

HIDROGENACIÓN DE CITRONELAL SOBRE CATALIZADORES DE Ir/TiO₂/SiO₂

HYDROGENATION OF CITRONELLAL OVER Ir/TiO₂/SiO₂ CATALYSTS

HIDROGENAÇÃO DE CITRONELAL EM CATALISADORES Ir/TiO₂/SiO₂

Hugo A. Rojas¹, Gloria del Carmen Borda¹, Patricio Reyes², José J. Martínez^{1,3},
Jesús S. Valencia³, José L. García-Fierro⁴

Recibido: 16/03/07 – Aceptado: 23/08/07

RESUMEN

En este trabajo se estudió la hidrogenación selectiva de citronelal sobre sistemas de Ir/TiO₂, Ir/SiO₂, e Ir soportado en óxidos mixtos (Ir/TiO₂-SiO₂) reducidos a 473 y 773 K. Se analizó el efecto de la adición de TiO₂ al soporte y de las temperaturas de reducción de los catalizadores para evaluar el posible efecto de especies TiO_x parcialmente reducidas, sobre la actividad y selectividad de la reacción. Los sólidos resultantes se caracterizaron por quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente, adsorción de nitrógeno a 77 K, DRX, TEM y XPS. Los resultados indican que los catalizadores reducidos a alta temperatura (HT: 773 K) favorecen la producción del alcohol insaturado debido al efecto de interacción fuerte metal-soporte conocido como SMSI. Los catalizadores reducidos a baja temperatura (LT: 473 K) llevan a la ciclización del anillo produciendo isopule-

gol. Estos catalizadores mostraron una alta actividad y una menor selectividad hacia el alcohol insaturado.

Palabras clave: hidrogenación de citronelal, TiO₂/SiO₂, catalizadores de Ir, interacción fuerte metal-soporte.

ABSTRACT

Catalytic hydrogenation of citronellal over Ir/TiO₂, Ir/SiO₂, and Ir supported on mixed oxides (Ir/TiO₂/SiO₂) reduced at 473 y 773 K was studied. The effects of the partially reducible support species, the reduction temperatures (473 K or 773 K) and the successive TiO₂ addition were analyzed. The catalysts were characterized by H₂ chemisorption at room temperature, N₂ adsorption at 77 K, XRD, TEM and XPS. The results showed that the high temperature reduction treatment

1 Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Av. Norte, Tunja, Colombia. hrojas_sarmiento@hotmail.com

2 Facultad de Química, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

3 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia.

4 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Catoblanco, 28049, Madrid, España.

(HT: 773 K) favored the production of the unsaturated alcohol, which can be explained in terms of the so-called strong metal-support interaction (SMSI) effect. Catalysts reduced at low temperature (LT: 473 K) mainly led to a cyclization reaction producing isopulegol. These catalysts showed high activity but low selectivity to the unsaturated alcohol.

Key words: citronellal hydrogenation, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ support, Ir catalysts, strong metal support interaction (SMSI).

RESUMO

Nesse trabalho, foi estudada a hidrogenação seletiva do citronelal em catalisadores Ir/ TiO_2 , Ir/ SiO_2 e Ir suportado em óxidos mistos (Ir/ TiO_2 - SiO_2) reduzidos a 473 e 773 K. Foi analisado o efeito da adição da TiO_2 no suporte e das temperaturas de redução dos catalisadores para avaliar o possível efeito das espécies TiO_x parcialmente reduzidas, sobre a atividade e seletividade da reação. Os sólidos resultantes foram caracterizados por quimisorção de hidrogênio a temperatura ambiente, adsorção de nitrogênio a 77 K, DRX, TEM e XPS. Os resultados indicam que os catalisadores reduzidos a alta temperatura (HT: 773 K) favorecem a produção do álcool insaturado pelo efeito da interação forte metal-suporte conhecido como SMSI. Os catalisadores reduzidos a baixa temperatura (LT: 473 K) conduzem para a ciclização do anel produzindo isopulegol. Esses catalisadores mostraram uma alta atividade e uma baixa seletividade para álcool insaturado.

Palavras-chave: hidrogenação de citronelal, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, catalisadores do Ir, interação forte metal-suporte (SMSI).

INTRODUCCIÓN

Los óxidos binarios de Ti-Si son materiales interesantes desde diversos puntos de vista; el coeficiente de expansión térmica de estos óxidos no varía en un amplio rango de temperatura, lo cual los hace candidatos adecuados en catálisis (1); exhiben propiedades ácidas y pueden ser usados como catalizadores ácidos, en especial en reacciones de deshidratación. Su uso se ha extendido a la fotocatalisis y a reacciones de oxidación. Además, el efecto de interacción fuerte metal-soporte (SMSI) que presenta la titania (TiO_2) (2) y la posibilidad de obtener este tipo de soporte con alta área superficial hacen que los óxidos mixtos de Ti-Si muestren un gran potencial (3). Sin embargo, son escasos los trabajos reportados respecto a su uso como soporte, particularmente en reacciones de hidrogenación selectiva (4-6), en especial de moléculas insaturadas con grupos carbonilo. El interés que despierta el uso de este tipo de soportes en estas reacciones es la posibilidad de aumentar la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo con relación a otro tipo de grupos funcionales, debido a la SMSI que logra activar selectivamente el grupo C=O para producir alcoholes insaturados ampliamente usados en la química fina. Uno de los pocos trabajos reportados que pone en evidencia el efecto SMSI en óxidos mixtos de Ti-Si lo realizó P. S. Kumbhar (6) con catalizadores de Ni/ SiO_2 - TiO_2 en reacciones de hidrogenación de acetofenona.

La distribución de titania sobre diferentes óxidos inertes se ha efectuado por varios procedimientos tal como se ha descrito en distintos trabajos (7-13). Los óxidos TiO_2 depositados sobre la superficie de SiO_2 han sido menos investigados; es-

tos se preparan por impregnación (7-11), deposición química de vapor y precipitación. La impregnación requiere el anclaje de un precursor altamente reactivo (alcóxido metálico) en los grupos hidroxilos de la superficie de la sílice. Las condiciones de síntesis determinan la homogeneidad de la dispersión de la titania sobre la sílice. Sin embargo, es común encontrar dos tipos de especies de Ti sobre la sílice: 1. especies de TiO_x altamente dispersas en la superficie de la sílice por medio de enlaces Ti-O-Si y 2. cristalitas de TiO_2 (9, 13). Se considera que a bajas concentraciones de TiO_2 los iones Ti pueden considerarse como especies aisladas e inmovilizadas en la matriz de la sílice. La porosidad, tamaño y morfología de los poros de la sílice pueden influir sobre el máximo recubrimiento alcanzado por el precursor (11); de igual forma una alta concentración de hidroxilos y bajas temperaturas son condiciones ideales para lograr la cobertura de monocapa en óxidos soportados de SiO_2/TiO_2 . Esto ha sido verificado por medidas espectroscópicas de UV-Vis en reflectancia difusa (DRS) y espectroscopía Raman mediante el consumo de silanoles (Si-OH) durante la deposición de óxido del titanio en el soporte de sílice (14). Srinivasan et ál. (11) encontraron que en sílice no porosa (Stoeber sílica) se lograba una máxima dispersión de TiO_2 (3,0 Ti/nm² de sílice). Sin embargo, Gao et ál. (14) demostraron que la dispersión puede llegar hasta 4,0 Ti/nm² al controlar adecuadamente las variables de preparación. El tiempo de reacción, tamaño, reactividad del precursor y ausencia de agua fisisorbida se cuentan como las principales variables en la preparación de óxidos soportados de Ti-Si (3). Estas variables determinan si la unión

química de los grupos hidroxilos superficiales con precursores de Ti es monofuncional (una molécula de precursor por grupo OH), bifuncional (una molécula de precursor por dos grupos OH) o en algunos casos trifuncional. El tiempo de reacción es un parámetro experimental importante ya que su magnitud se relaciona con el grado de enlace entre el precursor y los grupos hidroxilo, especialmente aquellos menos reactivos. El efecto estérico de los grupos alquílicos de los precursores de titania impide que reaccionen grupos hidroxilos poco accesibles. Por otra parte, la ausencia de agua fisisorbida en la superficie de la sílice asegura que los grupos silanoles estén disponibles en la reacción y así se evita la hidrólisis del precursor de Ti, que al formar agregados de TiO_2 cristalino pueden perderse en la remoción del solvente o en una etapa posterior.

En este trabajo se estudia la hidrogenación de citronelal sobre catalizadores de Ir/ TiO_2 , Ir/ SiO_2 e Ir soportado en óxidos mixtos (Ir/ TiO_2/SiO_2), para la obtención de citronelol, un intermediario valioso en la producción de fragancias y feromonas (15). Los catalizadores se redujeron a 473 y 773 K con el fin de analizar el efecto del soporte parcialmente reducido y así lograr la activación del grupo carbonilo del citronelal para obtener selectivamente el alcohol insaturado.

Ciertos catalizadores convencionales a partir de Fe, Ni, Pd ocasionan la formación de productos saturados, debido a que las moléculas orgánicas interaccionan fácilmente con la superficie de los metales. Esto podría explicarse desde el punto de vista de la termodinámica, ya que es más favorable la hidrogenación del doble

enlace C=C (590 kJ mol⁻¹) que el enlace C=O (728 kJ mol⁻¹). Sin embargo, en la hidrogenación selectiva hacia el grupo carbonilo los catalizadores convencionales no son los más adecuados. Gallezot et ál. (16) afirman que los metales del grupo VIII con mayor ancho de banda *d* serán más selectivos hacia el enlace C=O, siendo el orden de selectividad $S_{C=O}$ Os > Ir > Pt > Ru > Rh. Catalizadores de Ir han demostrado una alta selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados (17-20), pero no se ha reportado su uso en la hidrogenación de citronelal.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Ir soportados sobre SiO₂ (Grace Davidson S_{BET} = 280 m²g⁻¹), TiO₂ (BASF D-11-11 S_{BET} = 39 m²g⁻¹) y óxidos mixtos de TiO₂/SiO₂.

Los óxidos mixtos se obtuvieron previamente por anclado de isopropóxido de titanio (Aldrich 98%) sobre sílice (10). Para ello, una solución de isopropóxido de titanio en tolueno (Aldrich 99%) se adicionó en proporción de 1 mmol por gramo de sílice previamente secada al vacío a 423 K. La mezcla resultante se mantuvo durante 16 h bajo agitación vigorosa, en reflujo y atmósfera inerte (nitrógeno); posteriormente se filtró con lavados sucesivos de tolueno y éter etílico. El sólido resultante (G1) se secó al vacío durante 5 h a 423K. Una parte del material obtenido se impregnó con una solución de H₂IrCl₆ para obtener el catalizador Ir/G1. Otra parte del óxido mixto SiO₂/TiO₂ (G1) se enriqueció con TiO₂, siguiendo el procedimiento de reflujo, secado y calcinación para obtener el soporte G2. De igual forma se obtuvieron los soportes G3 y G4. En la Tabla 1 se indica el contenido teórico de TiO₂ para cada uno de los soportes obtenidos.

Tabla 1. Resultados de contenido másico teórico de TiO₂ y superficie específica obtenida a partir de valores de fisisorción de N₂ a 77 K.

Catalizador	Contenido de TiO ₂ (%)	S_{BET} , m ² g ⁻¹
Ir/SiO ₂ LT	0	290
Ir/SiO ₂ HT	0	290
Ir/G1 LT	7,3	283
Ir/G1 HT	7,3	280
Ir/G2 LT	13,6	273
Ir/G2 HT	13,6	273
Ir/G3 LT	19,2	271
Ir/G3 HT	19,2	261
Ir/G4 LT	24,0	254
Ir/G4 HT	24,0	253
Ir/TiO ₂ LT	99,0	39,0
Ir/TiO ₂ HT	99,0	39,0

El componente metálico se depositó por impregnación del soporte (sílice, titanía u óxido mixto) a partir de una solución acuosa de H_2IrCl_6 en cantidad adecuada para generar un 1% en peso de iridio. Los sólidos se redujeron durante dos horas en H_2 a 473 K (LTR: baja temperatura de reducción) y 773 K (HTR: alta temperatura de reducción) previo a su caracterización o empleo catalítico (17-21).

Caracterización y evaluación catalítica

El área superficial (S_{BET}) se determinó a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010. El análisis TEM se realizó en un microscopio Jeol modelo JEM-1200 EXII. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku usando un filtro de Ni y la radiación $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ con $\lambda = 1,504 \text{ \AA}$.

Se evaluó la capacidad de la monocapa de hidrógeno quimisorbido en el metal, C_{H_2} (moléculas de hidrógeno por gramo de catalizador) 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 Ir; la superficie metálica y la dispersión se evaluaron según fórmulas establecidas (22). El valor de dispersión permite conocer los números de sitios activos del catalizador y, por tanto, expresar los valores de actividad catalítica en TOF (*Turnover Frequency*) o moléculas transformadas por sitio activo por segundo.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor tipo STR operado a 0,62 MPa de H_2 y 363 K. La reacción se man-

tuvo en una agitación constante de 1000 rpm y tamaños de partículas menores de $100 \mu\text{m}$, lo que permite asegurar que no existen limitaciones de transferencia de masa. El análisis de reactivos y productos se efectuó por cromatografía de gases utilizando un equipo de GC Varian 3400 y una columna HP-Wax ($30 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 1,0 \mu\text{m}$) 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 $1,0 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

Para evaluar los datos catalíticos la conversión se definió como el número de moles de citral transformado respecto del número de moles de citral alimentado por 100, y la selectividad se definió como la cantidad molar de producto de interés formado respecto de la cantidad total de moles de productos por 100. De igual manera se evaluó la actividad inicial y TOF calculado considerando una isoconversión al 10%. La actividad se expresó como las μmoles de citronelal convertidas por segundo y gramo de catalizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se presentan los resultados de área superficial y % teórico de TiO_2 para cada uno de los sólidos estudiados. Se observa que los catalizadores de Ir/TiO_2 (LT y HT) tienen baja área superficial en comparación con el catalizador Ir/SiO_2 (LT y HT) debido a que la sílice es un soporte que posee mayor porosidad que la titanía. En los óxidos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ usados como soportes un incremento en la cantidad de titanía provoca una disminución de la superficie del sólido; esta si-

tuación corresponde a un recubrimiento progresivo de la sílica por parte del óxido de titanio (7). Aunque aparentemente la presencia de pequeñas cantidades de TiO_2 en SiO_2 no altera drásticamente el área superficial de la sílice, este efecto se observa sólo a elevados contenidos de Ti. Una disminución similar en el área superficial de óxidos soportados de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ha sido reportada por Kumbhar et ál. (6) y Castillo et ál. (7, 8), quienes explican este fenómeno como el resultado de una obstrucción de poros, debido a la sinterización de TiO_2 a altas temperaturas de calcinación (1088 K); sin embargo, en el presente estudio se aplican temperaturas de calcinación (673 K) y de reducción (773 K) menores, por lo que este efecto puede no estar presente.

En la Tabla 2 se muestra la relación H/Ir, las superficies metálicas por gramo de metal y el tamaño de cristal metálico estimado por TEM. La relación H/Ir se

determinó por medidas de quimisorción de H_2 ; estos resultados indican que la razón H/Ir es relativamente baja para los catalizadores soportados en SiO_2 y TiO_2 y considerablemente superior en el caso de soportar el iridio en óxidos mixtos, lo cual sugiere la creación de otros sitios de anclaje del precursor metálico. Se puede observar que una alta relación H/Ir presenta consecuentemente una gran superficie metálica por masa de metal. En la serie Ir/G HT se observa que a medida que aumenta el enriquecimiento por TiO_2 la variación en la razón H/Ir, comparada con la serie Ir/G LT, disminuye drásticamente; esta misma relación es muy marcada para el catalizador Ir/G4 HT; esto se explica en virtud del cubrimiento de las partículas de Ir por especies TiO_x generadas por el conocido efecto SMSI (17-20), lo cual está de acuerdo con las observaciones de Hoffmann et ál. (10) en catalizadores de $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, quienes encon-

Tabla 2. Relación H/Ir, Superficie metálica/g Ir y tamaño de cristal (d) calculado por medidas de TEM para catalizadores de Ir/SiO_2 , Ir/TiO_2 e Ir/G .

Catalizador	H/Ir _{Quim}	S _{met} m ² g ⁻¹ Ir	d _{TEM} (nm)
Ir/SiO ₂ LT	0,020	48,0	3,1
Ir/SiO ₂ HT	0,186	44,6	3,2
Ir/G1 LT	0,390	93,6	1,2
Ir/G1 HT	0,026	6,24	1,3
Ir/G2 LT	0,250	60,0	1,4
Ir/G2 HT	0,043	10,3	1,4
Ir/G3 LT	0,260	62,4	1,3
Ir/G3 HT	0,086	20,6	1,3
Ir/G4 LT	0,370	88,8	1,3
Ir/G4 HT	0,017	4,08	1,3
Ir/TiO ₂ LT	0,090	21,6	4,0
Ir/TiO ₂ HT	0,030	7,20	4,0

traron, con el uso de DRIFTS, un fuerte efecto SMSI al cuarto ciclo de impregnación de TiO_2 , es decir, a contenidos elevados de TiO_2 .

La disminución observada en la razón H/Ir no puede atribuirse a un efecto de la dispersión, pues prácticamente no hay cambios en el tamaño de cristal de Ir al comparar catalizadores reducidos a baja o alta temperatura, como lo demuestran los resultados de TEM. Sin embargo, los tamaños de cristal metálico calculados a partir de los resultados de quimisorción para la serie HT son sustancialmente mayores que los observados por TEM; este comportamiento se explica por la presencia del efecto SMSI mencionado (17-20), por lo que estos valores no tienen mayor sentido y usualmente no son reportados para catalizadores en estado SMSI; por lo tanto, en este trabajo solo se presentan los tamaños de partícula metálica obtenidos por TEM.

Las especies de iridio tienden a permanecer más dispersas en los soportes mix-

tos, especialmente en aquellos con mayor contenido de titanía (Figura 1); se han encontrado resultados similares para catalizadores de $\text{Co/TiO}_2/\text{SiO}_2$ (5). La distribución de tamaño obtenida para los catalizadores Ir/G es muy estrecha y el diámetro promedio de partícula se encontró cercano a 1,3 nm para la mayoría de este tipo de catalizadores. Para catalizadores soportados en SiO_2 o TiO_2 las partículas de iridio tienden a aglomerarse con una distribución de partícula más ancha, especialmente en TiO_2 ; incluso se detectan partículas metálicas de alrededor de 10 nm en este soporte. Los resultados obtenidos para sílice indican que una elevada área superficial podría resultar en una mejor distribución, pero no garantizar una buena dispersión.

En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores estudiados. El catalizador Ir/ SiO_2 presenta sólo una señal en $2\theta \approx 40^\circ$, que posiblemente corresponde a la presencia de cristallitos de Ir; esta señal tam-

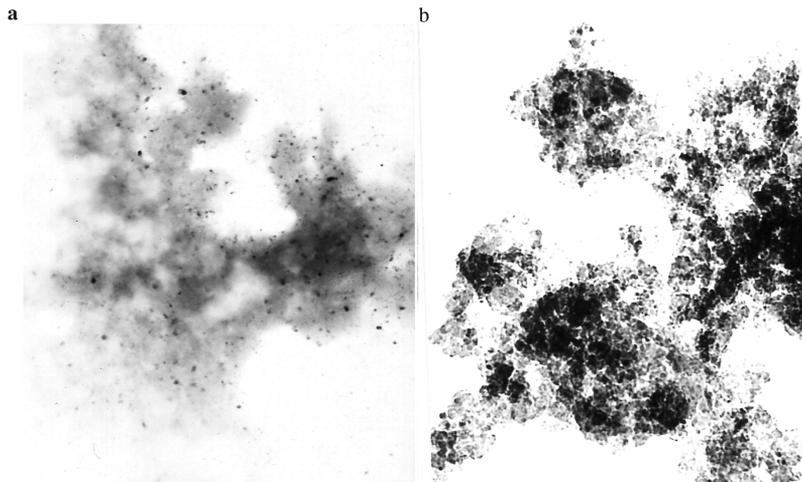


Figura 1. Micrografías de TEM en campo claro de los catalizadores Ir/G3 LT y Ir/G3 HT.

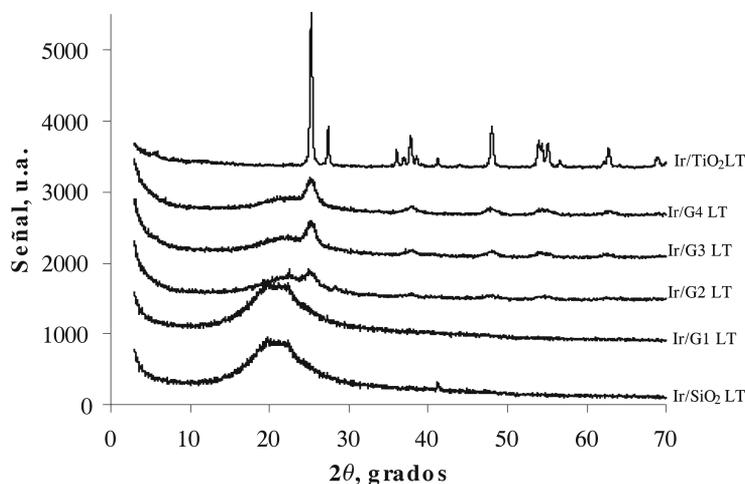


Figura 2. Difractograma de los catalizadores estudiados de la serie LT.

bién aparece en el catalizador Ir/TiO₂, que son los únicos catalizadores cuyo tamaño de cristal es algo más elevado y detectable por esta técnica, aunque se sabe que, por difracción de rayos X, concentraciones del orden del 1% son el límite de detección (22). El difractograma obtenido para el catalizador soportado en titania indica picos característicos de anatasa. En el caso de los catalizadores soportados en óxidos mixtos TiO₂/SiO₂, para el de menor contenido de TiO₂, el difractograma corresponde al de un sólido amorfo, lo que indica que el TiO₂ se encuentra altamente distribuido sobre el soporte. Puede observarse que la intensidad de los picos característicos para ambos soportes cambia con base en las relaciones de titania y sílice. Al aumentar el contenido de TiO₂ progresivamente, se detectan reflexiones típicas de la titania en su fase anatasa, y se muestran bandas anchas que caracterizan a especies de pequeño tamaño de cristal; las señas

les crecen en intensidad y se hacen un poco más agudas a mayores contenidos de TiO₂, lo que sugiere un incremento en el tamaño de los cristales.

El ambiente químico, la coordinación y la dispersión relativa del iridio sobre la superficie del óxido soportado SiO₂/TiO₂, como del titanio sobre la superficie de la sílice, se evaluaron por XPS. La Tabla 3 resume las energías de enlace de Si 2p, Ti 2p_{3/2}, Ir 4f_{7/2} para los catalizadores estudiados. Los valores de energía de enlace para

Tabla 3. Energías de enlace (eV) de catalizadores de iridio soportados Ir/G.

Catalizador	Si 2p	Ti 2p _{3/2}	Ir 4f _{7/2}
Ir/SiO ₂	103,4	--	60,2
Ir/G1 HT	103,4	458,5	60,3
Ir/G2 HT	103,4	458,5	60,3
Ir/G3 HT	103,4	458,5	60,3
Ir/G4 HT	103,4	458,5	60,4
Ir/TiO ₂ HT	--	458,5	60,6

Si 2p y Ti 2p_{3/2} fueron de 103,4 y 458,5 eV, respectivamente. Con respecto al pico de Ir 4f_{7/2} se obtuvo un valor de 60,2 eV que corresponde a especies reducidas del metal (18). Luego de la adición de Ti sobre la sílice se detecta un ligero incremento en la energía de enlace, hecho que sugiere la presencia de una fracción de especies de Ir^{δ+} generadas por la transferencia electrónica entre el titanio parcialmente reducido y las partículas de iridio (16-18).

La energía de enlace para el pico de Ti 2p_{3/2} (458,5 eV) obtenido para estos catalizadores se asigna a iones Ti⁴⁺ en una coordinación octaédrica como en la fase anatasa, según los resultados reportados por Mariscal et ál. (23), quienes han determinado que la energía principal de enlace del pico de Ti 2p_{3/2} puede descomponerse en dos contribuciones: una cercana a 458,5 eV, asignada al ión Ti⁴⁺ en coordinación octaédrica, similar a la fase anatasa del TiO₂, y otra cercana a 460,0 eV, asociada al ión Ti⁴⁺ en coordinación tetraédrica dentro de la estructura de la sílice. A medida que la carga de titania aumenta, la energía de enlace del pico de Ti 2p_{3/2} permanece constante, infiriendo que la titania no se deposita en forma de una monocapa superficial, sino que está formada de aglomerados (*clusters*) de anatasa

que surgen en los procesos de calcinación y/o de reducción.

La Tabla 4, resume las relaciones atómicas másicas teóricas y superficiales obtenidas por XPS de Ti/Si e Ir/(Ti+Si). Puede observarse que la relación másica teórica ((Ti/Si)at)_b es mucho más alta que la relación Ti/Si superficial (Ti/Si)at)_s. Esto sugiere que, aunque la superficie de estos sólidos es mayor, puede ocurrir una segregación parcial de cristales de TiO₂, posiblemente en forma de agregados (*clusters*) como aparece confirmado en la literatura (7). Con respecto a la relación de Ir/(Ti+Si), no hay una diferencia significativa debido a que el tamaño de partícula metálica y el área superficial son similares, con una fuerte caída en el área a un elevado contenido de Ti. Los aglomerados de TiO₂ contribuyen a la obstrucción de poros, con una consecuente disminución del área superficial, como se indica en los resultados de S_{BET} (Tabla 1). Al observar el espectro XPS (Figura 3), para los catalizadores de Ir/G HT, el pico de Ti 3p aparece entre las señales de Ir 4f_{7/2} e Ir 4f_{5/2}; es interesante observar la contribución de esta banda respecto a los componentes de Ir; la situación indica una posible migración de especies TiO_x sobre la superficie de la sílice, fenómeno que se

Tabla 4. Relaciones atómicas Ti/Si e Ir/Ti+Si, másico y superficial, de los catalizadores Ir/G HT.

Catalizador	Relación atómica másica teórica		Relación atómica superficial XPS	
	((Ti/Si)at) _b	(Ir/Ti+Si) _b	((Ti/Si)at) _s	(Ir/Ti+Si) _s
Ir/G1	0,104	0,0054	0,021	0,0026
Ir/G2	0,136	0,0042	0,050	0,0023
Ir/G3	0,206	0,0043	0,070	0,0028
Ir/G4	0,270	0,0043	0,104	0,0045

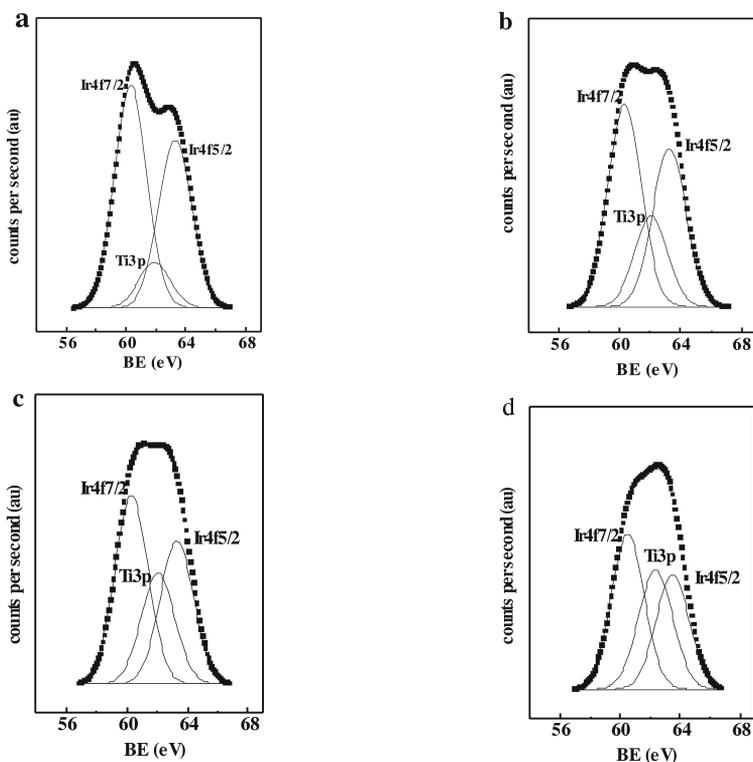


Figura 3. Espectros XPS de catalizadores Ir/TiO₂/SiO₂ para el nivel Ir 4f: a. Ir/G1 HT; b. Ir/G2 HT; c. Ir/G3 HT; d. Ir/G4 HT.

acentúa con el incremento de la carga de TiO₂.

Actividad catalítica

La evolución de la conversión total de citronelal con el tiempo de reacción para las series estudiadas se muestra en las Figuras 4a y 4b. En general, se puede observar una alta conversión en los catalizadores estudiados para ambas series. La velocidad es mayor durante la primera hora de reacción y luego se destaca una disminución en la pendiente. Los catalizadores de Ir/TiO₂ e Ir/SiO₂ reducidos a baja temperatura (LT) presentan baja ac-

tividad; el catalizador Ir/TiO₂ LT es el menos activo, esto se atribuye a su menor cantidad de centros activos (mayor tamaño de cristal metálico). Para la serie de catalizadores Ir/G LT se presenta un incremento en la actividad a medida que se aumenta el contenido de TiO₂, hasta llegar a un máximo en el catalizador Ir/G2 LT, que se explica por la generación de sitios diferentes de anclaje del precursor que conducen a un aumento de la dispersión, situación que se traduce en una disminución del tamaño de cristal. A contenidos superiores de TiO₂ se produce un cubrimiento mayor de los cristales, lo que provoca una disminución de la capa-

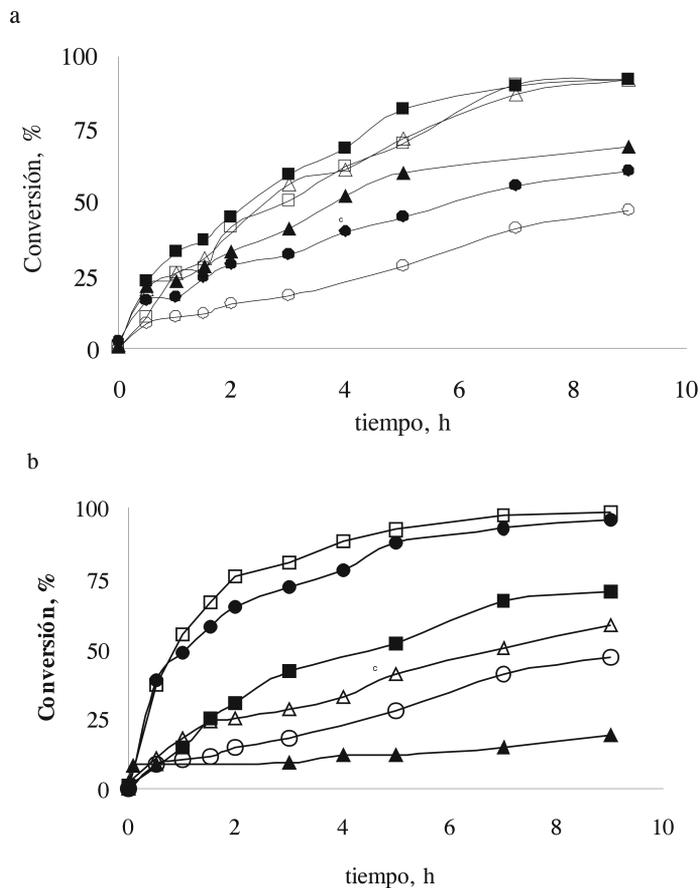


Figura 4. Evolución de la conversión de citronelal a 363 K y 0,62 Mpa de H₂ con respecto al tiempo de reacción. Catalizadores de: a. LT b. Ht; (●) Ir/SiO₂; (○) Ir/TiO₂; (△) Ir/G1; (■) Ir/G₂; (△) Ir/G3; (■) Ir/G4. A. LT b. HT.

acidad hidrogenante de los catalizadores, tal como se muestra en la Figura 4a para catalizadores Ir/G3 LT e Ir/G4.

Para los catalizadores a alta temperatura el sólido de mayor actividad es Ir/TiO₂, lo cual puede explicarse como una consecuencia del efecto SMSI que experimenta el TiO₂, el cual no está presente en su contraparte LT (17-20). Los catalizadores soportados en óxidos mixtos HT presentan un comportamiento similar respecto de su actividad, como puede verse

en la Figura 4b. Sin embargo, el catalizador Ir/G4 con mayor contenido de TiO₂ presenta un incremento considerable en su actividad. La causa de este comportamiento reside en el mayor enriquecimiento de TiO₂, con lo cual se logra un mayor efecto SMSI; esta observación concuerda con los hallazgos descritos por Hoffman et ál. (15).

En la Tabla 5 se comparan los niveles de conversión a las 3 h de reacción, actividad inicial y actividad por sitio (TOF) a

Tabla 5. Conversión a tres horas de reacción, actividad inicial, TOF a un 10% de conversión, para la hidrogenación de citronelal a 363 K y 0,62 MPa de H₂ sobre catalizadores de Ir soportado.

Catalizador	Conversión (%)	Actividad inicial ($\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$)	TOF (s^{-1})
Ir/SiO ₂ LT	33	0,35	0,04
Ir/SiO ₂ HT	71	6,25	0,60
Ir/G1 LT	38	6,65	0,33
Ir/G1 HT	44	6,65	4,94
Ir/G2 LT	54	7,49	0,58
Ir/G2 HT	60	8,33	3,74
Ir/G3 LT	5	10,0	0,74
Ir/G3 HT	39	8,65	1,49
Ir/G4 LT	50	3,75	0,20
Ir/G4 HT	81	10,42	11,83
Ir/TiO ₂ LT	18	0,35	0,07
Ir/TiO ₂ HT	93	6,25	4,02

un 10% de conversión sobre los catalizadores HT y LT. Los valores de actividad inicial y TOF para los catalizadores LT permiten corroborar la tendencia observada en los valores de conversión, es decir, un máximo para Ir/G2 LT por efecto de generación de algunos sitios interfaciales muy activos (efecto SMSI). Para los catalizadores Ir/G3 e Ir/G4 LT se presenta una caída en actividad inicial y TOF debido probablemente a exceso de TiO₂ por cubrimiento de los sitios activos. Por otra parte, para los catalizadores Ir HT no se observan cambios significativos en el valor de actividad inicial y TOF y, comparados con el comportamiento del catalizador Ir/TiO₂ HT con la excepción del sólido Ir/G4 HT, que presenta valores considerablemente superiores. Esto puede interpretarse tomando en consideración que en los sistemas de bajo contenido

de TiO₂ el anclaje de especies TiO_x al soporte es relativamente fuerte y su migración es relativamente difícil. En el catalizador Ir/G4 HT, su contenido de Ti es superior, se forman cristalitas de TiO₂ anatasa, y es más fácil la migración de especies TiO_x sobre los cristalitas de Ir (10), lo que permite generar especies de Ir que son muy eficientes en la polarización del enlace C=O (17-21); de esta forma se genera un catalizador activo y selectivo.

En la Tabla 6 se resume la selectividad observada hacia los productos obtenidos para los catalizadores estudiados. Para la serie HT las sustancias mayoritarias corresponden a productos de hidrogenación del enlace carbonilo y del doble enlace carbono-carbono; es decir, citronelol y 3,7-dimetil octanal, respectivamente. La hidrogenación total de estos productos

Tabla 6. Selectividad hacia los productos de hidrogenación de citronelal a 363 K y 0,62 MPa de H₂ sobre catalizadores Ir/soporte a un nivel de conversión de 10%.

Catalizador	Selectividad (%)			
	Isopulegol	3,7-dimetil octanol	3,7-dimetil octanal	Citronelol
Ir/TiO ₂ LT	64	27	4	2
Ir/TiO ₂ HT	33	4	3	60
Ir/G1 LT	49	7	6	37
Ir/G1 HT	42	5	4	49
Ir/G2 LT	42	12	6	31
Ir/G2 HT	48	5	5	41
Ir/G3 LT	41	6	8	44
Ir/G3 HT	41	5	4	50
Ir/G4 LT	44	10	9	37
Ir/G4 HT	17	8	20	54
Ir/SiO ₂ HT	87	11	0	2
Ir/SiO ₂ LT	33	7	6	54

permite la formación del alcohol saturado, 3,7-dimetil octanol.

El 2-isopropenil-5-metil ciclohexanol (isopulegol) es el resultado de la ciclización del anillo, lo que ocurre principalmente en catalizadores reducidos a baja temperatura. Puede entonces observarse que la selectividad es dependiente del efecto del soporte. En catalizadores donde se presenta un marcado efecto SMSI se favorece la producción del alcohol insaturado, como se observa en catalizadores Ir/TiO₂ HT e Ir/G4 HT, respectivamente (Figura 5), con lo cual la producción de citronelol es dependiente del contenido de Ti en el catalizador. La producción del isopulegol se asocia a la presencia de sitios Brønsted, en la forma establecida por Milone et ál. (15).

CONCLUSIONES

La deposición de TiO₂ sobre sílice logró presentar una alta área superficial que se disminuye gradualmente con el enriquecimiento de TiO₂ debido a la formación de aglomerados de TiO₂, especialmente en forma de anatasa. El tratamiento en atmósfera reductora influye drásticamente en el comportamiento de selectividad obtenido, mas no en su actividad; así, los catalizadores reducidos a alta temperatura (HT: 773 K) favorecen la producción del alcohol insaturado (citronelol) debido al efecto conocido como SMSI (disminución de las propiedades de quimisorción y presencia de sitios Ir^{δ+}), fenómeno que es evidente a altas cargas de titania. Los catalizadores reducidos a baja temperatura (LT: 473 K) favorecen la isomerización del citronelal hacia isopulegol, un proceso que ocurre

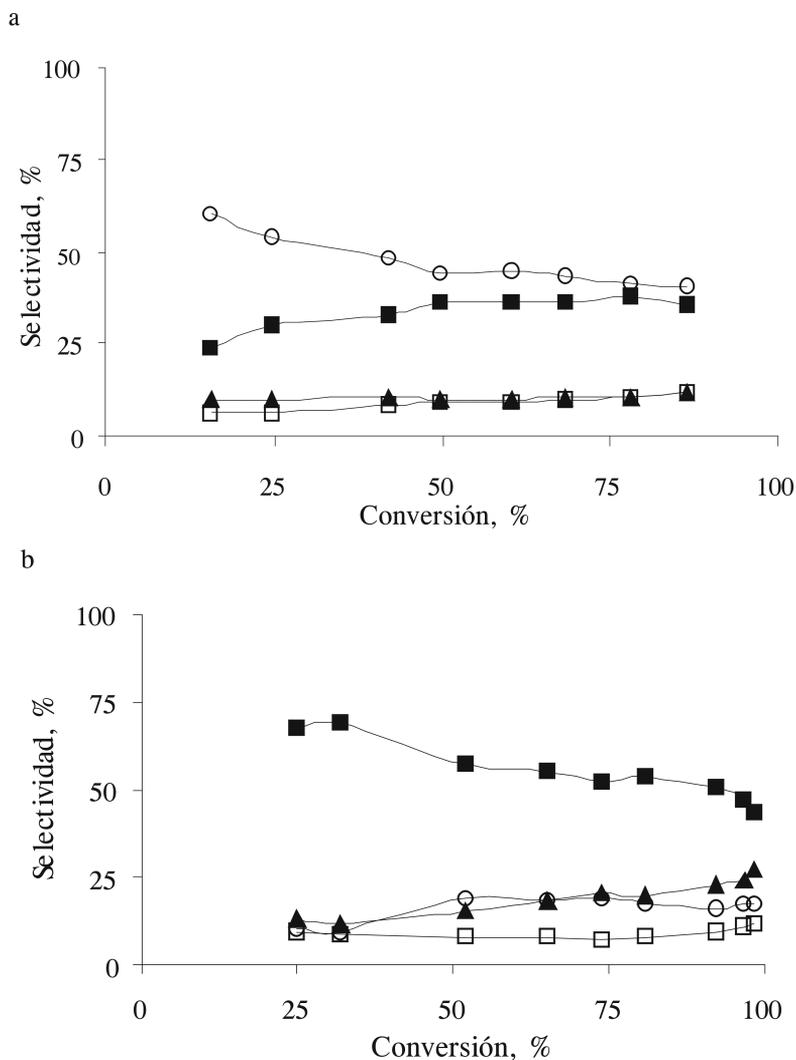


Figura 5. Selectividad hacia los productos en la reacción de hidrogenación de citronelal a 363 K y 0,62 MPa de H₂ en función de la conversión para el catalizador a. Ir/G4 LT b. Ir/G4 HT: (○) Isopulegol; (■) Citronelol; (▲) 3,7-dimetil octanol; (□) 3,7-dimetil octanal.

principalmente sobre el soporte. La alta actividad mostrada por los catalizadores se debe en parte a la generación de nuevos sitios interfaciales y a la adecuada distribución del metal lograda sobre los óxidos mixtos de TiO₂/SiO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias y a la Dirección de Investigaciones (DIN) de la UPTC, Tunja, Colombia, por el apoyo otorgado al proyecto Colciencias-1109-05-17865.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Stakheev, A. Y.; Shpiro, E. S.; Apijok, J. XPS and XAES study of TiO₂-SiO₂ mixed oxide system. *J. Phys. Chem.* 1993. **97** (21): 5668-5672.
2. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1978. **100** (1): 170-175.
3. Gao, X.; Wachs, X. E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today.* 1999. **51** (2): 235-254.
4. Grzechowiak, J. R.; Szyszka, I.; Rynkowski, J.; Rajski, D. Preparation, characterization and activity of nickel supported on silica-titania. *Appl. Catal. A: General.* 2003. **247** (2): 193-206.
5. Jongsomjit, B.; Wongsalee, T.; Praserttham, P. Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂ supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation. *Mat. Chem. Phys.* 2006. **97** (1): 343-350.
6. Kumbhar, P. S. Nickel supported on titania-silica: preparation, characterization and activity for liquid-phase hydrogenation of acetophenone. *Appl. Catal. A: General.* 2002. **96** (2): 241-252.
7. Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. Influence of the amount of titania on the texture and structure of titania supported on silica. *J. Catal.* 1996. **161** (2): 524-529.
8. Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. Influence of preparation methods on the texture and structure of titania supported on silica. *J. Mater. Chem.* 1994. **4**: 903-906.
9. Capel-Sánchez, M. C.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. Influence of the textural properties of supports on the behaviour of titanium-supported amorphous silica epoxidation catalysts. *J. Catal.* 2005. **234** (2): 488-495.
10. Hoffman, H.; Staudt, P.; Costa, T.; Moro, C.; Benvenuti, E. FTIR study on the electronic metal support interactions on platinum dispersed on silica modified. *Surf. Interface Anal.* 2002. **33**: 631-633.
11. Srinivasan, S.; Datye, A. K.; Smith, M. H.; Wachs, I. E.; Peden, C. H. P. Interaction of titanium isopropoxide with surface hydroxyls on silica. *J. Catal.* 1994. **145** (2): 565-573.
12. Mohamed, M. M.; Salama, T. M.; Yamaguchi, T. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2002. **207** (1-3): 25-32.
13. Montes, M.; Getton, F. P.; Vong, M. S. W.; Sermon, P. A. Titania on silica. A comparison of sol-gel routes and traditional methods. *J. Sol-Gel Sci. & Techn.* 1997. **8** (1-3): 131-137.
14. Gao, X.; Bare, S. R.; Fierro, J. L. G.; Banares, M. A.; Wachs, I. E. Preparation and *in-situ* spectroscopic characterization of molecularly dis-

- persed titanium oxide on silica. *J. Phys. Chem. B*. 1998. **102** (29): 5653-5666.
15. Milone, C.; Perri, A.; Pistone, A.; Neri, G.; Calvagno, S. Isomerization of (+) citronellal over Zn(II) supported catalysts. *Appl. Catal. A: General*. 2002. **233** (1-2): 151-157.
 16. Gallezot, P.; Richard, R. Selective hydrogenation of aldehydos ,-insaturados. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1998. **40** (1-2): 81-126.
 17. Rojas, H.; Borda, G.; Reyes, P.; Martínez, J.; Valencia, J. XX Simposium Iberoamericano de Catalise. *Resumos dos trabahlos*, 2006. p. 261.
 18. Reyes, P.; Rojas, H.; Pecchi, G.; Fierro, J. L. G. Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts. *Appl. Catal. A: General*. 2002. **248**: 59.
 19. Reyes, P.; Rojas H.; Fierro, J. L. G. Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. A: General*. 2003. **248** (1-2): 59-65.
 20. Reyes, P.; Rojas, H.; Fierro, J. L. G. Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. **203** (1-2): 203-211.
 21. Marzialetti, T.; Fierro, J. L. G.; Reyes, P. Iridium supported catalyst for enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1,2-propanedione: The effects of the addition of promoter and the modifier concentration. *Catal. Today*. 2005. **107-108**: 235-243.
 22. Rojas, H. Hidrogenación de citral sobre catalizadores de Ir e Ir-Fe, Ir-Ge. Tesis de doctorado. Universidad de Concepción, Chile. 2003.
 23. Mariscal, R.; López-Granados, M.; Fierro, J. L. G.; Sotelo, J. L.; Martos, C.; Grieten, R. van. Morphology and surface properties of titania-silica hydrophobic xerogels. *Langmuir*. 2000. **16** (24): 9460-9467.