

Hidrogenación de cinamaldehído sobre catalizadores Au/ZrO₂ y Au/ZrO₂-SiO₂. Efecto del soporte y método de preparación

CHEMICAL ENGINEERING

Cinnamaldehyde hydrogenation over Au/ZrO₂ and Au/ZrO₂-SiO₂ catalysts. Support effect and preparation method

Hugo A. Rojas*, José J. Martínez*, Lizbeth Vargas*, Maira I. Alvarado*,
Gloria Borda* §

* Grupo de Catálisis, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Vía Paipa, Tunja, Boyacá – Colombia.

§ hugo.rojas@uptc.edu.co, jsjbnnny@hotmail.com, yenny.vargas@uptc.edu.comairai88@hotmail.comgborda98@hotmail.com

(Recibido: Diciembre 08 de 2011 – Aceptado: Noviembre 19 de 2012)

Resumen

Se prepararon catalizadores de oro soportados en ZrO₂ and ZrO₂-SiO₂ por impregnación incipiente (Imp.I.) y deposición-precipitación con urea (DPU) con una carga nominal del metal del 1 %. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno y reducción a temperatura programada (TPR). La actividad catalítica fue evaluada en la hidrogenación de cinamaldehído. La selectividad hacia el producto deseado es influenciada por la fase cristalina o amorfa del soporte y el método de deposición del oro.

Palabras clave: Alcohol insaturado, Amorfo, Cinamaldehído, Cristalino, Zirconia

Abstract

Gold catalysts supported on ZrO₂ and ZrO₂-SiO₂ were prepared by incipient impregnation and deposition-precipitation with urea (DPU) with 1 % of nominal gold loading. The solids were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), N₂-physisorption and temperature programmed reduction (TPR). Catalytic activities were investigated in cinnamaldehyde hydrogenation. The selectivity towards the desired product was influenced by the crystalline or amorphous phase support and method of gold deposition.

Keywords: Amorphous, Cinnamaldehyde, Crystalline, Unsaturated alcohol, ZrO₂.

1. Introducción

El cinamaldehído (3-fenil-2-propenal) es un aldehído α - β insaturado que está presente naturalmente en la corteza de los árboles del cinamomo y otras especies del género *Cinnamomum*, como el alcanfor y la canela, ampliamente usados como saborizantes y aromatizantes. Por otra parte, el cinamaldehído representa la materia prima para la síntesis de importantes productos en la industria química. De la hidrogenación del cinamaldehído (CALD), el aldehído saturado (hidroxicinamaldehído (HCALD)) y el alcohol insaturado (alcohol cinamílico (COL)), se pueden obtener mediante la hidrogenación selectiva del enlace conjugado $C=C$ y del enlace $C=O$ respectivamente. Estos productos se emplean en gran medida para la preparación de productos farmacéuticos y derivados usados para la producción de perfumes (Li et al. 1997).

Se ha demostrado que el Au puede ser usado para reacciones de hidrogenación selectivas (Mohr et al. 2000; Claus et al. 2004) y factores como el método de preparación y soporte empleado, (Milone et al. 2006) influyen en el tamaño de partícula y por tanto podrían alterar la actividad catalítica. El método de preparación de catalizadores de Au más común es la deposición-precipitación (DP) de oro en soportes de óxidos metálicos anfóteros. Métodos eficientes como la deposición-precipitación con urea (DPU) permite obtener pequeñas partículas entre 2 y 3 nm, evitando la pérdida del oro en solución, (Haruta 2002) y además, dado que todo el oro precipita en la superficie del soporte, es posible tener un control del porcentaje final del oro sobre el mismo. Los métodos de impregnación aunque se usan comúnmente para la preparación de otros catalizadores metálicos soportados, ya que son simples y fáciles de escalar, no permiten obtener nanopartículas de oro debido a que no se elimina los cloruros residuales, los cuales, han estado asociados a la aglomeración de las partículas de oro durante la calcinación, así como a un efecto de envenenamiento de cloruros sobre los sitios activos del catalizador (Hugon et al. 2008).

Por otra parte, el soporte, es esencial para dispersar la fase activa, pero en el caso de

catalizadores de Au las interacciones metal-soporte determinan el comportamiento catalítico en muchas de las reacciones donde este se emplea, así dependiendo de la fase presente del soporte se determina el estado de oxidación que adquiera el Au (Bond et al. 2006). Este aspecto es esencial para la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, dado que se requiere centros deficientes de electrones y sitios ácidos de Lewis en la superficie del catalizador para promover la formación del alcohol insaturado debido a que proporciona sitios adecuados de adsorción para el grupo carbonilo $C=O$, (Mäki-Arvela et al. 2005). Un aumento en la densidad electrónica de los centros activos del metal disminuye la probabilidad de activación del enlace $C=C$, por consiguiente disminuye la selectividad en la hidrogenación de enlaces olefinicos. Por otro lado, además del doble enlace $C=C$ y el grupo carbonilo, la molécula de cinamaldehído, contiene un grupo fenilo que puede tener una considerable influencia estérica, sobre los rendimientos de los diferentes productos de reacción.

En este trabajo, se compara el método de preparación de deposición-precipitación con urea (DPU) e impregnación incipiente (Imp.I.) de catalizadores de Au soportados en ZrO_2 y ZrO_2/SiO_2 , modificando el método de impregnación con la formación previa de $Au(OH)_3$, además de someter estos sólidos a un proceso de reducción con hidrógeno en lugar de la calcinación convencional (Baatz et al. 2008). Estos catalizadores fueron evaluados en la reducción quimioselectiva del grupo $C=O$ del cinamaldehído para la obtención del alcohol cinamílico y se determinó la influencia de la cristalinidad del soporte con el propósito de evaluar su posible incidencia en la actividad y selectividad obtenida.

2. Metodología

2.1. Síntesis de los soportes

El óxido de zirconio fue preparado por el método descrito por Clearfield, (Baatz et al. 2008). Una disolución de 0,1M de oxinitrato de zirconilo $ZrO(NO_3)_2$ y 0,05M de NH_4OH se

sometió a reflujo suavemente por 65h al final se ajustó el pH a 10 con NH_4OH concentrado (15.8M). El precipitado se filtró, con posteriores lavados y se sometió a secado a 383 K por 12 h. El óxido mixto de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ fue sintetizado por impregnación de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ sobre sílice en medio acuoso, posterior secado a 393 K. Ambos sólidos fueron calcinados en flujo de aire (50 ml/min) a 773 K por 4 h.

2.2. Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados por el método de deposición-precipitación con urea e impregnación incipiente (Imp.I). Para el método de DPU se adicionó a los soportes una solución acuosa del precursor metálico al 1% de HAuCl_4 con urea en concentración 100 veces más alta que la concentración del precursor. Dicha suspensión se mantuvo en calentamiento a 363 K agitando vigorosamente durante 3 h. Posteriormente, la muestra se separó mediante centrifugación, lavando al mismo tiempo con agua desionizada, se secó al vacío a temperatura ambiente y se calcinó a 673 K con una rampa de temperatura de 278 K y flujo de aire de 50 ml/min.

Para el método de impregnación incipiente (Imp.I.), se preparó una solución de HAuCl_4 al 1% y Na_2CO_3 mezcladas en relación molar 1:2 y se impregnaron con el volumen de poro de los sólidos, bajo fuerte agitación a temperatura ambiente, los sólidos se secaron bajo vacío. El catalizador se redujo en atmósfera de H_2 en Ar al 10%.

2.3 Caracterización de los catalizadores

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas de los soportes y los catalizadores en un equipo $X^{\text{Pert}} + \text{PRO system PANalytical}$ (configuración: *Bragg-Brentano*). Las propiedades texturales de los sólidos se evaluaron por fisisorción de nitrógeno a 77K en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) para determinar la reducibilidad del metal, se efectuaron en un equipo Autochem 2920.

2.4 Evaluación catalítica

Las reacciones catalíticas de hidrogenación del cinamaldehído, en fase líquida se realizaron en un reactor tipo batch a 363 K, a una presión de H_2 de 0,63 MPa, utilizando 0,2 gramos de catalizador y una solución de cinamaldehído 0,1 M utilizando n-heptano como solvente. El seguimiento de la reacción se realizó durante 7 h, previo a la reacción, los catalizadores fueron reducidos a 573 K en corriente de H_2 con un flujo de 50 ml/min. Para el seguimiento de los productos de reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases Varian 3800 y los productos se identificaron mediante un espectrómetro de masas Saturn 2000.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los sólidos

Con el fin de determinar las especies componentes de los catalizadores, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X y así identificar las especies cristalinas de los soportes. La figura 1 muestra el patrón de difracción del soporte ZrO_2 y $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, las reflexiones de ZrO_2 son características de la fase monoclinica correspondiente al grupo espacial [P121/C1] tipo Baddeleyita. En el difractograma de rayos X de la muestra $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ aparece un pico amorfo a 20° indicativo de la sílice, los demás picos en 25° , 49° y 52° son indicativos de zirconia tetragonal con buena cristalinidad, así es posible señalar que pequeños agregados de zirconia se hayan depositado sobre la sílice de manera no uniforme.

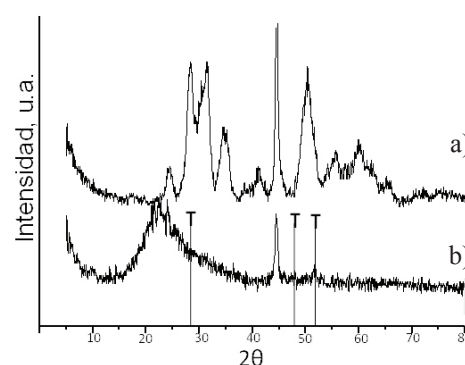


Figura 1: Difractogramas de los cristales sintetizados: a) Zirconia cristalina, b) Zirconia amorfa.

En los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores de Au (figura 2), las reflexiones típicas del metal se encuentran muy cercanas a las del soporte; en ninguno de los casos se observó un aumento de intensidad de las reflexiones próximas del Au, comportamiento que se debe a la sensibilidad de la técnica.

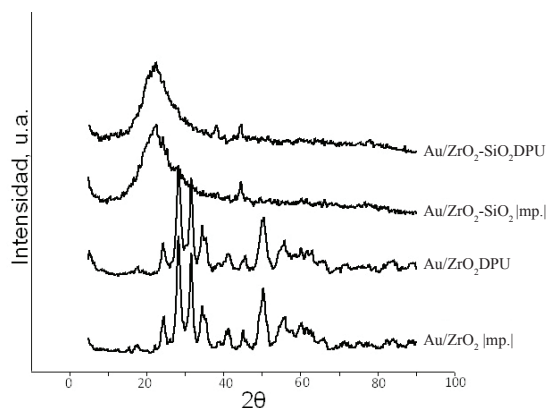


Figura 2: DRX de Au/ZrO_2 y $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados por los métodos DPU e Imp.I.

Para el estudio de las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron isotermas de N_2 a 77 K. Los resultados obtenidos se resumen en la figura 3 y en la tabla 1. Las isotermas de nitrógeno a 77 K (Figura 3), permitieron calcular el área superficial específica de los sólidos (ZrO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$), en la figura 3 se evidencia que las muestras presentaron isotermas del tipo IV, características de sólidos mesoporosos (Gregg et al. 1982). Como puede observarse las isotermas obtenidas en cada uno de los sólidos indican distinta porosidad y cristalinidad de los soportes, así, aunque ambas son de tipo IV, la curva de histéresis para ZrO_2 monoclinica, es de tipo H4, propio de materiales con poros tubulares o de cuello de botella, haciendo difícil determinar la rama de desorción, mientras que en $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ se exhibe una histéresis de tipo H1 la cual está asociada a la presencia de poros cilindricos que presentan un ciclo angosto con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí.

En la tabla 1, se evidencian las propiedades texturales tanto de los sólidos como de los catalizadores, puede observarse, para la zirconia en fase monoclinica y amorfa que estos sólidos presentan una elevada área superficial, resultado

interesante, si se tiene en cuenta que el óxido de zirconio comercial, presenta un área superficial cercana a los $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Chuah & Jaenicke 1997).

Por otra parte, la incorporación de Au no afecta significativamente las propiedades texturales del soporte, como se muestra en la tabla 1. Sin embargo, la disminución en el volumen de poro se asocia a un bloqueo parcial de poros del soporte por cristales de oro.

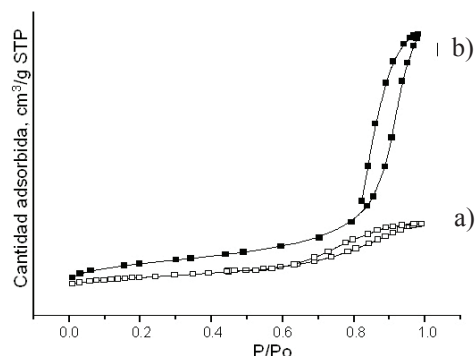


Figura 3. Isotermas de adsorción de los soportes. a) ZrO_2 , y b) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Tabla 1. Características de los catalizadores

Catalizador	Método	S_{BET} , m^2g^{-1}	V_p , mlg^{-1}	S_p , nm
ZrO_2	Reflujo	137	0,24	6,97
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	Imp.	253	0,82	13,01
Au/ZrO_2	Imp.I.	135	0,26	6,95
Au/ZrO_2	DPU	134	0,25	6,83
$\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$	Imp.I.	250	0,84	12,97
$\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$	DPU	251	0,79	12,91

Mediante ensayos de reducción a temperatura programada se obtuvieron los perfiles redox de los catalizadores preparados por los métodos de DPU e Imp.I. (Figura 4). Los perfiles de TPR de los catalizadores de oro reportados en la bibliografía dependen en gran medida del soporte utilizado (Venkov et al. 2006; Idakiev et al. 2006). En la figura 4, se observa que aparece un primer pico de reducción a 350 K, excepto para $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ preparado por DPU. Un segundo pico aparece cerca de los 400 K, sin embargo se observa un desplazamiento hacia temperaturas superiores, que puede atribuirse al tipo de soporte y el método de preparación, una explicación a tal desplazamiento se relaciona con la formación de distintas especies de oro;

se considera además, que con el empleo de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, es posible que existan agregados de ZrO_2 sobre la superficie de la sílice (SiO_2), de esta forma el metal puede depositarse indistintamente ya sea sobre la superficie de ZrO_2 o SiO_2 , que ocasiona el desplazamiento de los picos. Cuando el Au se deposita por DPU los picos de reducción pueden explicarse por la reducción de los distintos complejos $[\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]$ - depositados sobre el soporte, (Hutchings 2008) debido a que no es posible eliminar por completo los residuos clorados provenientes del precursores metálico. Los picos observados a mayores temperaturas en Au/ZrO_2 DPU y $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ DPU pueden estar asociados a otros procesos de reducción presentes en la superficie, probablemente por la posible reducción de especies de $[\text{AuCl}(\text{OH})_x]$ -, este proceso sería similar al que se presenta con catalizadores de Pt/TiO_2 , donde los iones cloruro coordinados en el complejo PtO_xCl_y inhiben la reducción del metal y pueden ser removidas solo hasta los 673 K (Hwang C-P et al., 1996). Las especies formadas en Imp.I se reducen a mayor temperatura que en DPU. Por otra parte, la diferencia de temperatura en la reducción de Au en $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, se asigna a la interacción del soporte con el oro.

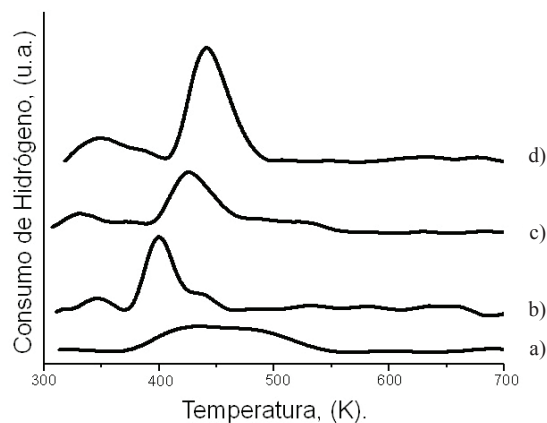


Figura 4. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores a) $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-DPU}$. b) $\text{Au/ZrO}_2\text{-DPU}$. c) $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Imp. I. d) Au-ZrO_2 Imp. I.

3.2 Actividad catalítica

La tabla 2 resume la actividad catalítica a 3 horas de reacción y selectividad a una isoconversión del 5%. Puede observarse que

la conversión depende del soporte empleado y no del método de preparación. Los valores similares indican que la deposición del oro es distinta en cada soporte, la baja actividad en el óxido mixto estaría asociada a un mayor tamaño de partícula. De acuerdo con los resultados de Bus et al., (Bus et al., 2005) cúmulos de oro con un diámetro inferior a 2 nm. son esenciales para obtener una alta actividad y selectividad en la hidrogenación de cinamaldehído.

Tabla 2. Actividad catalítica a tres horas de reacción.

Catalizador	Método	Conv. 3h	$S_{C=C}$	$S_{C=O}$	S_{Otros}
Au/ZrO_2	Imp.I.	13	13	68	19
Au/ZrO_2	DPU	13	54	41	5
$\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$	Imp.I.	4	50	17	33
$\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$	DPU	4	41	0	59

Los resultados de selectividad muestran para el óxido mixto una menor selectividad hacia el alcohol insaturado. Similares resultados han sido observados con el uso de coloides de Au-PVA/ZrO_2 (PVA: polivinilalcohol) donde se observa una $S_{C=O}$ cercana al 30%, mientras que con Au-PVA/SiO_2 no se evidencia la formación del alcohol cinámico, (Shi et al. 2008), tal como en el caso de $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ DPU. Puede verse claramente que el soporte mixto no favorece la actividad catalítica en la hidrogenación de cinamaldehído independiente del método de preparación empleado.

4. Conclusiones

Los resultados de DRX indicaron la presencia de especies cristalinas presentes en los catalizadores de Au/ZrO_2 en fase monoclinica y $\text{Au/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ en donde la zirconia se presenta en fase tetragonal sobre sílice amorfa.

Los análisis de fisisorción de nitrógeno indicaron elevadas áreas superficiales en los soportes, los cuales no mostraron modificación en sus propiedades texturales con la incorporación del Au por ninguno de los métodos de anclaje del metal.

Se presenta mejor comportamiento catalítico tanto en actividad como en términos de

selectividad en los catalizadores de Au preparados por ambos métodos (DPU y Imp.I) soportados en Zirconia monoclinica

5. Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero COLCIENCIAS-SENA-UPTC bajo el proyecto N° 110948925094.

6. Referencias bibliográficas

Baatz, C., Decker, N., & Prüße, U. (2008). New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method. *Journal of Catalysis*, 258 (1), 165-169.

Bond, G. C., Louis, C., & Thompson, D.T. (2006) *Catalysis by gold*. London: Imperial College Press.

Bus, E., Miller, J. T., & Van Bokhoven, J. A. (2005). Hydrogen chemisorption on Al_2O_3 -supported gold catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (30), 14581-14587.

Chuah, G. K., & Jaenicke, S. (1997). The preparation of high surface area zirconia-Influence of precipitating agent and digestion. *Applied Catalysis A: General* 163 (1-2), 261-273.

Claus, P., Hofmeister, H., & Mohr, C. (2004). Identification of active sites and influence of real structure of gold catalysts in the selective hydrogenation of acrolein to allyl alcohol. *Gold Bulletin* 37 (3-4), 181-186.

Gregg S. J. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. *Ber. Buns. Chem* 86, 957-957.

Haruta, M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech* 6 (3), 102-115

Hwang, C-P, & Yeah, C-T. (1996) Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 112 (2), 127-138

Hugon, A., Delannoy, L., & Louis, C. (2008). Supported gold catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes. *Gold Bulletin* 41 (2), 127-138

Hutchings, G. J. (2008). Supported gold and gold palladium catalysts for selective chemical synthesis. *Catalysis Today* 138 (1-2), 9-14

Idakiev, V., Tabakova, T., Naydenov, A., Yuan, Z. Y., & Su, B. L. (2006). Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (3-4), 178-186

Li, G. J., Li, T., Xu, Y. D., Wong, S. T., & Guo, X. X. (1997). Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on L-zeolite supported catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* 105B, 1203.

Mäki-Arvela, P., Hájek, J., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2005). Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General* 292 (1-2), 1-49.

Milone, C., Ingoglia, R., & Galvagno, S. (2006). Gold supported on iron oxy-hydroxides: A versatile Tool for the Synthesis of Fine Chemicals. *Gold Bulletin* 39 (2), 54-65.

Mohr, C., Hofmeister, H., Lucas, M., & Claus, P. (2000). Gold catalysts for the partial hydrogenation of acrolein. *Chemical Engineering and Technology* 23 (4), 324-328.

Shi, H., Xu, N., Zhao, D., & Xu, B. Q. (2008). Immobilized PVA-stabilized gold nanoparticles on silica show an unusual selectivity in the hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catalysis Communications* 9 (10), 1949-1954.

Venkov, T., Klimev, H., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., & Hadjiivanov, K. (2006). State of gold on an $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst subjected to different pre-treatments: An FTIR study. *Catalysis Communications* 7 (5), 308-313.