

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

Resumen

Durante el presente trabajo de tesis se prepararon nanopartículas de cobre, oro y plata, soportadas en óxidos de diferente naturaleza. Estos soportes fueron tradicionales (SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mesoporosos (MCM-41 y MCM-48) y óxidos reducibles (CeO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Los catalizadores fueron preparados por Impregnación Húmeda, por Deposición-Precipitación y a partir de nanopartículas generadas por reducción rápida de sales metálicas.

Las muestras fueron caracterizadas principalmente por EXAFS, XANES, CO-FTIR, TEM, XRD y TPR.

Los catalizadores se evaluaron en reacciones de interés para Química Fina: la hidrogenación selectiva de cinamaldehído o crotonaldehído y en la oxidación parcial del alcohol bencílico. Ambas se llevaron a cabo en fase líquida, en modo Batch, a fin de analizar el desempeño del catalizador en condiciones operacionales cercanas a las industriales. En el primer caso se empleó H_2 como reductor y en el otro, aire como agente oxidante.

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

El empleo del agua como solvente fue analizado para el caso de la oxidación parcial de alcohol. En todos los casos se analizó el reuso y la estabilidad de los catalizadores.

Para las hidrogenaciones del cinamaldehído y crotonaldehído se determinó la actividad y la selectividad al alcohol insaturado (producto deseado) en condiciones de fase líquida (0,8 MPa, 100 °C). Se comprobó que el oro es intrínsecamente no selectivo, como contraste las nanopartículas de cobre presentan una selectividad intrínseca elevada. Dichas conclusiones se basaron en el análisis de los resultados catalíticos de partículas de cobre y oro sin soportar y de los correspondientes a catalizadores soportados sobre óxidos inertes, γ -Al₂O₃, SiO₂, MCM-41 y MCM-48.

Los resultados obtenidos sobre los diferentes catalizadores de cobre soportados muestran un incremento en la selectividad deseada, consecuencia de la transferencia de electrones desde el soporte (CeO₂ y α -Fe₂O₃) hacia las nanopartículas de cobre o debido a la presencia de especies de Cu(I) generadas sobre los óxidos mesoporosos (de acuerdo a los resultados de caracterización por CO-FTIR y XRD).

Para los catalizadores de cobre previamente calcinados, se concluyó sobre la existencia de transferencia de hidrógeno del solvente isopropanol. Para algunas formulaciones (Cu/ γ -Al₂O₃ y Cu/SiO₂) la selectividad se incrementó por dicho efecto.

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

En forma general, los catalizadores de cobre presentaron una actividad (expresada como moles convertidos por unidad de masa y de tiempo) mucho menor que la correspondiente a los catalizadores basados en platino, tomados estos últimos como referencia. En cuanto a los valores de TOF del cobre también fueron menores que los de platino (en el rango de $1-3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), salvo en el caso del soporte hematita que mostró un valor de aproximadamente $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Se estudió la hidrogenación del cinamaldehído en un medio supercrítico (scCO_2 o $\text{scCO}_2 + \text{Isoporopanol}$) empleando los catalizadores de cobre, con el objetivo de elevar la actividad de este metal. Efectivamente se observó un notorio incremento de la actividad, pero no se alcanzó la selectividad deseada. Al efectuar la comparación con los catalizadores de platino, medidos bajo condiciones supercríticas, no se alcanza la elevada selectividad del metal noble (90%) al emplear cobre.

La oxidación parcial del alcohol bencílico fue estudiada a fin de determinar la actividad y la selectividad al benzaldehído (producto deseado) en condiciones de fase líquida (0,4 MPa, 120 °C) empleando agua como solvente. La selectividad deseada es del 100%, para catalizadores a base de cobre, aunque los valores de TOF fueron bajos entre 1 y $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (en los catalizadores de Pt el TOF fue de aproximadamente de $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Por el contrario los sistemas basados en metales nobles (AuH/MCM-48 , AuNPs/MCM-41 , $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Au/CeO_2) mostraron relativamente elevadas actividades (TOF entre 1 y $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) que resultan similares o mayores a las

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

desarrolladas sobre catalizadores de Pt. En cuanto a la selectividad, para los catalizadores soportados sobre MCM y hematita la selectividad fue del 100%, mientras que para los catalizadores sobre ceria se observó una pérdida de selectividad a causa de la formación de ácido benzoico.

Los catalizadores de plata no fueron extensamente estudiados, principalmente porque no se logró depositar cargas relativamente altas de este metal en las MCM. Los resultados indican que la plata, al igual que el oro, no es intrínsecamente selectiva para las reacciones de hidrogenación parcial. En cuanto a la oxidación el catalizador de plata, Ag/MCM-48 mostró una actividad intrínseca baja, menor a $0,1 \times 10^{-6}$ moles/ g s, y si bien la selectividad al aldehído fue del 100%, los niveles de conversión fueron demasiado bajos para una aplicación práctica.

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

Abstract

Copper, gold and silver nanoparticles supported on different oxide supports were prepared in the present work. The supports were traditional ones (SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mesoporous systems (MCM-41 y MCM-48) and reducible oxides (CeO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

The catalysts were prepared following the Wet Impregnation Method, Deposition – Precipitation and by the synthesis of naked nanoparticles by the fast reduction of metallic salts.

The samples were characterized mainly by EXAFS, XANES, CO-FTIR, TEM, XRD and TPR.

The catalysts were tested for reactions in the field of Fine Chemicals, i.e. the selective hydrogenation of cinnamaldehyde or crotonaldehyde and the partial oxidation of benzyl alcohol. Both reactions were carried out in liquid phase conditions in order to test the performance of the catalysts under experimental conditions similar to the ones corresponding to industrial processes. For the hydrogenation reaction, H_2 was employed as the reductant, while for the oxidation, air was the oxidant.

The employment of water as the solvent was evaluated for the oxidation reaction. For both all the cases the reuse of the spent catalysts and their stability were studied.

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

For the hydrogenation of cinnamaldehyde and crotonaldehyde, the activity and the selectivity towards the unsaturated alcohol were measured in liquid phase (0,8 MPa, 100 °C). For the selective hydrogenation, it was concluded that gold is intrinsically unselective; on the other hand, copper nanoparticles show a high intrinsic selectivity. These conclusions were obtained from the analysis of the catalytic evaluation of unsupported gold and copper nanoparticles and of the corresponding catalysts supported on inert oxides, γ -Al₂O₃, SiO₂, MCM-41 and MCM-48.

The results obtained for the different copper catalysts show an increase in the desired selectivity, originated by an the electron transfer from the support (CeO₂ or α -Fe₂O₃) to the copper nanoparticles or due to Cu(I) species present on the mesoporous oxide surface.

For the copper catalysts previously calcined, a hydrogen transfer from the solvent isopropanol was detected. For some catalysts (Cu/ γ -Al₂O₃ and Cu/SiO₂) the selectivity was increased due to this effect.

In a general way, the copper catalysts were less active than platinum ones, with TOF values of approximately $1 \text{ a } 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, but for the case of the support hematite, which showed a TOF value of $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

The hydrogenation of cinnamaldehyde was studied under supercritical solvents (scCO₂ or scCO₂ + Isopropanol) employing copper catalysts, in order to increase the activity. Certainly, a notable increase in the activity was measured; however

Título de la Tesis: “Catalizadores de Cobre soportados sobre óxidos mesoporosos para reacciones de hidrogenación de interés en el campo de la química fina”

Doctorado en Química

Autor: Gutierrez, Victoria Soledad

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Mariana Alvarez

the selectivities were relatively low. In supercritical conditions, is not achieved the high selectivity of the noble metal (90%) when using copper.

The partial oxidation of benzyl alcohol was studied in order to determine the activity and the selectivity to benzaldehyde (the desired product) under liquid phase conditions (0,4 MPa, 120 °C) employing water as the solvent. The desired selectivity was 100%, for copper based catalysts, though the TOF values were relatively low, in the $1-8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ range (in the Pt catalysts the TOF was approximately $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

On the other hand, the catalysts based in noble metals (AuH/MCM-48, AuNPs/MCM-41, Au/ α -Fe₂O₃ y Au/CeO₂ and Pt catalyst) showed relatively high specific activities (TOF values in the $1-4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ range) and for the catalysts supported on MCM and hematite the selectivity was 100%, while for ceria catalysts showed a loss of selectivity because of the formation of benzoic acid.

Silver catalysts were not extensively studied, mainly due to the fact than no high metal loading could be fixed to MCM-48. The preliminary results indicated that silver, as in the case of gold, is not intrinsically selective for the selective hydrogenation reactions. Regarding the partial oxidation, the Ag/MCM-48 sample showed a low activity and although the selectivity to the aldehyde was complete, the conversion levels were too low for a practical use.