, TiO₂ y en óxidos mixtos SiO₂-ZrO₂ y SiO₂-TiO₂, en la hidrogenación selectiva de citral. Este estudio es interesante ya que el óxido

de silicio por sí mismos es de gran interés como soporte catalítico, ya que desde el punto de vista estructural forma una red tridimensional que está compuesta por tetraedros bien definidos en el espacio y se puede aprovechar el incorporar nuevos átomos de un elemento diferente para generar materiales catalíticos con propiedades ácidas si se logra la incorporación o interacción de metales (Ti o Zr) en dicha red. En lo correspondiente a la reacción se buscó incrementar la selectividad hacia el alcohol insaturado "citronelol" el cual proporciona un olor agradable y características sensoriales tanto al olfato como al sentido del gusto (Barel et al., 2009).

METODOLOGÍA

La síntesis de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ fue realizada utilizando el método sol-gel a una temperatura de 353 K, los detalles fueron reportados en un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación (Rodríguez et al., 2009) La obtención de los materiales mesoporosos se logró con un procedimiento post-síntesis, utilizando una autoclave y una temperatura de 423 K, la cual representó una temperatura relativamente baja y fácil de manipular si se compara con las condiciones supercríticas utilizadas en la obtención de aerogeles, sólo hubo que tener siempre la precaución que el gel se encuentre perfectamente hidratado para evitar que se presente la carbonización del mismo. El gel posteriormente fue secado por medio de vacío hasta observar que la fase líquida había sido removida totalmente de la red polimérica del gel. Finalmente se obtuvieron los soportes mixtos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con diferentes contenidos en peso de ZrO_2 y TiO_2 , por ejemplo; el óxido mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (90-10) contiene 90% en peso de SiO_2 y 10% en peso de TiO_2 . Otra serie de soportes fueron obtenidos por mezclado mecánico, para fines comparativos. En donde se pusieron en contacto óxidos puros de SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 para lograr los mismos porcentajes en peso que aquellos obtenidos por el método sol-gel.

Preparación de los catalizadores

El componente metálico se depositó por impregnación del soporte (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) a partir de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor de Pt, en cantidad adecuada para generar una concentración de 1% en peso de metal. La cantidad de solución añadida a cada soporte se determinó tomando como base las propiedades estructurales del mismo (diámetro y volumen de poro; determinados en el análisis textural por fisisorción de Nitrógeno) las cuales fueron reportadas por Rodríguez et al. (2009). La solución se adicionó gota a gota para que estuvieran en contacto directo, los sólidos permanecieron 48 horas a temperatura ambiente (periodo de añejamiento), posteriormente fueron calcinados en atmósfera estática de aire, con el fin de eliminar desechos orgánicos y el agua que se encontraba ocluida en su interior. La temperatura de reducción para los sólidos fue de 773 K. La reducción se llevó a cabo en un microreactor tubular de vidrio con una cama fija en su interior, en donde fue depositada la cantidad del catalizador a reducir.

Adsorción de hidrógeno

La capacidad de adsorción de hidrógeno de la monocapa se evaluó a partir de la extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma de quimisorción de hidrógeno, asumiendo un coeficiente estequiométrico de 1, entre átomos de hidrógeno y átomos de Pt. El valor de dispersión permitió conocer el número de sitios activos del catalizador y, por tanto, se calcularon los valores de actividad catalítica en TOF (Turnover Frequency) o moléculas transformadas por sitio activo por segundo. El equipo utilizado para éste análisis, fue un aparato Micromeritics Accusorb 2100E.

El análisis del área superficial, diámetro y volumen de poro se llevó a cabo a 77 K en un equipo Quantochrome Autosorb 2100E. El área superficial se determinó a partir de isothermas de adsorción, utilizando la ecuación de BET y del método BJH. Se consideró como área de la molécula de nitrógeno el valor de 0.16 nm^2 según lo establecido por Gregg y Sing (1991). La Microscopía Electrónica de Transmisión se realizó en un microscopio

JEOL-100CX con una resolución punto a punto de 0.35 nm por medio del cual se obtuvieron micrográficas de campo claro.

Evaluación catalítica

La hidrogenación de citral se realizó en un reactor tipo batch a 373 K y 2.026 MPa de H₂, con 50 mg de catalizador en una solución de 0.1M de citral en n-hexano, durante un tiempo de reacción de 6 h. Para eliminar la posible limitación de transferencia de masa interfacial, se empleó una agitación de 1000 rpm, estas precauciones tomadas antes de realizar las reacciones catalíticas nos sirvieron para incrementar la tasa de velocidad de transferencia de masa de la fase gas a la fase líquida, así como para incrementar la tasa de velocidad de transferencia de los reactantes desde el seno del fluido hasta la superficie catalítica. Finalmente con esta velocidad de agitación también se favoreció el contacto entre las especies involucradas en la reacción catalítica. Para asegurar que no existió limitación de la difusión interna de los catalizadores se utilizó el criterio de Weisz-Prater.

Procedimiento de la reacción catalítica

- Carga del reactor: La mezcla de reacción conformada por citral, n-hexano y el catalizador se adicionó bajo atmósfera inerte de argón.
- Reacción: Una vez cargado el reactor, se presurizó el sistema con N₂ por el fondo (Grado 4.8, Praxair) para arrastrar el aire presente.
- Se ajustó la presión a 2.026 ± 0.03 MPa por la parte del cielo del reactor y se mantuvo presurizado toda la noche previa a la reacción, para comprobar que no existían fugas en el reactor.
- Posteriormente se desfogó el reactor y se adicionó el H₂ (Ultra Alta Pureza, Praxair) hasta alcanzar la presión y temperatura de reacción (2.026 MPa y 373K, respectivamente). Se inició la agitación mecánica vigorosa.
- La evaluación de la actividad catalítica se efectuó considerando modelo de reacción de pseudo primer orden con respecto al hidrocarburo a hidrogenar y de orden cero con respecto al H₂, suposición válida toda vez que el hidrógeno se alimentó en exceso.
- El análisis de reactivos y productos se efectuó por cromatografía de gases utilizando un equipo de GC Varian 3400 y una columna HP-Wax (30mx 0,53mmx 1,0 μm) la cual se mantuvo isotérmicamente a 423 K. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 473 K. Como gas de arrastre se empleó helio a un flujo de 1,0 cm³min⁻¹. El cromatógrafo de gases tuvo acoplado un espectrómetro de masas Agilent 5890 con una columna α-Dex para determinar los productos de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

La cantidad total adsorbida de hidrógeno fue determinada como lo presentó Boudart (1974), por la suma de las dos isotermas de adsorción (tanto para el hidrógeno débilmente adsorbido como para el que se adsorbe de manera más fuerte). Para la relación de la cantidad de hidrógeno gaseoso quimisorbido en el área superficial se debe establecer la estequiometría del enlace entre el adsorbato y el adsorbente, en este caso se considera una estequiometría de un átomo de hidrógeno adsorbido por un átomo de platino, tal como lo presentó Boudart (1985), en diferentes trabajos, tal y como se presenta en la ecuación 1.



Tabla 1: Resultados de la dispersión metálica de catalizadores de 1% Pt por quimisorción de hidrógeno.

CATALIZADOR	Micromoles adsorbidos de hidrógeno/gramo de catalizador	% Dispersión (%D)	Área metálica (A_m) (m^2/g_{Pt})	Tamaño de partícula (Φ_p) (nm)
Pt/SiO ₂ pura (comercial)	4.5	18	44	5.6
Pt/SiO ₂ pura (sol-gel)	5.6	22	54	4.6
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ (90-10)	15.7	61	152	1.7
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ (80-20)	5.3	20.6	51	4.9
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (99-1)	6.2	24	60	4.2
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (95-5)	10.9	42	105	2.4
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (90-10)	9.0	35	87	2.9

El porcentaje de dispersión y el área metálica revelaron que el tamaño de partícula para cada uno de los catalizadores difiere significativamente de acuerdo a las concentraciones iniciales de síntesis, así como los precursores utilizados. El valor correspondiente para la constante K_{Pt} utilizada en el cálculo del tamaño de partícula se aproximó a 101.6 nm porque en este trabajo se utilizó platino. La constante K_{Pt} es la constante específica del metal activo y de la forma de la partícula suponiendo partículas esféricas y se puede obtener de ecuación 2.

$$K = \frac{[(6)(100)(M')(\delta)]}{[(\psi)(N_A)]} \quad (2)$$

Donde:

M' : es la masa molecular del metal

δ : es el número de sitios activos por metro cuadrado del metal (éste número se puede calcular a partir de parámetros cristalinos del metal). Usualmente se toma $\delta=1.12 \times 10^{19}$ sitios por metros cuadrados para el platino, como un valor promedio en los planos (110) y (100) que están expuestos en la superficie.

ψ : es la densidad del metal

N_A : es el número de Avogadro.

Con lo cual queda al sustituir los valores que $K_{Pt}=1016 \times 10^{-10}$ m o bien $K_{Pt}=1016 \text{ \AA}$ o bien 101.6 nm, para el cálculo del tamaño de partícula con la siguiente ecuación: $\Phi_p = \frac{K_{Pt}}{\%D}$, donde: Φ_p es el tamaño de la partícula en nm, K_{Pt} es la constante específica de platino, %D es el porcentaje de dispersión.

Los valores obtenidos del Turn Over Frequency-TOF (Tabla 2) permiten comparar la actividad de los diferentes catalizadores tomando en cuenta la superficie activa del catalizador. Borekov (Borekov y Savchenko, 1981), fue de los primeros en investigar la influencia que tenía el tamaño de cristal en la actividad catalítica observando que aún cuando el tamaño de cristal variara grandemente la actividad catalítica permanece prácticamente constante. Se sabe que la mayoría de las reacciones de hidrogenación son catalogadas como reacciones insensibles a la estructura o modo de preparación, por lo tanto este tipo de reacciones pueden definirse como reacciones en la cual la actividad específica del catalizador es prácticamente independiente a la técnica de preparación. Para este tipo de reacciones, todos los átomos superficiales son considerados sitios activos en la reacción catalítica, independientemente del número de coordinación del sitio metálico o de las propiedades del cristalito metálico.

Tabla 2: TOF para los catalizadores de platino.

Descripción del catalizador	Tamaño de partícula (nm)	% Dispersión	$\frac{\mu mol}{(g_{cat})}$	TOF (1/s)
Pt/SiO ₂ pura (comercial)	5.6	18	4.5	2.14 E-01
Pt/SiO ₂ pura (sol-gel)	4.6	22	5.6	2.83 E-01
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ (90-10)	1.7	61	15.7	7.91 E-01
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ (80-20)	4.9	20.6	5.3	9.16 E-01
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (99-1)	4.2	24	6.2	8.06 E-02
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (95-5)	2.4	42	10.9	9.74 E-02
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (90-10)	2.9	35	9.0	7.08 E-02

La superficie específica incrementó notablemente para el catalizador de platino soportado sobre el óxido de silicio (SiO₂) sintetizado por el método sol-gel, en comparación con el catalizador soportado en una sílice comercial. Cuando se incorporó ZrO₂ a la matriz de SiO₂ el área superficial específica disminuye en general, sin embargo, siguen siendo materiales con propiedades mesoporosas con alto diámetro y volumen de poro (Tabla 3). En el caso de la incorporación de TiO₂ a la matriz de SiO₂, para el área específica superficial no hubo una tendencia en particular y los diámetros de poro corresponden a materiales mesoporosos, por lo que no existió sinterización alguna, aún cuando los materiales fueron calcinados a 773 K.

Tabla 3: Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	V _p (mlg ⁻¹) ^b	D _m (Å) ^c	d _{TEM} (nm)
Pt/SiO ₂ pura (comercial)	230	0.3	17	12
Pt/SiO ₂ pura (sol-gel)	370	0.8	80	8
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ (90-10)	337	0.7	74	2.2
Pt/SiO ₂ -ZrO ₂ (80-20)	309	0.5	58	5.4
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (99-1)	444	0.8	74	5.6
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (95-5)	486	0.9	63	3.4
Pt/SiO ₂ -TiO ₂ (90-10)	421	0.7	53	3.8

^aÁrea superficial específica; ^bVolumen de poro; ^cDiámetro promedio de poro.

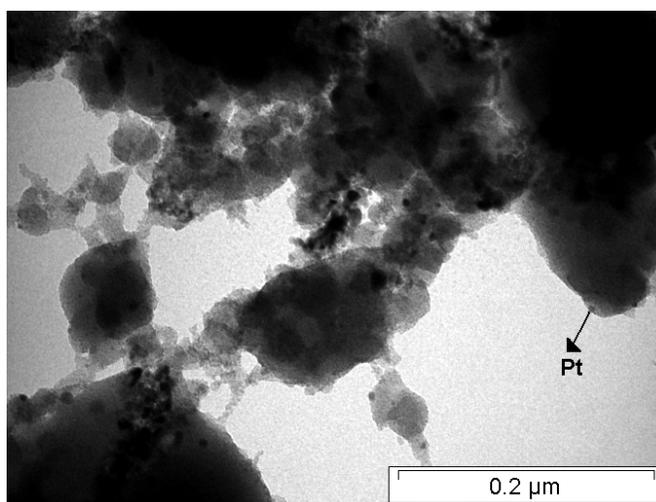


Fig. 2: Micrografías de TEM, campo claro para catalizador Pt/SiO₂-ZrO₂ reducido a 773K.

Con las micrografías de campo claro obtenidas por TEM para los catalizadores de Pt/SiO₂, Pt/SiO₂-ZrO₂ y Pt/SiO₂-TiO₂ se obtuvieron los valores para el tamaño de cristalito. Los valores obtenidos para los tamaños de partícula fueron superiores en todos los casos al compararlos con los obtenidos por quimisorción de hidrógeno. En la figura 2 se muestra una micrografía de campo claro típica para los catalizadores de este trabajo.

Actividad catalítica

Cuando la hidrogenación de citral fue realizada sin catalizador no se obtuvo conversión alguna, al igual que aquellas reacciones en donde solo se utilizaron los soportes catalíticos, por lo tanto para llevar a cabo la hidrogenación es necesario que se encuentre presente el metal (en este caso platino) soportado en algún óxido. En la Figura 3 se presentan las rutas de hidrogenación, que en general son favorecidas con los catalizadores de platino soportados en los óxidos mixtos de SiO₂-ZrO₂, SiO₂-TiO₂, en donde se tienen reacciones en paralelo como reacciones consecutivas y en donde se asigna la nomenclatura (K₁, K₂, K₃, etc.) para las constantes involucradas en la reacción de hidrogenación.

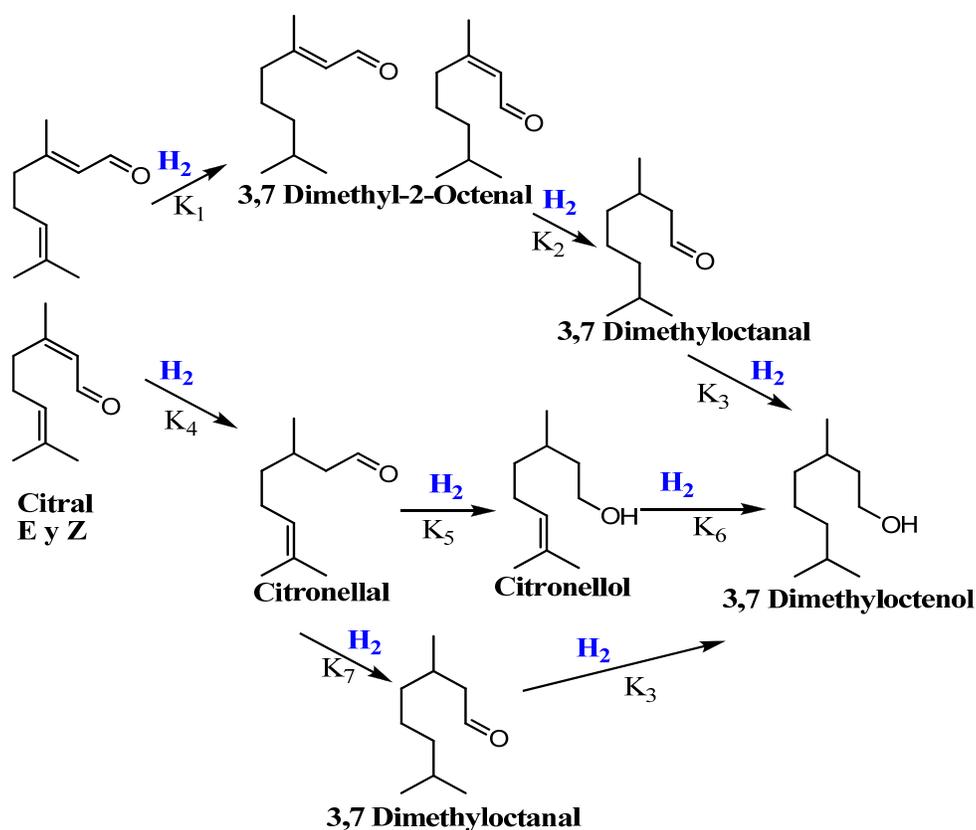


Fig. 3: Hidrogenación de citral para catalizadores de Pt soportado en SiO₂-ZrO₂ y SiO₂-TiO₂.

De la hidrogenación de citral se obtiene productos conocidos como 3,7 Dimetil-2-Octenal y Citronelal (k₁ y k₄ respectivamente) En el caso del primero es un compuesto intermediario que rara vez se utiliza en aplicaciones de perfumería o de los alimentos, por lo que esta ruta de hidrogenación no es de interés, en el segundo caso, la ruta involucra la formación de la molécula de citronelal que es de un gran interés ya que junto con el citronelol son moléculas utilizadas ampliamente en las industrias de perfumería, alimentos o bien utilizadas en la industria agrícola como aditamentos para los repelentes de algunas plagas o bien como insecticidas (en el caso de la citronelal). La hidrogenación del doble enlace carbono-carbono C=C es termodinámicamente favorecida, cuando

se compara con la hidrogenación del carbonilo C=O. Por esta razón se observa que las moléculas del 3,7 dimetil-octanal y del 3,7-dimetil-octanol aparecen por ambas rutas de hidrogenación, inclusive en el caso del alcohol es el producto final de las rutas de hidrogenación. La molécula de mayor interés en las rutas reaccionales presentadas en la Figura 3 es citronelol, que fue parcialmente hidrogenada, su aparición dependerá fuertemente de la obtención primeramente de citronelal y posteriormente de la adecuada hidrogenación de tal molécula. En este trabajo no se presenta la obtención de citronelol a partir de la hidrogenación de los alcoholes insaturados geraniol y nerol, ya que estos dos compuestos no fueron identificados en ningún momento como productos de la reacción.

Para el catalizador de platino soportado en SiO₂ comercial se estableció que no fue adecuado para la obtención de citronelol, ya que los resultados de hidrogenación mostraron que favoreció la aparición de 3,7 dimetil-octanal y 3,7 dimetil-octanol, no obteniéndose citronelal y citronelol. El catalizador de platino soportado en SiO₂ sintetizado por el método sol-gel, proporcionó principalmente citronelal, con la formación de citronelol, hasta una composición máxima de 40% después de 7 horas de reacción tal y como se muestra en la Figura 4.

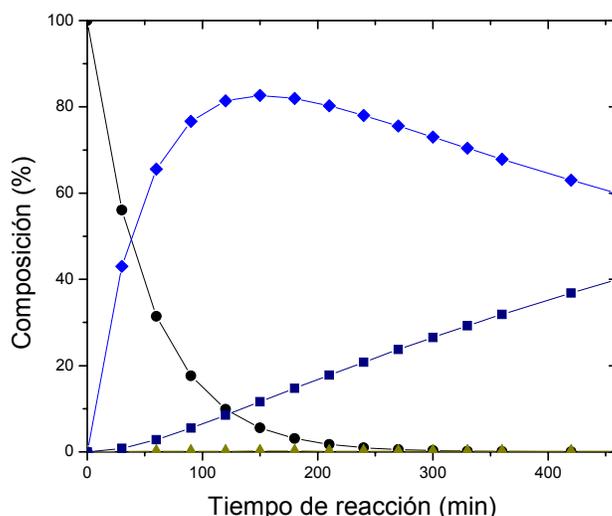


Fig. 4: Hidrogenación de citral para el catalizador de Pt/SiO₂: (●) citral; (◆) citronelal; (■) citronelol; (▲) 3,7-dimetil-octanol. Condiciones de reacción: T=373K, P=2.026 MPa; 50 mg catalizador; 0.1M de citral en n-Hexano.

Los catalizadores de platino soportado en SiO₂-TiO₂ fueron adecuados para la obtención de citronelal y citronelol obteniéndose hasta 40% de composición y conversiones totales de la molécula de citral a 10 horas de reacción. El mejor catalizador en la obtención de citronelol fue el de platino soportado en sílice-circonia (90-10), con este catalizador se logró una conversión de la molécula de citral del 100%, produciendo principalmente citronelal y citronelol a tiempos cortos (una hora de reacción). La aparición de 3,7-dimetil-octanol es consecuencia de la hidrogenación de citronelol conforme avanza el tiempo de reacción (Figura 5). Con este catalizador se consume el citral en media hora y también se consume por completo el citronelal dando como resultado la obtención del máximo en concentración de citronelol, que posteriormente también es hidrogenado hasta el 3,7 dimetil-octanol tal y como se muestra en la Figura 6.

La producción inicial de citronelol y citronelal son muy importantes, donde citronelal en esta reacción sólo actúa como un intermediario. La obtención de citronelol en esta reacción es muy interesante ya que como se ha observado proviene de la hidrogenación directa de citronelal, a diferencia de lo que sucede en la naturaleza en

donde el citronelol es obtenido del aceite de geraniol conocido como rodiol, inclusive industrialmente se ha producido citronelol sintético vía la hidrogenación de geraniol/nerol es por eso que se le conocen al citronelol como el análogo dehidrogenado de geraniol/nerol. Esto concuerda con lo reportado por Lafaye et al. (2006), Especel et al. (2006), Zhao et al. (2007) y Arcoya et al. (2008); quienes propusieron que para la obtención de nerol y geraniol es recomendable utilizar metales de transición como Ru, Rh y Ni, mientras que para la obtención de citronelal y citronelol el Pt y Pd son los más adecuados.

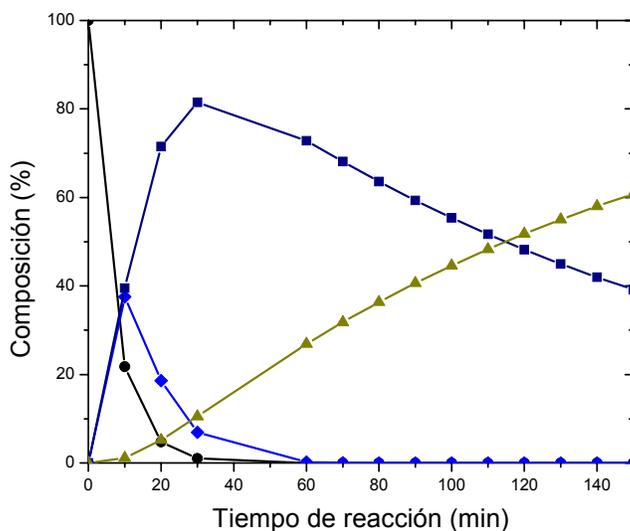


Fig. 5: Hidrogenación de citral para el catalizador de Pt/SiO₂-ZrO₂ (90-10): (●) citral; (◆) citronelal; (■) citronelol; (▲) 3,7-dimetil-octanol. Condiciones de reacción: T=373K, P=2.026 MPa; 50 mg catalizador; 0.1M de citral en n-Hexano.

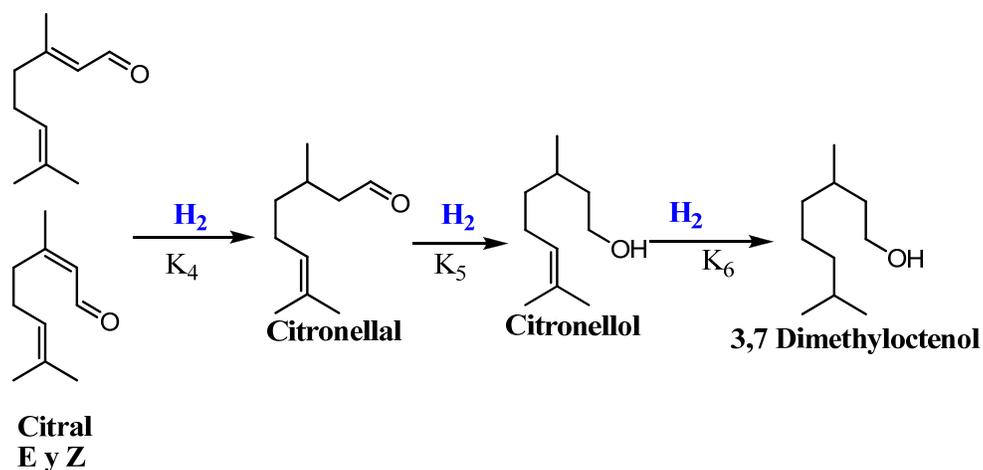


Fig. 6: Hidrogenación de citral de platino soportado en SiO₂-ZrO₂ (90-10).

Por otro lado, la determinación del valor de las constantes cinética individuales se realizó tomando un modelo de reacciones consecutivas de primer orden para cada una de ellas, nombradas ahora k_4 , k_5 y k_6 , respectivamente para diferenciarlas de las constantes anteriormente obtenidas, por lo que entonces se resuelven las ecuaciones

diferenciales correspondientes con sus apropiadas condiciones de frontera, en este caso la concentración inicial del citral es conocida y es $C_{A0}=0.5$ M y las concentraciones iniciales de los productos es $C_{i0}=0$, para el tiempo $t=0$.

Se determinaron las constantes individuales de la reacción consecutiva de la hidrogenación de citral y se presentan sus valores en la Tabla 4.

Tabla 4: Valor de las constantes cinéticas individuales en la hidrogenación de citral.

Catalizador de 1% Pt soportado en el óxido mixto de sílice-circonia (90-10), en la reacción de hidrogenación de citral.	Valor de las constantes individuales en la hidrogenación de citral.		Valor de la constante inicial
	Constantes individuales	(seg. ⁻¹)	$\left(\frac{m^3}{(kg_{cat})(min)}\right)$
	k_4	2.54 E-03	1.49 E-02
	k_5	2.14 E-03	
	k_6	1.15 E-04	

En particular el catalizador de 1% de platino, soportado en un óxido mixto de SiO_2-ZrO_2 (90-10) incrementa la selectividad del alcohol insaturado (citronelol) en lugar de la obtención del aldehído parcialmente saturado (citronelal) o del 3,7 dimetil-octanol, estableciendo que es un catalizador adecuado para la inhibición de la hidrogenación del doble enlace C=C y favoreciendo la hidrogenación del enlace C=O. La selectividad está asociada directamente con el incremento en la interacción del grupo carbonilo con la superficie del metal, la presencia de sitios ácidos Lewis podrían ser los responsables de la activación del grupo carbonilo. Los efectos electrónicos en la superficie catalítica también juegan un papel importante ya que tal incremento en la selectividad puede deberse al enriquecimiento del metal con electrones que provienen directamente del soporte utilizado.

En relación con los resultados de dispersión para este catalizador se puede establecer que la reacción de hidrogenación de citral y la de citronelal hacia la formación del alcohol insaturado citronelol ocurre preferentemente sobre partículas individuales muy pequeñas ($\Phi_p \leq 2$ nm) que en aquellas partículas de mayor tamaño. Así como en las regiones de la interface entre el platino y el óxido mixto de SiO_2-ZrO_2 lo cual puede ser atribuido a los efectos electrónicos presentes en este catalizador. Delbecq y Suatet (1955), han reportado que cuando se incrementa el tamaño de la partícula del metal la selectividad hacia al alcohol insaturado también se incrementa, este incremento en selectividad es debido a la baja probabilidad de la activación del doble enlace C=C en comparación con la probabilidad de la activación del grupo C=O.

La explicación para este cambio en selectividad está relacionada con el modo de adsorción de la molécula, el cual depende fuertemente de la estructura de la superficie del metal. Delbecq y Suatet (1955), propusieron un cambio en la actividad cuando un aldehído α,β insaturado es adsorbido en el plano (100) del platino. Esto se debió a que la adsorción de la molécula se realizó a través del doble enlace C=C, con lo cual este es el enlace que resultó hidrogenado, en cambio cuando la molécula fue adsorbida en el plano (111) mediante el enlace C=O se tuvo como consecuencia la obtención del alcohol insaturado.

Las diferencias del tamaño de partícula y por lo tanto la actividad y selectividad pueden ser atribuidas a la influencia que tienen los soportes de SiO_2 , SiO_2-ZrO_2 y SiO_2-TiO_2 en el catalizador y que tal efecto puede ser uno de los más importantes.

Las partículas de tamaño grande (mayores a 2-3 nm) favorecieron la selectividad hacia el grupo C=C. Mientras, en partículas más pequeñas se favoreció la hidrogenación de C=O. En aquellos catalizadores donde el tamaño

de partícula es menor a 2 nm (como es el caso del catalizador de platino al 1% soportado en el óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia) es posible que se genere la interacción metal-soporte y por lo tanto grandes diferencias en la densidad electrónica pueden presentarse en el soporte oxigenado, sobre todo para aquellas reacciones que toman lugar predominantemente sobre el metal, sin embargo es muy común que la reacción no ocurra exclusivamente sobre el metal, con lo cual se tendría un catalizador bifuncional en donde sitios del soporte como sitios del metal toman parte en el proceso catalítico o bien que la reacción ocurra en la interface metal-soporte. Para evidenciar estos efectos se realizó a manera de comparación la hidrogenación de citral con un catalizador de platino soportado en un sólido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una composición de 90% en peso de sílice y 10% en peso de circonia, solo que obtenido de manera mecánica, es decir; este sólido no es un óxido mixto sino es la combinación mecánica de dos óxidos puros ajustada a la composición deseada, obteniendo una baja actividad catalítica (alrededor del 50% de conversión) y resultados en selectividad como los ya presentados para el caso del catalizador de platino soportado en la sílice pura. En general, para los catalizadores de platino soportados en óxidos obtenidos de manera mecánica se obtuvieron actividades y selectividades muy por debajo de las obtenidas para los óxidos mixtos sinterizados por el método sol-gel. Por lo que se puede concluir que es necesario obtener materiales en donde exista la real incorporación de la circonia en la red tridimensional de sílice.

Los efectos estéricos, se puede considerar que no fueron determinantes en la hidrogenación de citral ya que como lo reportaron Gallezot y Besson (2003), el principal factor estérico para aldehídos insaturados es la presencia de anillos aromáticos y en este caso citral no posee ninguno.

CONCLUSIONES

Las propiedades físico-químicas de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ que se utilizaron como soportes catalíticos en la reacción de hidrogenación selectiva de citral incrementaron la conversión y selectividad en comparación con los óxidos puros SiO_2 , ya sea comercial o sintetizada por el método sol-gel, o aquellos que fueron obtenidos mecánicamente.

Con los catalizadores de 1% de Pt soportados en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, se ha obteniendo una mayor selectividad hacia citronelal y la producción de citronelol lo cual indica que el catalizador realiza un papel determinante en la reducción de la energía de enlace del grupo carbonilo (R-C=O) debido a la adsorción selectiva.

Con los catalizadores de 1% de Pt soportados en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, el producto mayoritario es el citronelal, con una conversión de citral a citronelal del 100%, produciéndose también citronelol y una muy baja producción del 3,7 dimetil-octanol, con lo cual se establece que al igual que con el catalizador de platino soportado en el óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ que la interacción metal-soporte es determinante en la obtención de citronelol.

Los resultados obtenidos en la hidrogenación selectiva de citral también pueden ser atribuidos a la estructura de los catalizadores de platino soportados en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sobre todo en las diferencias encontradas en aquellos catalizadores con alto contenido del segundo catión en la matriz de sílice, en donde se pierden las propiedades mesoporosas de los catalizadores, esto concuerda con lo reportado por Blackmond et al. (1991) concluyendo que la selectividad para el alcohol insaturado en la hidrogenación de aldehídos α,β insaturados era dependiente de la estructura del soporte del catalizador.

Como parámetro adicional a la estructura del catalizador de platino soportado en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, se puede establecer que la diferencia en selectividad puede ser explicada si se correlaciona el tipo y número de heteroligandos (M-O-Si ; M=Zr, Ti) del soporte catalítico y su interacción con el platino. Se propone la

existencia de de una interacción significativa entre el grupo carbonilo (C=O) y la superficie catalítica, lo cual puede ser atribuido a sitios en la interface del metal y del soporte catalítico.

REFERENCIAS

1. Apesteguía, C.R.; Trasarti, A.F.; Marchi, A.J. (2007); *Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral*. J. of Catal.: 247, 155-165.
2. Arai, M.; Liu, R.; Yu, Y.; Yoshida, K.; Li, G.; Jiang, H.; Zhang, M.; Zhao, F.; Fujita, S. (2010); *Physically and chemically mixed TiO₂-supported Pd and Au catalysts: unexpected synergistic effects on selective hydrogenation of citral in supercritical CO₂*. J. Catal.: 269, 191-200.
3. Arcoya, A.; Álvarez-Rodríguez, A.; Cerro-Alarcón, M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. (2008); *Effect of nickel precursor and the copper addition on the surface properties of Ni/KL-supported catalysts for selective hydrogenation of citral*. Appl. Catal. A: Gen.: 348, 241-250.
4. Bachiller, B.B.; Guerrero, R.A.; Rodríguez, R. (2000); *Role of the residual chlorides in platinum and ruthenium catalysts for the hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes*. Appl. Catal. A: Gen.: 192, 289-297.
5. Barel, A.O.; Paye, M.; Maibach H.I. (2009); *Handbook of Cosmetic Science and Technology*. Third Ed. Informa Healthcare. USA.: 519, 526, 557, 565, 568.
6. Blackmond, D.G.; Oukaci, R.; Blanc, B.; Gallezot, P. (1991); *Geometric and electronic effects in the selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes over zeolite-supported metals*. J. Catal.: 131, 401-411.
7. Borek, G.K.; Savchenko, V.I. (1981); *Surface phases and their role in adsorption and catalysis on metals*. Stud. Surf. Sci. Catal.: 7, 655-668.
8. Boudart, M. (1974); *The kinetics and mechanism of spillover*. J. Catal.: 32, 304-314.
9. Boudart M. (1985); *Heterogeneous catalysis by metals*. J. of Molec. Catal.: 30, 27-38.
10. Burch, R.; Flambard, A.R. (1982); *Strong Metal-Support interactions in Nickel/Titania Catalysts: The importance of interfacial phenomena*. J. Catal.: 78, 389-405.
11. Coloma, F.; Sepúlveda, A.; Romero, J.N.; Rodríguez, F. (1998); *Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over platinum supported on oxidized carbon black*. Carbon.: 36, 1011-1019.
12. Dalmaschio, C.J.; Mastelaro, V.R.; Nascente, P.; Bettini, J. (2010); *Oxide surface modification: Synthesis and characterization of zirconia-coated alumina*. J. of Colloid and Interface Science: 343, 256-262.
13. Delbecq, F.; Suatet, P. (1995); *Competitive C=C and C=O adsorption of α , β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: a theoretical approach*. J. Catal.: 152, 217-236.
14. Especel, C.; Ekou, T.; Vicente, A.; Lafaye, G.; Marecot, P. (2006); *Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on TiO₂ for citral hydrogenation II. Catalytic properties*. Appl. Catal. A: Gen.: 314, 73-80.
15. Gallezot, P.; Besson, M. (2003); *Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions*. Catal. Today.: 81, 547-559.
16. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. (1991); *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London.

17. Koningsberger, D.C.; Ramaker, D.E.; Graaf, J.; Veen, V. (2001); *Nature of the metal-support interaction in supported Pt catalysts: Shift in Pt valence orbital energy and charge*. J. Catal.: 203, 7-17.
18. Lafaye, G.; Ekou, T.; Micheaud-Especel, C.; Montassier, C.; Marecot, P. (2004); *Citral hydrogenation over alumina supported Rh-Ge catalysts*. Appl. Catal. A: Gen.: 257, 107-117.
19. Lafaye, G.; Ekou, T.; Vicente, A.; Especel, C.; Marecot P. (2006); *Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on TiO₂ for citral hydrogenation I. Preparation and characterization of the catalysts*. Appl. Catal. A: Gen.: 314, 64-72.
20. Mäki-Arvela, P.; Lindbland, M.; Dermikan, K.; Kumar, N.; Tiannen, L.P.; Sjöholm, R.; Ollonqvist, T.; Vayrynen, J.; Murzin, D. Yu.; Salmi, T. (2003); *Liquid-phase hydrogenation of citral for production of citronellol: catalyst selection*. Appl. Catal. A: Gen.: 241, 271-288.
21. Murzin, Yu D.; Aumo, J.; Lilja, J.; Mäki-Arvela, P.; Sundell, M.; Vainio, H.; Salmi, T.; (2002); *Hydrogenation of citral over a polymer fibre catalyst*. Catal. Lett.: 84 (3-4), 219-224.
22. Murzin, Yu D.; Aumo, J.; Warna, J.; Salmi, T. (2006); *Interaction of kinetics and internal diffusion in complex catalytic three-phase reactions: Activity and selectivity in citral hydrogenation*. Chem. Eng. Sci.: 61, 814-822.
23. Ríos, L.A.; Restrepo, G.M.; Valencia, S.H.; Franco, C.A.; Erreverri, Z.D. (2006); *La hidrogenación selectiva de aceites naturales a través de catalizadores heterogéneos*. Scientia et Technica: 31, 221-226.
24. Robertson, A.J.B. (1975); *The early history of catalysis*. Platinum Metals Rev.: 19(2), 64-69.
25. Rodríguez, R.G.; Reyes, J.A.; Montoya J.; Viveros T. (2009); *Synthesis and characterization of mesoporous materials: Silica-zirconia and silica-titania*. Cat. Today.: 148, 12-18.
26. Scelza, O.A.; Vilella, I.M.J.; Miguel, S.R. (2005a); *Hydrogenation of citral on Pt and PtSn supported on activated carbon felts (ACF)*. Latin Am. Appl. Res.: 35, 51-57.
27. Scelza, O.A.; Vilella, I.M.J.; Miguel S.R.; Salinas-Martínez, C.; Linares-Solano, A. (2005b); *Catalytic performance in citral hydrogenation and characterization of PtSn catalysts supported on activated carbon felt and powder*. Appl. Catal. A: Gen.: 281, 247-258.
28. Tsai, M.C.; Muetterties, E.L. (1982). *Platinum metal surface chemistry of benzene and toluene*. J. Am. Chem. Soc.: 104, 2534-2539.
29. Vannice, M.A.; Singh, U.K. (2000); *Liquid-phase hydrogenation of citral over Pt/SiO₂ catalysts I: Temperature effects on activity and selectivity*. J. Catal.: 191, 165-180.
30. Vannice, M.A.; Singh, U.K. (2001); *Liquid-phase citral hydrogenation over SiO₂-Supported group VIII metals*. J. Catal.: 199, 73-84.
31. Yilmaz, S.; Ucar, S.; Artok, L.; Gulec, H. (2005); *The kinetics of citral hydrogenation over Pd supported on clinoptilolite rich natural zeolite*. Appl. Catal. A: Gen.: 287, 261-266.
32. Yilmaz, S.; Aykac, H. (2008); *Hydrogenation of Citral over Ni and Ni-Sn Catalysts*. Turk J. Chem.: 32, 623-636.
33. Zhao, F.; Liu, R.; Fujita, S.; Arai, M. (2007); *Selective hydrogenation of citral with transition metal complexes in supercritical carbon dioxide*. Appl. Catal. A: Gen.: 316, 127-133.

