

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS TIPO  $Ru/Al_2O_3$  Y SU  
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE  
HIDROGENACIÓN/ISOMERIZACIÓN DE  
ALCOHOLES INSATURADOS**

**JULIAN ANDRES ENCISO VARGAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Químico**

**Director:**

**Ph.D., Alfonso Enrique Ramírez Sanabria**

**Co-Director:**

**M.Sc. Cristian David Miranda Muñoz**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN CaTaLiSiS  
POPAYÁN  
2019**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS TIPO  $Ru/Al_2O_3$  Y SU  
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE  
HIDROGENACIÓN/ISOMERIZACIÓN DE  
ALCOHOLES INSATURADOS**

**JULIAN ANDRES ENCISO VARGAS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN CaTaLiSiS  
POPAYÁN  
2019**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS TIPO Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y SU  
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE  
HIDROGENACIÓN/ISOMERIZACIÓN DE  
ALCOHOLES INSATURADO**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

Ph.D., Alfonso Enrique Ramírez Sanabria

**Director**

---

M.Sc. Cristian David Miranda Muñoz

**Co-Director**

---

Dra., Mónica Moreno

**Jurado**

---

Dr., Jaime Martin Franco

**Jurado**

**Lugar y fecha de sustentación:** Popayán, 27 de Junio del 2019.

## **Agradecimientos**

A mi Alma mater y maestros en general por todas las oportunidades brindadas, sobre todo las enseñanzas para desarrollarme profesionalmente.

A todos aquellos que estuvieron en mí caminar hasta llegar a este momento. En particular a los profesores: Darwin, Yanira y Sandra por incursionarme en el maravilloso mundo de las ciencias naturales.

Al profe Alfonso por todo su esfuerzo depositado en mi formación como Químico.

A Cristian por las ideas y sugerencias en la realización del presente trabajo.

A mis compañeros Zharick, Gabi, Sebas, Omar, Gice, Laura, Juancho, Iván, Jhonny, Edith, Joha, Parra, Caro, Ana, Mafe y en especial a Bella y Daniel por su entendimiento, retroalimentación y buenos momentos compartidos.

A Nenni, por su ayuda, comprensión y apoyo incondicional.

A mi familia por estar en los buenos y malos momentos, sin su ayuda, colaboración y apoyo, esto no habría sido posible.

## Dedicatoria

*A mi familia*

*Aldemar, Gloria, Camilo y Jeniffer*

*Por su amor, tiempo, enseñanzas, consejos y esfuerzo.*

<b>Tabla de contenido</b>	
Agradecimientos.....	4
Dedicatoria .....	5
Tabla de contenido .....	6
Lista de tablas .....	8
Lista de figuras .....	9
Lista de acrónimos y abreviaciones.....	11
<b>Capítulo 1. Generalidades</b> .....	12
1.1. Resumen .....	13
1.2. Introducción .....	14
1.3. Justificación .....	15
1.4. Objetivos.....	16
1.4.1. Objetivo general .....	16
1.4.2. Objetivos específicos.....	16
1.5. Bibliografía.....	17
<b>Capítulo 2. Marco Teórico y Estado del Arte</b> .....	18
2.1. Catálisis: Aspectos generales .....	19
2.2. Reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados ...	20
2.3. Catalizadores homogéneos en reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados.....	23
2.4. Catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados .....	23
2.5. Importancia de la alúmina como soporte .....	26
2.6. Bibliografía.....	27
<b>Capítulo 3. Experimental</b> .....	30
3.1. Síntesis de catalizadores .....	31
3.2. Caracterización de los catalizadores.....	32
3.2.1. Análisis elemental.....	32

3.2.2.	Análisis de área superficial y porosidad .....	33
3.2.3.	Difracción de rayos X (DRX).....	35
3.2.4.	Reducción y oxidación a temperatura programada (TPR/TPO). .....	36
3.3.	Evaluación catalítica .....	37
3.3.1.	Caracterización de los productos de reacción .....	38
3.3.2.	Acondicionamiento de la reacción .....	41
3.3.3.	Estabilidad.....	42
3.4.	Bibliografía.....	42
 <b>Capítulo 4. Resultados y Discusión .....</b>		<b>44</b>
4.1.	Contenido metálico y propiedades texturales.....	45
4.2.	Difracción de rayos X (XDR) .....	48
4.3.	Análisis térmicos (TPR/TPO).....	49
4.4.	Acondicionamiento de la reacción. ....	52
4.4.1.	Tiempo de reacción .....	53
4.4.2.	Temperatura de reacción.....	53
4.4.3.	Atmósfera de reacción.....	54
4.5.	Actividad catalítica y selectividad.....	56
4.5.1.	Reacciones de hidrogenación/isomerización en ausencia de catalizador y de fase activa .....	57
4.5.2.	Reacciones de hidrogenación/isomerización del ALA.....	57
4.5.3.	Estabilidad.....	60
4.5.4.	Reacciones de hidrogenación/isomerización con HEL .....	61
4.6.	Propuesta: Mecanismo de reacción .....	63
4.7.	Bibliografía.....	66
 <b>Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones .....</b>		<b>69</b>
5.1.	En cuanto a la síntesis de los catalizadores.....	70
5.2.	Respecto a la caracterización. ....	70
5.3.	En relación con las propiedades catalíticas. ....	71
5.4.	Recomendaciones .....	71

## **Lista de tablas**

### **Capítulo 2. Marco Teórico y Estado del Arte**

**Tabla 1:** Generalidades entre catalizadores homo- y heterogéneos. ....20

### **Capítulo 3. Experimental**

**Tabla 1:** Tratamientos térmicos realizados a los materiales de estudio. ....31

**Tabla 2:** Condiciones establecidas para los análisis por CG-FID. ....40

**Tabla 3:** Tiempos de retención y factores de respuesta del detector (FID). ....40

### **Capítulo 4. Resultados y Discusión**

**Tabla 1:** Propiedades texturales de los sólidos de estudio. ....45

**Tabla 2:** Condiciones de reacción empleadas en los blancos de reacción. ....57



## Lista de figuras

### Capítulo 2. Marco Teórico y Estado del Arte

<b>Figura 1:</b> Representación del efecto del catalizador en el transcurso de una reacción. ....	19
<b>Figura 2:</b> Síntesis de carbonilos saturados mediante vías de oxidación y reducción. ....	21
<b>Figura 3:</b> Isomerización de 1-octen-3-ol con RAPTA/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	24
<b>Figura 4:</b> Formación <i>in situ</i> de Ru <sup>0</sup> . ....	25
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de isomerización: sinergismo soporte/metal. ....	26

### Capítulo 3. Experimental

<b>Figura 1:</b> Espectrómetro de fluorescencia. ....	33
<b>Figura 2:</b> Sortómetro Micromeritics ASAP 2020 PLUS. ....	34
<b>Figura 3:</b> Difractómetro PANalytical EMPYREAN. ....	35
<b>Figura 4:</b> Equipo para los análisis de TPR/TPO (MICROMERITICS ChemiSorb 2720). ....	36
<b>Figura 5:</b> Sistema de reacción. ....	37
<b>Figura 6:</b> Sustratos y productos de reacción. ....	38
<b>Figura 7:</b> Cromatógrafo de gases (CG-14A). ....	38
<b>Figura 8:</b> Curva de calibración por el método de patrón interno. ....	39

### Capítulo 4. Resultados y Discusión

<b>Figura 1:</b> Rutenio soportado sobre $\gamma$ -alúmina. ....	46
<b>Figura 2:</b> Distribución del volumen de poro para los sólidos de estudio. ....	47
<b>Figura 3:</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> . ....	47
<b>Figura 4:</b> Difractogramas de los sólidos de estudio. ....	48
<b>Figura 5:</b> Perfiles de reducción de Rutenio soportado en distintos soportes. Adaptado de Li y colaboradores <sup>7</sup> . ....	50
<b>Figura 6:</b> Perfiles de reducción de los materiales de estudio. ....	51
<b>Figura 7:</b> TPO de nanopartículas de Ru soportadas sobre alúmina. ....	51
<b>Figura 8:</b> Perfiles de oxidación de los materiales de estudio. ....	52
<b>Figura 9:</b> Determinación del tiempo de reacción. ....	53
<b>Figura 10:</b> Determinación de la temperatura de reacción. ....	54
<b>Figura 11:</b> Determinación de la atmósfera de reacción. ....	54
<b>Figura 12:</b> Rutas de síntesis de un carbonilo saturado a partir del alcohol alílico. ....	55
<b>Figura 13:</b> Reevaluación del tiempo de reacción. ....	56

<b>Figura 14:</b> Porcentajes de conversión y selectividad de los catalizadores empleados en las reacciones con ALA. ....	58
<b>Figura 15:</b> Correlación entre la carga metálica y la conversión de ALA.....	59
<b>Figura 16:</b> Actividad de los catalizadores en función del TOF (ALA).....	60
<b>Figura 17:</b> Estabilidad de los materiales de estudio. ....	61
<b>Figura 18:</b> Porcentajes de conversión y selectividad de los catalizadores empleados en las reacciones con HEL. ....	62
<b>Figura 19:</b> Actividad de los catalizadores en función del TOF (HEL).....	62
<b>Figura 20:</b> Representación general del ciclo catalítico en catálisis heterogénea. ....	63
<b>Figura 21:</b> Mecanismo de reacción propuesto para las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados. ....	65

## Lista de acrónimos y abreviaciones

**°C:** Grados centígrados.

**XDR:** *X-Ray Diffraction* (por sus siglas en inglés) - Difracción de rayos X.

**TPO:** *Temperature Programmed Oxidation* (por sus siglas en inglés) – Temperatura Programada de Oxidación.

**TPR:** *Temperature Programmed Reduction* (por sus siglas en inglés) – Temperatura Programada de Reducción.

**IUPAC:** *International Union of Pure and Applied Chemistry* (por sus siglas en inglés) - Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

**min:** Minuto (unidad de tiempo).

**mL:** Mililitro (unidad de volumen).

**g:** Gramo (unidad de masa).

**ALA:** 2-propen-1-ol (alcohol alílico).

**PAL:** *n*-propanal.

**POH:** *n*-propanol.

**HEL:** 1-hexen-3-ol.

**HON:** 3-hexanona.

**HOL:** 3-hexanol.

**CG:** Cromatografía de Gases.

**FID:** Detector de ionización de llama.

**TOF:** *Turn Over Frequency* (por sus siglas en inglés) – frecuencia de Rotación.

**Cat:** Catalizador

**DME:** Dimetilsulfóxido

**Tol:** Tolueno

**Atm:** Atmósfera

**Selec:** Selectividad

**Conv:** Conversión

# Capítulo 1.

## Generalidades

### 1.1. Resumen

Se estudiaron las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados (2-propen-1-ol y 1-hexen-3-ol) con participación de catalizadores a base Rutenio (Ru) soportado sobre alúmina, sintetizados y caracterizados en el presente trabajo de investigación. Las propiedades fisicoquímicas y estructurales fueron contrastadas con las propiedades catalíticas con el fin de comprender la naturaleza de los procesos estudiados.

El documento se encuentra dividido en 5 capítulos, los cuales se describen a continuación:

**Capítulo 1. Generalidades:** Se muestran aspectos generales, en cuanto al resumen, introducción, justificación y objetivos del trabajo de investigación.

**Capítulo 2. Marco Teórico y Estado del Arte:** Se presentan conceptos que permitirán una mayor comprensión del tema de investigación al realizar una recopilación bibliográfica.

**Capítulo 3. Experimental:** Se detalla el método de síntesis, las técnicas de caracterización y la evaluación catalítica de los materiales sintetizados.

**Capítulo 4. Resultados y Discusión:** Se exponen y analizan los resultados obtenidos de la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de los materiales sintetizados.

**Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones:** Se manifiestan las conclusiones y recomendaciones a las que se llegó con el desarrollo de esta investigación.

Finalmente, las referencias bibliográficas son mostradas al culminar cada capítulo.

## 1.2. Introducción

El desarrollo de nuevas rutas de síntesis con un bajo impacto ambiental es una preocupación importante en la química. La eficiencia de un proceso puede definirse en términos de conversión, selectividad y economía atómica. La catálisis cumple con todos estos criterios y es una tecnología clave para el desarrollo de la química sostenible<sup>1</sup>. La isomerización de alcoholes alílicos en los correspondientes compuestos carbonílicos saturados es un proceso catalítico 100% eficiente en átomos<sup>2</sup>, contribuyendo así con la economía atómica. En este método, un metal de transición ayuda a la migración del doble enlace y éste, posteriormente se tautomeriza al compuesto carbonílico. Este enfoque conceptualmente atractivo se compara favorablemente con la vía clásica; es decir, reacciones de oxidación y reducción (o viceversa) secuenciales. Dentro de las investigaciones realizadas en este tipo de reacción, el producto secundario más reportado, corresponde a alcoholes alílicos hidrogenados, por lo tanto es oportuno plantear la propuesta de medir la selectividad hacia los productos de reacción más probables (isomerización/hidrogenación).

Las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados, se realizan mayoritariamente con catalizadores homogéneos, debido a que han mostrado gran actividad y selectividad en dicho proceso; sin embargo, se ha promovido el desarrollo de catalizadores heterogéneos que permitan llevar a cabo la transformación de los alcoholes alílicos, debido a su menor costo de producción y a la fácil separación catalizador/sustrato<sup>3</sup>.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se realizó la síntesis de nuevos materiales a base de Ru soportado sobre alúmina, con el fin de evaluar sus propiedades catalíticas en las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes alílicos. Los catalizadores se caracterizaron con el fin de comprender la naturaleza de los mismos, al relacionar sus características estructurales con los resultados catalíticos obtenidos.

El presente trabajo de investigación se realizó en el marco del proyecto con ID4737 "Síntesis y Caracterización de Nanocatalizadores Bifuncionales", financiado por la VRI en la convocatoria "Cultivando Semillas 2018".

### **1.3. Justificación**

Dentro de las prioridades de la química fina y/o síntesis orgánica, es importante encontrar nuevas rutas de reacción que además de ser viables desde el punto de vista energético, sean amigables con el medio ambiente. Las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados se llevan a cabo empleando en su mayoría catalizadores homogéneos que han demostrado alta eficiencia, sin embargo su uso conlleva a altos costos tanto en la síntesis de los mismos como en el proceso en general debido a procedimientos adicionales para la recuperación del catalizador y/o productos de reacción, razón por la cual, es pertinente desarrollar catalizadores heterogéneos fácilmente recuperables, reutilizables y eficientes que resuelvan las desventajas de los sistemas homogéneos bajo condiciones de reacción moderadas y rentables y que a la vez, su uso conduzca a una economía atómica, contribuyendo así con la química verde.

El empleo de Ru radica en el hecho de que este metal es el más utilizado en complejos organometálicos y catalizadores heterogéneos en las reacciones de hidrogenación/isomerización, en distintos estados de oxidación (0, 1+, 2+,3+, 4+). En cuanto a la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se ha establecido que ésta promueve la activación de alcoholes insaturados conllevando al proceso de isomerización de estos. Se pretende conocer, a través de esta investigación, si el desarrollo de sólidos a base de Ru soportado sobre alúmina, presentan un uso potencial en la hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados, lo que contribuirá a ampliar el conocimiento que se tiene sobre la química de este tipo de materiales. Finalmente se muestra la importancia de esta investigación para realizar un aporte al conocimiento científico.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo general**

Evaluar catalizadores a base de Rutenio tipo Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- ❖ Preparar catalizadores de Rutenio soportado en  $\gamma$ -Alúmina mediante el método de impregnación húmeda.
- ❖ Caracterizar estructuralmente los catalizadores sintetizados.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los materiales preparados en la reacción de hidrogenación/isomerización, teniendo en cuenta variables de operación como la temperatura, % Ru en el catalizador, tiempo y atmosfera de reacción.



### 1.5. Bibliografía

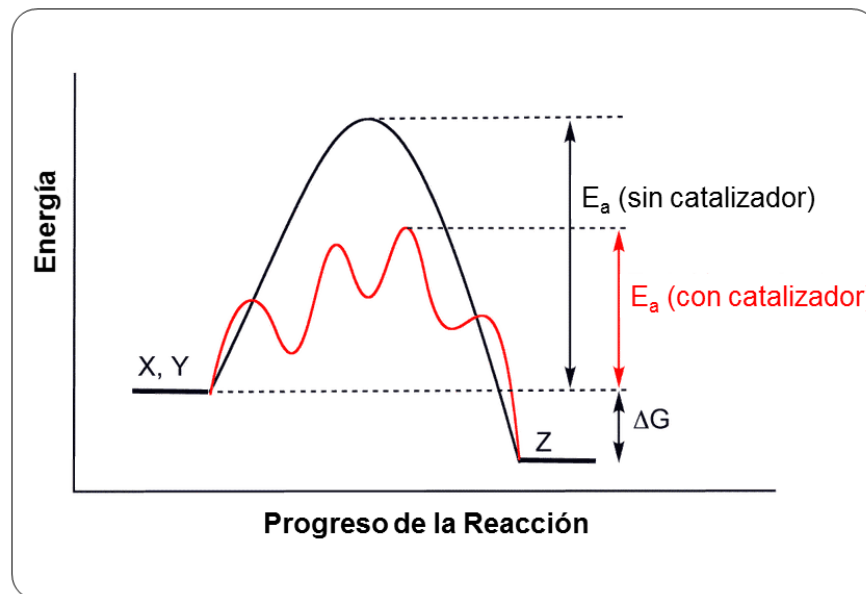
1. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 301–312 (2010).
2. Uma, R., Crévisy, C. & Grée, R. Transposition of allylic alcohols into carbonyl compounds mediated by transition metal complexes. *Chem. Rev.* **103**, 27–51 (2003).
3. Knözinger, H. & Kochloefl, K. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH. 117 (2003).

# Capítulo 2.

**Marco Teórico y  
Estado del Arte**

## 2.1. Catálisis: Aspectos generales

La catálisis es una herramienta, es un trabajo de ingeniería magnífico a nivel molecular, ésta se utiliza para describir procesos de muy diversa naturaleza pero con una característica en común<sup>1</sup>, el catalizador, éste se puede definir como un material que orienta la transformación de reactivos hacia productos específicos de una manera más eficiente, debido a que el catalizador modifica la cinética de los procesos (los acelera) sin cambiar la termodinámica ( $\Delta G$ ) de los mismos, como se observa en la Figura 1.



**Figura 1:** Representación del efecto del catalizador en el transcurso de una reacción.

La catálisis generalmente se puede dividir en dos tipos según las relaciones entre las fases de los catalizadores y los reactivos, es decir, catálisis homogénea y heterogénea<sup>2</sup>. En la catálisis homogénea, los catalizadores están en la misma fase que los reactivos y con frecuencia también los productos, primero beneficia el contacto catalizador-reactivo, señalando una alta eficiencia catalítica. Muchos catalizadores homogéneos están compuestos por un átomo metálico, o un grupo que contiene unos pocos átomos, estabilizados por ligandos apropiados. Por lo tanto, los sitios activos se pueden usar de manera efectiva y son fáciles de identificar. Además, las propiedades del catalizador, así como el rendimiento catalítico, pueden ajustarse racionalmente cambiando el ligando. En consecuencia, los catalizadores homogéneos generalmente poseen una alta actividad y selectividad; sin embargo, la principal limitante es separarlos de las materias primas y productos, restringiendo severamente su aplicación industrial<sup>3</sup>.

La catálisis heterogénea, por el contrario, cubre nominalmente todos los casos en los que los catalizadores y los reactivos se encuentran en diferentes fases. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la catálisis heterogénea se refiere a un catalizador sólido que cataliza una reacción de gas-gas o gas-líquido. Aunque los catalizadores heterogéneos suelen ser menos activos y/o selectivos en comparación con los catalizadores homogéneos, son bastante estables y fáciles de separar del sistema de reacción. Por lo tanto, la mayor parte de la catálisis industrial se basa hasta ahora en procesos que involucran catalizadores heterogéneos<sup>4</sup>.

La comparación de las ventajas, desventajas y generalidades de los catalizadores homogéneos y heterogéneos<sup>5</sup> se muestran en la Tabla 1.

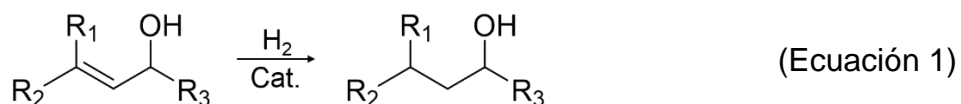
**Tabla 1:** Generalidades entre catalizadores homo- y heterogéneos.

<b>Propiedades</b>	<b>Catalizador homogéneo</b>	<b>Catalizador heterogéneo</b>
<b>Recuperación del catalizador</b>	difícil y costoso	fácil y económico
<b>Estabilidad térmica</b>	deficiente	buena
<b>Selectividad</b>	excelente / buena	buena / deficiente
<b>Sitios activos</b>	átomos aislados o grupos, a menudo con ligando	sitios activos múltiples
<b>Estado electrónico metálico común</b>	positivo	metálico

La catálisis ha desempeñado un papel central en la industria química y sociedad moderna. Más del 85% de los productos químicos actuales se producen mediante procesos catalíticos y la catálisis industrial contribuye, directa e indirectamente a través de procesos y productos, en aproximadamente el 25% del producto interno bruto en los países desarrollados<sup>6</sup>, además la catálisis heterogénea es más atractiva económicamente<sup>7</sup> debido a que la separación catalizador/producto es más simple y completa.

### **2.2. Reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados**

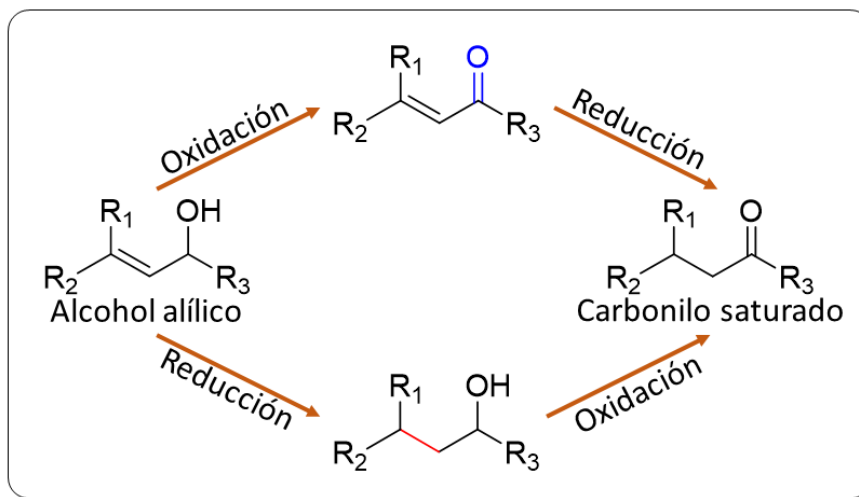
La reducción catalítica de dobles enlaces en alcoholes alílicos es un proceso en el cual, átomos de hidrógeno deben estar presentes y sobre todo deben estar disponibles para poder unirse al doble enlace y convertirlo en uno sencillo<sup>8</sup> (Ec. 1).



La isomerización de alcoholes alílicos conlleva a la formación de compuestos carbonílicos saturados (cetonas y aldehídos), ésta reacción es importante en la química orgánica, ya que proporciona intermediarios sintéticos valiosos<sup>9</sup>. Algunos de los procedimientos bien conocidos para la transformación de alcoholes alílicos en carbonilos saturados son:

- (i) Reacciones de oxidación y reducción convencionales en dos etapas.

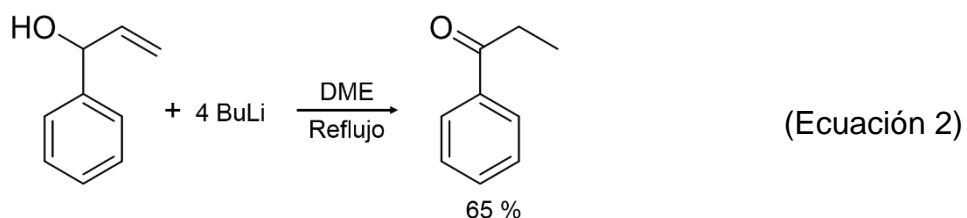
Este procediendo corresponde a la vía clásica para la obtención de compuestos carbonílicos saturados a partir de alcoholes alílicos, consta de dos pasos que combinan oxidación y reducción o viceversa (Figura 2). Los sustratos sensibles y/o complejos (múltiples grupos funcionales) pueden modificarse a compuestos no deseados bajo las condiciones de oxidación y/o reducción<sup>10</sup>.



**Figura 2:** Síntesis de carbonilos saturados mediante vías de oxidación y reducción.

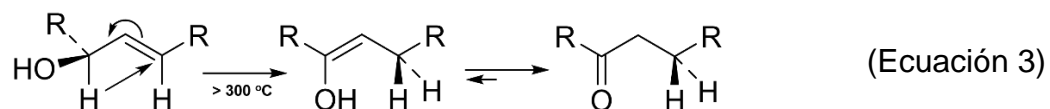
- (ii) Una reacción controlada con 4 equivalentes de n-BuLi<sup>11</sup>.

El tratamiento de alcoholes alílicos con n-BuLi para producir carbonilos saturados (Ec. 2), presenta desventajas, entre ellas la formación de productos secundarios no deseados.



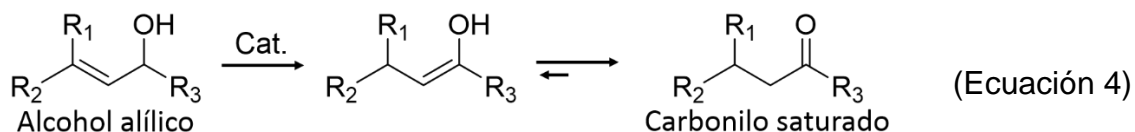
(iii) Termólisis del alcohol alílico a 302–368 °C<sup>12</sup>.

Calentar alcoholes alílicos a >300 °C es muy poco práctico, sin embargo se genera el producto de isomerización (Ec. 3).



(iv) Un proceso redox interno en un solo recipiente mediado por catalizadores de metales de transición<sup>13</sup>.

Se fundamenta en la participación de un metal de transición, de tal forma que ayuda a la migración del doble enlace carbono-carbono a un enolato o enol, que se tautomeriza al compuesto carbonilo en una reacción “one-pot” (Ec. 4).



Un análisis detallado de los métodos mencionados anteriormente revela que (i, ii y iii) son muy poco prácticos, debido a que se obtienen productos no deseados, se utilizan condiciones de alta temperatura y los reactivos en las etapas de oxidación/reducción puede ser tóxicos y/o costosos<sup>14</sup>. Sin embargo la isomerización catalítica de alcoholes alílicos (iv) es una estrategia atractiva para la síntesis de compuestos carbonílicos saturados, especialmente porque es un proceso con un 100% de economía atómica y además proporciona intermediarios sintéticos valiosos.<sup>15</sup>

Dentro de los estudios publicados sobre las reacciones de isomerización, el producto secundario más reportado es la hidrogenación de los alcoholes insaturados respectivos<sup>16–18</sup>, por lo tanto es de suma importancia tener en cuenta

dicho producto de reacción. La selectividad hacia uno u otro producto de reacción (hidrogenación o isomerización) depende en gran medida del catalizador empleado. En la literatura se evidenció que el estudio de este tipo de reacciones es principalmente realizada por medio de catalizadores homogéneos y tan solo unos pocos estudios lo hacen empleando catalizadores heterogéneos como se mostrará en los siguientes apartados.

### **2.3. Catalizadores homogéneos en reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados**

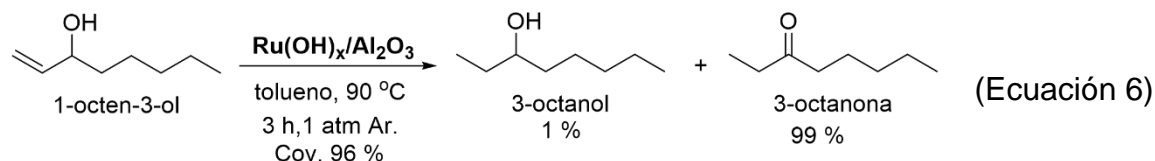
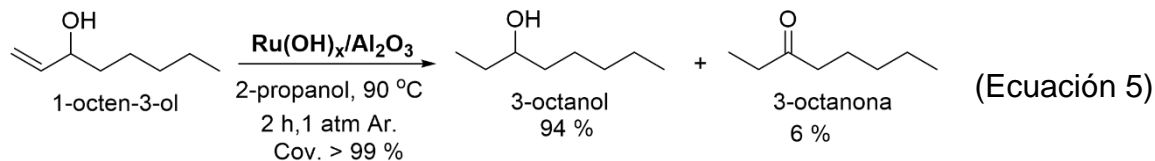
Se encontró que este tipo de reacciones es predominantemente realizada mediante el uso de complejos a base de metales de transición como Fe, Cu, Ni, Pd, Ru, Rh e Ir<sup>19</sup>, siendo los más empleados los que implican Ru.

Los estados de oxidación de los complejos a base de Ru<sup>14</sup> reportados en las reacciones de hidrogenación/isomerización abarcan Ru<sup>n</sup>, donde n = 1+, 2+, 3+, 4+, dichos catalizadores presentan una alta actividad y selectividad hacia los procesos de isomerización y/o hidrogenación dependiendo del catalizador homogéneo empleado. A pesar de informar buenos resultados, los sistemas homogéneos no dejan de presentar desventajas, en cuanto a los costos de síntesis y separación de los productos y/o reactivos de reacción del catalizador<sup>20</sup>.

### **2.4. Catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados**

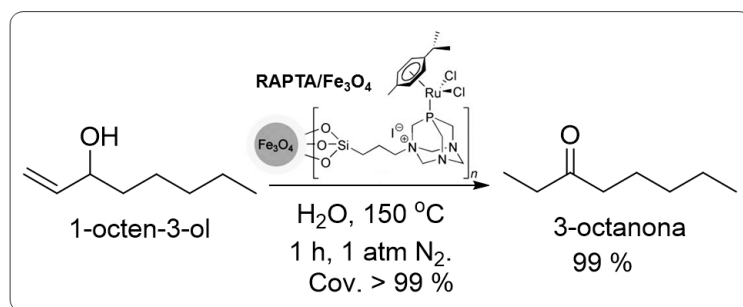
Aprovechando la estabilidad térmica y la fácil separación del catalizador del medio de reacción, se promueve la catálisis heterogénea en las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados. En la literatura se han reportado pocos estudios empleando este tipo de catálisis, en los cuales se usan metales como Au<sup>21</sup>, Ru<sup>18</sup>, Rh<sup>22</sup> y Pd<sup>23</sup> soportados en materiales inorgánicos como óxidos metálicos y materiales orgánicos (carbones), además se han realizado estudios con catalizadores bimetálicos del tipo Pd-Ag<sup>24</sup>. Teniendo en cuenta que el presente trabajo de investigación se desarrolló con materiales que incluyen Ru, a continuación se describen las investigaciones más relevantes sobre los catalizadores heterogéneos a base de Ru empleados en las reacciones de estudio.

Kim y Yamaguchi<sup>17,18</sup> reportaron la actividad del catalizador  $\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  en las reacciones de hidrogenación/isomerización de 1-octen-3-ol (Ec. 5 y 6).



Es interesante observar que la selectividad hacia el producto de hidrogenación o isomerización, está influenciada por el medio de reacción, específicamente por el solvente, lo anterior se fundamenta en que el 2-propanol actúa como solvente y fuente de hidrógeno, lo cual beneficia la hidrogenación del alcohol insaturado (Ec. 5). Al emplear el tolueno como solvente se favorece el proceso de isomerización (Ec. 6). Es de resaltar que en ambos casos existe presencia del producto de isomerización e hidrogenación, además, la actividad catalítica se debe a las especies soportadas de Rutenio ( $\text{Ru(OH)}_x$ ), debido a que evaluaron si el soporte poseía propiedades catalíticas y determinaron que no presenta actividad en este tipo de reacciones.

García y colaboradores<sup>25</sup> soportaron un complejo de Ru sobre nanopartículas de óxido de Hierro, obteniendo una alta actividad catalítica en cortos tiempos de reacción con la ayuda de microondas, como se observa en la Figura 3.

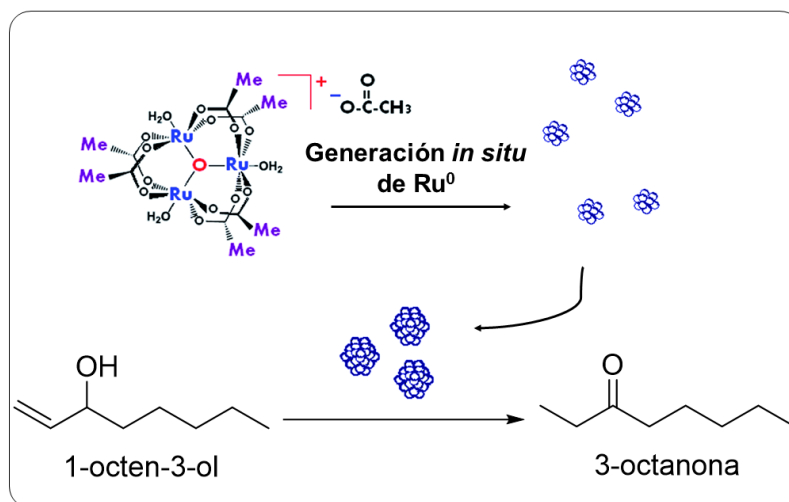




Dicho material (RAPTA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) presenta una selectividad del 99% hacia el producto de isomerización del 1-octen-3-ol, lo que indica que mediante el empleo del catalizador adecuado se puede controlar la obtención del producto de interés.

Menéndez y colaboradores<sup>26</sup> compararon la actividad catalítica del sistema homogéneo ([RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PTA Me)]) con el complejo inmovilizado en montmorillonita K-10 ([RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PTA Me)]/montmorillonita K-10), en reacciones de hidrogenación/isomerización del sustrato 1-octen-3-ol, donde los resultados demostraron una alta actividad en el primer sistema y una actividad más baja en el heterogéneo, la ventaja de este último, es la posibilidad de reutilizar el catalizador, separándose fácilmente mediante filtración simple y reciclado varias veces (hasta 11 ejecuciones consecutivas) manteniendo su eficiencia.

La exploración de la reacción de isomerización catalítica de 1-octen-3-ol a 3-octanona, en presencia de acetato de μ-oxo-triRutenio como precatizador en disolventes alcohólicos, ha establecido que el catalizador es de naturaleza heterogénea y se lleva a cabo mediante la formación de nanopartículas de Ru<sup>0</sup> formadas *in situ*<sup>27</sup>, como se observa en la Figura 4.



**Figura 4:** Formación *in situ* de Ru<sup>0</sup>.

La principal conclusión del trabajo anterior, establece que el complejo de Ru<sup>3+</sup> es catalíticamente inactivo en el proceso de isomerización del 1-octen-3-ol, además, la reacción de isomerización es catalizada por agregados de Ru<sup>0</sup>, producto de la reducción *in situ* del complejo.

Es importante destacar que el estado de oxidación de Ru que presenta actividad catalítica en los procesos de hidrogenación/isomerización no es constante, por lo

tanto es pertinente evaluar el efecto de este parámetro en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

## 2.5. Importancia de la alúmina como soporte

Distintas fases del óxido de aluminio o alúmina han sido reportadas<sup>28</sup>, entre ellas la alúmina-alfa ( $\alpha$ ), kappa ( $\kappa$ ), xeta ( $\chi$ ), gamma ( $\gamma$ ), theta ( $\theta$ ), eta ( $\eta$ ) y delta ( $\delta$ ). Las alúminas de transición se caracterizan por la porosidad, elevadas áreas superficiales específicas y el gran número de defectos en sus estructuras. Las alúminas con fases cristalinas de bajas temperaturas, entre ellas la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  son altamente importantes en aplicaciones como la catálisis<sup>28</sup>, empleándose especialmente como soporte, debido a su inercia química y su alta resistencia mecánica<sup>29</sup>.

El óxido de Aluminio como soporte en este tipo de reacciones (hidrogenación/isomerización) es de gran importancia, debido a que un reporte establece que el Pd soportado en alúmina<sup>30</sup> es un catalizador activo en la isomerización del alcohol alílico, es de resaltar que la activación del alcohol por la alúmina se debe a la participación de los sitios ácidos de Lewis del soporte, lo que conlleva a la deshidrogenación oxidativa por el metal y la posterior transferencia de hidruro, lo cual da como resultado la reacción de isomerización global sin la necesidad de adición de  $\text{H}_2$ , como se observa en la Figura 5.

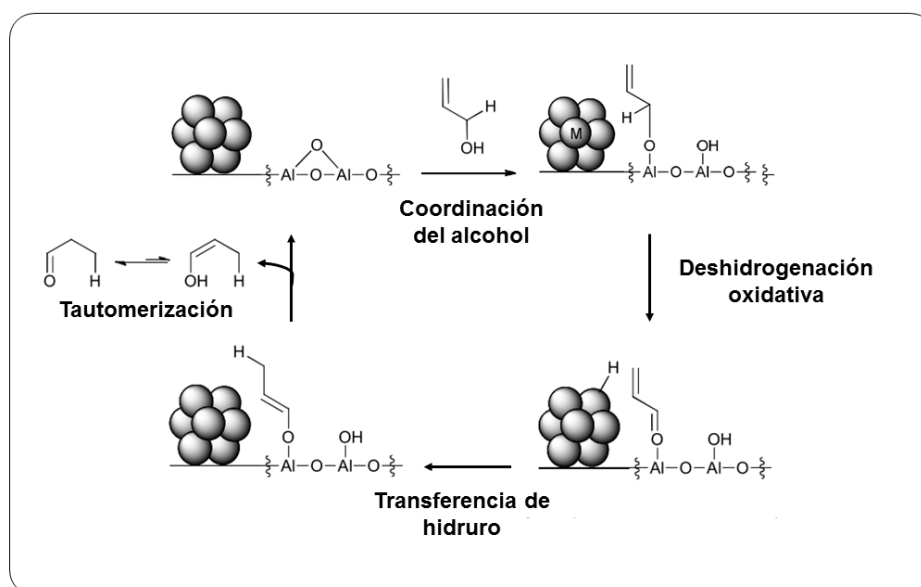


Figura 5: Mecanismo de isomerización: sinergismo soporte/metal.

Lo anterior sugiere la activación sinérgica (metal/soporte) del alcohol alílico por los sitios ácidos de Lewis del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), lo que posiciona y activa al sustrato para que el metal (Pd) produzca la transformación catalítica.

### 2.6. Bibliografía

1. Arturo Romero Salvador Y Luis Gutiérrez Jodra, E. S. Procesos Catalíticos, Catalizadores. *Real Acad. Ciencias Exactas, Físicas Y Nat.* 1–115 (2004).
2. Weitkamp, J., Ertl, G. & Knözinger, H. *Handbook of heterogeneous catalysis: Introduction.* Wiley-VCH. 1–48 (1997).
3. Rothenberg, G. *Catalysis: concepts and green applications: Homogeneous Catalysis.* Wiley-VCH. 77-125 (2017).
4. Knözinger, H. & Kochloefl, K. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley-VCH. 117 (2003).
5. Farnetti, E., Monte, R. Di & Kašpar, J. Homogenous and Heterogenous Catalysis. **II**, 1–10 (1999).
6. Chen, F., Jiang, X., Zhang, L., Lang, R. & Qiao, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Chinese J. Catal.* **39**, 893–898 (2018).
7. Castellanos, N. Reactores Químicos y Biológicos: Catálisis Heterogénea. 1–19 (2005).
8. Wisniak, J. Catalytic Hydrogenation. *Indian J. Chem. Technol.* **12**, 232–243 (2005).
9. Shagufta, Srivastava, A. K. & Panda, G. Isomerization of allylic alcohols into saturated carbonyls using phosphorus tribromide. *Tetrahedron Lett.* **47**, 1065–1070 (2006).
10. Scalambra, F., Lorenzo-Luis, P., de los Rios, I. & Romerosa, A. Isomerization of allylic alcohols in water catalyzed by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **393**, 118-148 (2019).
11. Dimmel, D. R., Fu, W. Y. & Gharpure, S. B. Allyl Alcohol to Saturated Ketone Isomerizations in the Presence of Alkali Metal or n-Butyllithium. *J. Org. Chem.* **41**, 3092–3096 (1976).
12. Andrist, A. H., Slivon, L. E. & Graas, J. E. Thermal isomerization of allylic alcohols to saturated ketones. *J. Org. Chem.* **43**, 634–637 (1978).

13. Langenbahn, M., Bernauer, K. & Süss-Fink, G. Mechanistische untersuchungen zur isomerisierung von allylalkohol zu propionaldehyd mit dem clusteranion  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$  als katalysator. *J. Organomet. Chem.* **379**, 165–170 (1989).
14. Garcia-Alvarez, J., Garcia-Garrido, S. E., Crochet, P. & Cadierno, V. Metal-catalyzed isomerization of allylic and propargylic alcohols in aqueous media. *Curr. Top. Catal.* **10**, 35–56 (2012).
15. Shul'pin, G. B. Organic Reactions Catalyzed by Metal Complexes. Nauka. 285 (1988).
16. Voronova, K., Udvardy, A., Be, A. C. & Katho, A. Hydrogenation and Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalyzed by a New Water-Soluble Pd – tetrahydrosalen Complex. *Organometallics* **32**, 4391–4401 (2013).
17. Yamaguchi, K. *et al.* Synthetic scope and mechanistic studies of  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalyzed heterogeneous hydrogen-transfer reactions. *Chem. - A Eur. J.* **11**, 6574–6582 (2005).
18. Kim, J. W., Koike, T., Kotani, M., Yamaguchi, K. & Mizuno, N. Synthetic scope of  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalyzed hydrogen-transfer reactions: An application to reduction of allylic alcohols by a sequential process of isomerization/Meerwein-Ponndorf-Verley-type reduction. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 4104–4109 (2008).
19. Titova, E. M. *et al.* Catalytic redox isomerization of allylic alcohols with rhodium and iridium complexes with ferrocene phosphine-thioether ligands. *J. Mol. Catal. A Chem.* **426**, 376–380 (2017).
20. Miranda, C. Síntesis y Caracterización de Catalizadores Heterogéneos Tipo M:Ru y Co/Soporte: Materiales ‘Composites’, y su Aplicacion en Reacciones de Oxidacion de Alcoholes. (Trabajo de grado de Maestría en Ciencias-Químicas. Universidad Del Cauca, 2013).
21. Ishida, T. *et al.* Formation of Gold Clusters on La–Ni Mixed Oxides and Its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes. *Chem. Lett.* **43**, 1368–1370 (2014).
22. Sahoo, S. *et al.* Single Site Supported Cationic Rhodium(I) Complexes for the Selective Redox Isomerization of Allylic Alcohols. *ChemCatChem* **4**, 243–250 (2012).
23. Maung, M. S., Dinh, T., Salazar, C. & Shon, Y. S. Unsupported micellar palladium nanoparticles for biphasic hydrogenation and isomerization of hydrophobic allylic alcohols in water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **513**, 367–372 (2017).
24. Moreno, M., Kissell, L. N., Jasinski, J. B. & Zamborini, F. P. Selectivity and

- Reactivity of Alkylamine- and Alkanethiolate-Stabilized Pd and PdAg Nanoparticles for Hydrogenation and Isomerization of Allyl Alcohol. *ACS Catal.* **2**, 2602–2613 (2012).
25. García-Garrido, S. E., Francos, J., Cadierno, V., Basset, J. M. & Polshettiwar, V. Chemistry by nanocatalysis: First example of a solid-supported RAPTA complex for organic reactions in aqueous medium. *ChemSusChem* **4**, 104–111 (2011).
  26. Menéndez-Rodríguez, L., Crochet, P. & Cadierno, V. Catalytic isomerization of allylic alcohols promoted by complexes  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})(\text{PTA-Me})]$  under homogeneous conditions and supported on Montmorillonite K-10. *J. Mol. Catal. A Chem.* **366**, 390–399 (2013).
  27. Hitrik, M. & Sasson, Y. Aggregation of catalytically active Ru nanoparticles to inactive bulk, monitored in situ during an allylic isomerization reaction. Influence of solvent, surfactant and stirring. *RSC Adv.* **8**, 1481–1492 (2018).
  28. Perera, Y., Castruita de León, G. & Suacedo, E. Síntesis y Caracterización de Alfa-Alúmina vía Sol-Gel: Alúminas de transición. *Académica Española.* 10–18 (2012).
  29. Castro, P. P. Cerámica y Vidrio de alúminas estables de alta superficie específica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* **52**, 251–267 (2013).
  30. Zsolnai, D., Mayer, P., Szori, K. & London, G. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalysed redox isomerisation of allyl alcohol: Application in aldol condensation and oxidative heterocyclization reactions. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 3814–3820 (2016).

# Capítulo 3.

**Experimental**

Para el desarrollo y cumplimiento de los objetivos definidos, se estableció una metodología que incluye la síntesis de los catalizadores, caracterización y evaluación catalítica en reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados.

### 3.1. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores a base de Ru, se prepararon mediante la impregnación húmeda<sup>1</sup> de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ketjen CK 300) en polvo con una solución acuosa de la sal precursora del metal, correspondiente a  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Merck, >99%). La suspensión resultante se calentó lentamente a 70 °C bajo agitación continua y se mantuvo a esa temperatura hasta la evaporación casi completa del agua (aproximadamente 1 h). El residuo sólido se secó a 100 °C durante 12 h, posteriormente los catalizadores se calcinaron en flujo de aire a 400 °C por 4 h, seguidamente se les realizó un tratamiento reductivo en flujo de hidrógeno a 350 °C (CRYOGAS Grado 5.0) como se muestra en la Tabla 1. Finalmente, los materiales fueron almacenados en un desecador hasta su utilización.

**Tabla 1:** Tratamientos térmicos realizados a los materiales de estudio.

Precursor	Material *	% Ru **	Reducción
$\text{RuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ru}_{(5.0\text{ h})}/\text{Al}$	5	Sin tratamiento de reducción
	$\text{Ru}_{(5.1\text{ h})}/\text{Al}$	5	350 °C * 1 h
	$\text{Ru}_{(5.4\text{ h})}/\text{Al}$	5	350 °C * 4 h
	$\text{Ru}_{(3.4\text{ h})}/\text{Al}$	3	350 °C * 4 h
	$\text{Ru}_{(1.4\text{ h})}/\text{Al}$	1	350 °C * 4 h

\* Nomenclatura "Ru(%Metal. Tiempo de reducción)/Al, Al= $\text{Al}_2\text{O}_3$  \*\* Teórico

Se realizan diferentes tratamientos en la reducción del precursor con el fin de:

1. Reducir completa o parcialmente las especies oxigenadas de Ru. Aplica para  $\text{Ru}_{(5.4\text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(3.4\text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(1.4\text{ h})}/\text{Al}$ .
2. Buscar posibles evidencias de sinergismo o antagonismo entre especies oxigenadas de Ru y Ru metálico, por lo cual se realiza una reducción por 1 h. Aplica para  $\text{Ru}_{(5.1\text{ h})}/\text{Al}$ .

3. Conocer el comportamiento catalítico de especies oxigenadas de Ru. Aplica para Ru<sub>(5.0 h)</sub>/Al.
4. Disminuir la carga metálica para reducir el tamaño de partícula de la fase activa y determinar el cambio en las propiedades catalíticas de los sólidos. Aplica para Ru<sub>(5.4 h)</sub>/Al, Ru<sub>(3.4 h)</sub>/Al, Ru<sub>(1.4 h)</sub>/Al.

Para efectos de comparación se utilizó el catalizador comercial C-Ru<sub>(5)</sub>/Al (5 % p/p Ru soportando sobre alúmina) (ALDRICH), el cual se encuentra reducido, seco y en polvo. Al material de referencia no se le realizó ningún tratamiento térmico.

### 3.2. Caracterización de los catalizadores

Las principales propiedades de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad, tienen una dependencia de la morfología, textura, composición química de la superficie y estructura del catalizador sólido. Por lo tanto, se pueden emplear muchas técnicas físicas y químicas en la caracterización de los sólidos para encontrar relaciones entre estructura y propiedades catalíticas<sup>2</sup>. A continuación se describen las técnicas utilizadas y las condiciones que se requieren para cada una de ellas. Se incluyen técnicas de caracterización clásicas de adsorción, análisis térmicos y espectroscópicas.

#### 3.2.1. Análisis elemental

La Fluorescencia de Rayos X por Longitud de Onda Dispersiva (WDXRF)<sup>3</sup>, es una de las técnicas más poderosas y bien establecidas para el análisis elemental, en este trabajo sirvieron para determinar el contenido de Ru soportado en los materiales sintetizados. El experimento de fluorescencia de rayos X comienza cuando una muestra de composición desconocida es irradiada con fotones de alta energía desde un tubo de rayos X, lo que induce a la transición de electrones entre orbitales atómicos y da como resultado la emisión de fotones fluorescentes, cuando los átomos vuelven a su estado fundamental. Mediante la medición de la energía y la intensidad (velocidad de conteo) de estos fotones, se obtiene la composición elemental.





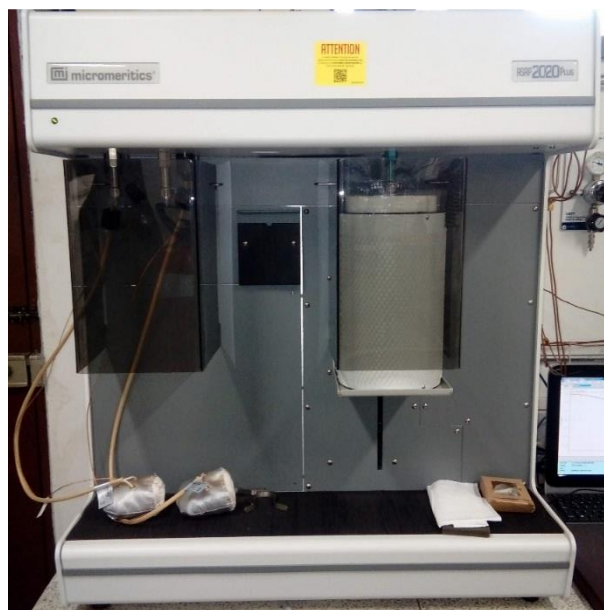
**Figura 1:** Espectrómetro de fluorescencia.

Para conocer el contenido metálico de los catalizadores sintetizados, se empleó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (WDXRF) de marca Thermo SCIENTIFIC ARL OPTIM'X (Figura 1). El análisis, se realizó con aproximadamente 500 mg de material sintetizado.

### 3.2.2. Análisis de área superficial y porosidad

La adsorción física de gases, también llamada fisisorción, es una técnica empleada para la determinación del área superficial, volumen y diámetro de poro en sólidos. Es un proceso no destructivo que se basa en las interacciones que se dan entre el gas adsorbido y la superficie del catalizador, gracias a las fuerzas de bajo contenido energético presentes (fuerzas de Van der Waals)<sup>4</sup>. El adsorbato más utilizado en la técnica de fisisorción es el Nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a esta temperatura, las moléculas de  $\text{N}_2$  forman una monocapa en la superficie del catalizador, agrupándose tan próximas como les sea posible. De esta manera y conociendo el número de moléculas adsorbidas para formar la monocapa, es posible determinar el área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), mediante el método *BET* (*Brunauer-Emmett-Teller*)<sup>5</sup>. Además la adsorción-desorción del  $\text{N}_2$  se caracteriza mediante una isoterma representativa del

material que proporciona información acerca de las características superficiales, como tipo de porosidad, volumen poroso y la distribución del tamaño de los poros<sup>6</sup>. Los resultados de esta técnica son de mucha importancia, debido a que permite conocer la superficie disponible de la  $\gamma$ -alúmina para la dispersión del metal (Ru).



**Figura 2:** Sortómetro Micromeritics ASAP 2020 PLUS.

Las propiedades texturales de los sólidos fueron obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  ( $77\text{ K}$ ) en un sortómetro de marca Micromeritics ASAP 2020 PLUS (Figura 2). Los parámetros se determinaron por los métodos BET (área superficial)<sup>5</sup>, la distribución de poros con el método BJH<sup>7</sup> y  $t$ -Plot (volumen de poro). Para realizar este análisis se toma aproximadamente 100 mg de material y se somete a un proceso de desgasificación el cual consta de dos etapas, una fase de evacuación en la cual se aumenta la temperatura hasta  $100\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantiene por 60 min, posteriormente en la fase de calentamiento se dispone la muestra a  $340\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantiene por 480 min, ambas fases se realizan bajo un sistema de alto vacío. Finalmente, cuando termina la desgasificación, se pasan al puerto de análisis donde se da inicio al mismo.

### 3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X, se emplea para la determinación de las propiedades estructurales y cristalográficas de los catalizadores. Es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de especies y estructuras, proporcionando información cualitativa y cuantitativa acerca de las fases cristalinas presentes en las muestras. La difracción de los rayos X ocurre cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar (rayos X), incide sobre una muestra cristalina y se produce un fenómeno conocido como difracción. Las ondas dispersadas por el cristal que interfieren de forma constructiva dan lugar a la aparición de máximos de intensidad, según ciertas direcciones que vienen determinados por la ecuación de Bragg<sup>8</sup>.



**Figura 3:** Difractómetro PANalytical EMPYREAN.

Los análisis de los sólidos se realizaron por difracción de rayos X empleando un difractómetro PANalytical EMPYREAN (Figura 3). Las medidas se llevaron a cabo con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$ ; 40KV y 40mA) y un detector de rayos X PIXcel<sup>3D</sup>, se trabajó en modo de barrido continuo, desde  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ , empleando un paso de  $0,026^\circ$  y un tiempo por paso de 50 s.

### 3.2.4. Reducción y oxidación a temperatura programada (TPR/TPO).

En la técnica TPR, un material se somete a un aumento de temperatura programado, mientras que una mezcla de gas reductor pasa a través del sólido (generalmente, Hidrógeno diluido en algún gas inerte como Nitrógeno o Argón). En la técnica de TPO una mezcla de gas oxidante (Oxígeno en Helio) fluye en la muestra. Las tasas de reducción u oxidación se miden continuamente al controlar el cambio en la composición de la mezcla reactiva después del paso por el reactor. La disminución en la concentración de  $H_2$  u  $O_2$  en el gas efluente con respecto al porcentaje inicial monitorea el progreso de la reacción, mediante la obtención de un perfil de reducción u oxidación<sup>9</sup>. Esta técnica sirve para determinar las condiciones de reducción más eficientes, identificar las fases precursoras soportadas, sus interacciones con el soporte y conocer el estado químico de la fase activa en los catalizadores, entre otras.



**Figura 4:** Equipo para los análisis de TPR/TPO (MICROMERITICS ChemiSorb 2720).

Los análisis de reducción y oxidación a temperatura programada (TPR/TPO), se llevaron a cabo en un equipo MICROMERITICS ChemiSorb 2720 (Figura 4). Los experimentos se realizaron en un reactor en forma de U y sobre un lecho de lana de cuarzo fueron cargados aproximadamente 100 mg (TPR) y 200 mg (TPO) de material, a los cuales se les realizó un tratamiento a 150 °C, con un flujo de

30 mL/min de  $N_2$  por 1 hora, con el fin de eliminar humedad e impurezas. A continuación y luego de enfriar a temperatura ambiente, el reactor pasa al puerto de análisis donde fluye una mezcla reductora compuesta por 10% de  $H_2/Ar$  para TPR y 5% de  $O_2/He$  para TPO, con un flujo de 30 mL/min para los dos análisis. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura con una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura final de 600 °C para TPR y 800 °C para TPO. El consumo de  $H_2$  y  $O_2$  se determinó a través de una celda de conductividad térmica (TCD), el agua producto de la reducción u oxidación es retenida en una trampa fría (-10 °C) antes de llegar al TCD.

### 3.3. Evaluación catalítica

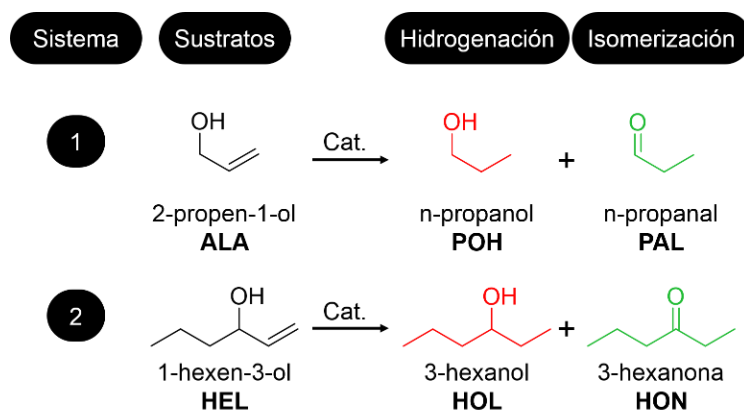
Para determinar las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) de los materiales de estudio en las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados, se utilizó un reactor tipo “batch” de vidrio con regulación de presión, agitación y temperatura. Además el sistema cuenta con un puerto para extraer muestra desde el seno de la solución (Figura 5).



**Figura 5:** Sistema de reacción.

### 3.3.1. Caracterización de los productos de reacción

Para cuantificar la transformación de los sustratos de estudio (2-propen-1-ol, Merck, >99%; 1-hexen-3-ol, Alfa Aesar, 98%) y los productos de reacción (Figura 6), se empleó cromatografía de gases con detección por ionización de llama (CG-FID).



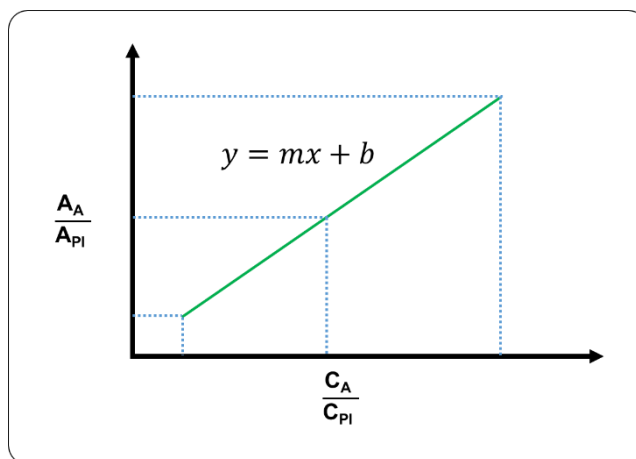
**Figura 6:** Sustratos y productos de reacción.

Los análisis CG-FID se realizaron en un equipo Shimadzu GC-14A, equipado con un sistema de datos cromatográfico (CDS) BaseLine®N-2000 y un detector de ionización de llama (FID) (Figura 7).



**Figura 7:** Cromatógrafo de gases (CG-14A).

Para los análisis mediante CG-FID, se empleó el método de patrón interno, el cual consiste en añadir a cada uno de los puntos de la curva y las muestras, la misma cantidad o concentración de patrón interno<sup>10</sup>, se utilizó el *n*-Dodecano (Acros Organics, 99%) como patrón interno (PI). Respecto a las curvas de calibración, en estas se representa gráficamente las relaciones entre el área del analito ( $A_A$ ) y patrón interno ( $A_{PI}$ ) vs concentración de analito ( $C_A$ ) y patrón interno ( $C_{PI}$ ), como se observa en la Figura 8. Se utilizaron relaciones molares de analito/patrón interno (analitos: sustratos y productos de reacción) entre 0,1 - 0,9.



**Figura 8:** Curva de calibración por el método de patrón interno.

De la ecuación de la línea recta y si  $b=0$ , se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{A_A}{A_{PI}} = m \frac{C_A}{C_{PI}}$$

Donde  $m$  corresponde al factor de respuesta (Fr). Teniendo en cuenta lo anterior se puede despejar la concentración del analito.

$$C_A = \frac{A_A}{A_{PI}} * \frac{C_{PI}}{m}$$

El crudo de reacción fue analizado por CG-FID, durante el transcurso de la reacción se extraen alícuotas del reactor, se centrifugan y después de retirar el sólido se adiciona el patrón interno en proporción de 8,5 mg de PI por cada 100 mg de muestra.

En la Tabla 2, se muestran las condiciones establecidas para los análisis por CG-FID de los alcoholes insaturados evaluados en el presente estudio.

**Tabla 2:** Condiciones establecidas para los análisis por CG-FID.

<b>Sistema</b>		<b>1</b>	<b>2</b>
<b>Condiciones de análisis</b>	<b>Columna</b>	RTX <sup>®</sup> -5	BP20
	<b>Fase estacionaria</b>	5% difenil-95% dimetilpolisiloxanol	Polietilenglicol
	<b>Polaridad</b>	Apolar	Polar
	<b>T Inyector</b>	250 °C	250 °C
	<b>T Detector</b>	250 °C	250 °C
	<b>Gas de arrastre</b>	N <sub>2</sub> (5.0 Cryogas)	
	<b>Flujo de columna</b>	2,0 mL/min	
	<b>Programa de temperatura</b>	40 °C (3 min) 20 °C/min 80 °C (0 min) 30 °C /min 230 °C (1 min)	40 °C (4 min) 10 °C /min 100 °C (0 min)

Los tiempos de retención de los alcoholes insaturados, productos de reacción, solvente, patrón interno y factores de respuesta del detector (FID) se muestran en la Tabla 3, bajo las condiciones establecidas (Tabla 2).

**Tabla 3:** Tiempos de retención y factores de respuesta del detector (FID).

<b>Sistema</b>	<b>1</b>				<b>2</b>			
<b>Columna</b>	RTX <sup>®</sup> -5				BP20			
<b>Compuesto</b>	ALA	POH	PAL	PI	HEL	HOL	HON	PI
<b>tr * (min)</b>	2,50	2,60	2,36	9,49	7,98	6,96	3,97	7,48
<b>Fr **</b>	0,2393	0,2311	0,2345	-	0,5357	0,5386	0,5319	-

\* tr = tiempo de retención. \*\* Fr = factor de respuesta (FID).

Las inyecciones para las curvas de calibración y muestras de reacción se realizaron por duplicado, con el fin de obtener certeza de los resultados obtenidos.

La conversión<sup>11</sup> es expresada de acuerdo a la transformación del respectivo alcohol insaturado (ALA o HEL), de la siguiente forma:



$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{mol sustrato transformado}}{\text{mol sustrato inicial}} * 100$$

La selectividad<sup>11</sup> se representa en función del producto de reacción (hidrogenación o isomerización), como se muestra a continuación.

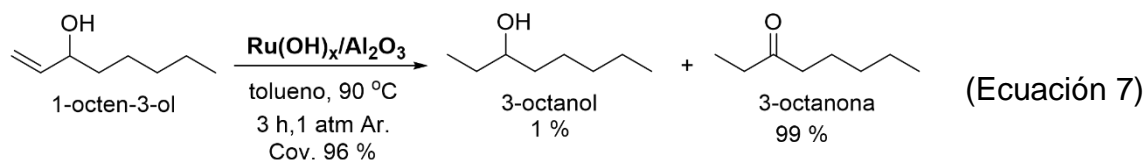
$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\text{mol producto reacción}}{\text{mol sustrato transformado}} * 100$$

La actividad de los catalizadores se expresa en frecuencias de rotación (TOF)<sup>12</sup>, ya que relaciona la cantidad de sustrato transformado en relación con la concentración de metal en el catalizador y el tiempo de reacción, como se observa a continuación.

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol sustrato transformado}}{\text{mol Ru} * t}$$

### 3.3.2. Acondicionamiento de la reacción

Teniendo en cuenta las condiciones de reacción reportadas por Yamaguchi y colaboradores<sup>13</sup> (Ec. 7) y que a su vez, estas favorecen el producto de isomerización (3-octanona). Se planteó realizar el acondicionamiento de la reacción utilizando el catalizador de referencia y el ALA, bajo las siguientes condiciones, 10 mL de solvente (Tolueno), 1 atm de presión, 3,34 mmol de ALA y 5% en peso de catalizador para establecer parámetros como, tiempo, temperatura y atmósfera de reacción (Ec. 8).



Inicialmente se realizó un seguimiento de la reacción bajo atmósfera neutra (N<sub>2</sub>) (Ec. 8), para establecer el tiempo de reacción. Posteriormente se realizaron ensayos a diferentes temperaturas (60,75 y 90 °C), seguidamente se exploró la influencia de

la atmósfera de reacción, por lo cual se utilizaron medios oxidante neutro (N<sub>2</sub>), (Aire, O<sub>2</sub>) y reductor (H<sub>2</sub>).



Los productos de reacción se caracterizaron inicialmente por cromatografía de gases con un equipo Trace 1300 acoplado a un espectrómetro de masas ISQLT Thermo Scietific, operado en modo de impacto electrónico.

Luego de establecer las mejores condiciones, se trabajó la reacción: i) sin catalizador y ii) en ausencia de fase activa, es decir, con el soporte (blancos de reacción), con el fin de determinar procesos espontáneos o actividad de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados. Finalmente, bajo las condiciones establecidas se da inicio a los ensayos catalíticos propios de este estudio.

### 3.3.3. Estabilidad

La estabilidad de los catalizadores se evaluó en función de la reciclabilidad, para determinarla, se lavaron después del uso con agua desionizada y se secaron durante 12 h a 80 °C antes de realizar una nueva reacción, este proceso se efectuó dos veces para completar tres ciclos de uso.

## 3.4. Bibliografía

1. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I. & Verykios, X. E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts : Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Appl. Catal. A Gen.* **344**, 45–54 (2008).
2. Leofanti, G. *et al.* Catalyst characterization : characterization techniques. *Catal. Today.* **34**, 307–327 (1997).
3. Beckhoff, Burkhard, et al., eds. Handbook of practical X-ray fluorescence

- analysis: Introduction. *Springer Science & Business Media*, 1-26 (2006).
4. AMAYA, A. Producción De Hidrógeno Por Oxidación Parcial De Metano Sobre Espinelas De Aluminato De Níquel: Adsorción física de gases. Trabajo fin de grado ingeniería química. 12-14 (Universidad del País Vasco, 2015).
  5. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
  6. Martínez, J. C. Isotermas de Adsorción de Materiales Mesoporosos de Sustancias Precursoras de Contaminantes en Combustibles Fósiles. XXXI Congreso Nacional de Termodinámica. At Durango, México (2016).
  7. Barrett, E., Joyner, L. & Halenda, P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1896**, 373-380 (1951).
  8. James, E. K. Nitrogen Fixation. X-Ray Crystallography Lauren. *Encycl. Appl. Plant Sci.* **1**, 271–277 (2016).
  9. Fadoni, M. & Lucarelli, L. Temperature programmed desorption , reduction , oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts . Theoretical aspects , instrumentation and applications. *Chemical Physical Department.* 1–45 (1998).
  10. Fernandez Segovia, I. & Martínez García, E. Cuantificación de compuestos por cromatografía: Método del patrón interno. ETSIAMN - Universitat Politècnica de València. 1–8 (2005).
  11. Carrasco, E. R. V. & Escobar, G. I. P. Oxidación catalítica de albendazol empelando como catalizador molibdeno soportado en nanotubos de carbono. *Rev Soc Quím Perú* **79**, 291–303 (2013).
  12. Rothenberg, G. *Catalysis: concepts and green applications*: Introduction. Wiley-VCH. 1-26 (2017).
  13. Yamaguchi, K. *et al.* Synthetic scope and mechanistic studies of Ru(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed heterogeneous hydrogen-transfer reactions. *Chem. - A Eur. J.* **11**, 6574–6582 (2005).

# Capítulo 4.

## Resultados y Discusión

A continuación se discutirá la caracterización fisicoquímica de los materiales de estudio obtenidos en esta investigación, contrastándola con las propiedades catalíticas demostradas en las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados.

### 4.1. Contenido metálico y propiedades texturales

El análisis elemental de los materiales sintetizados y del material de referencia, muestra que los porcentajes de Ru en estos sólidos varían respecto al valor teórico esperado. El catalizador comercial reporta un 5% de Ru en función de la masa total, mientras que el análisis por WDXRF revela un 2,81 %, como se observa en la Tabla 1. Respecto a los materiales sintetizados, se obtiene un porcentaje de metal mucho menor al deseado, debido a que el precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , es higroscópico y el tiempo de exposición al medio aumenta su masa y se puede sobre estimar el contenido de metal al realizar un cálculo. Es de resaltar que por medio del análisis de fluorescencia se observó entre 0,09 – 2,06 % de Cloro (Cl) en los materiales sintetizados, esto probablemente indique que existen especies de Rutenio oxiclорadas del tipo  $\text{RuO}_x\text{Cl}_x$  soportadas sobre alúmina.

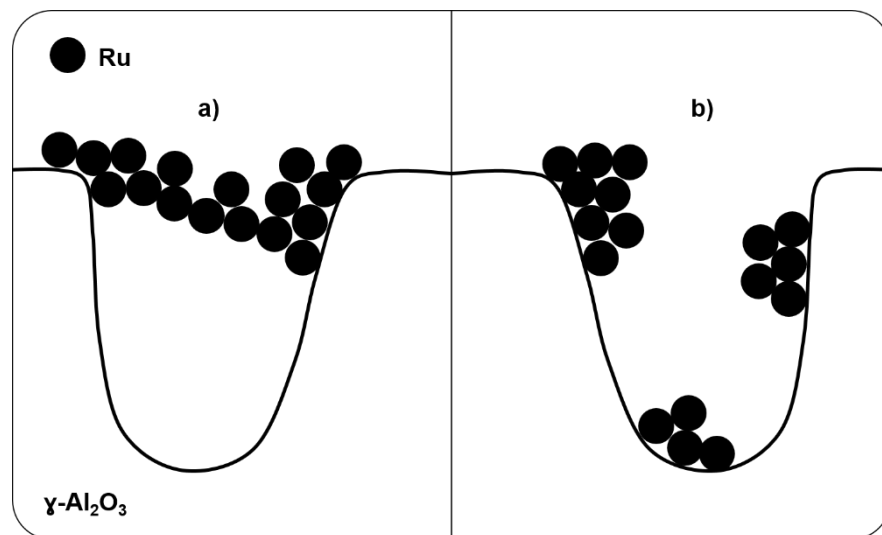
**Tabla 1:** Propiedades texturales de los sólidos de estudio.

Material	% Ru	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) *	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) **
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Al)	-	236,46	0,55
C-Ru <sub>(2,81)</sub> /Al	2,81	93,34	0,26
Ru <sub>(1,57. 0 h)</sub> /Al	1,57	229,62	0,44
Ru <sub>(1,50. 1 h)</sub> /Al	1,50	234,23	0,45
Ru <sub>(1,49. 4 h)</sub> /Al	1,49	231,41	0,45
Ru <sub>(0,94. 4 h)</sub> /Al	0,94	245,87	0,49
Ru <sub>(0,65. 4 h)</sub> /Al	0,65	247,70	0,46

\*  $S_{\text{BET}}$ =Superficie específica. \*\*  $V_p$ =Volumen de poro.

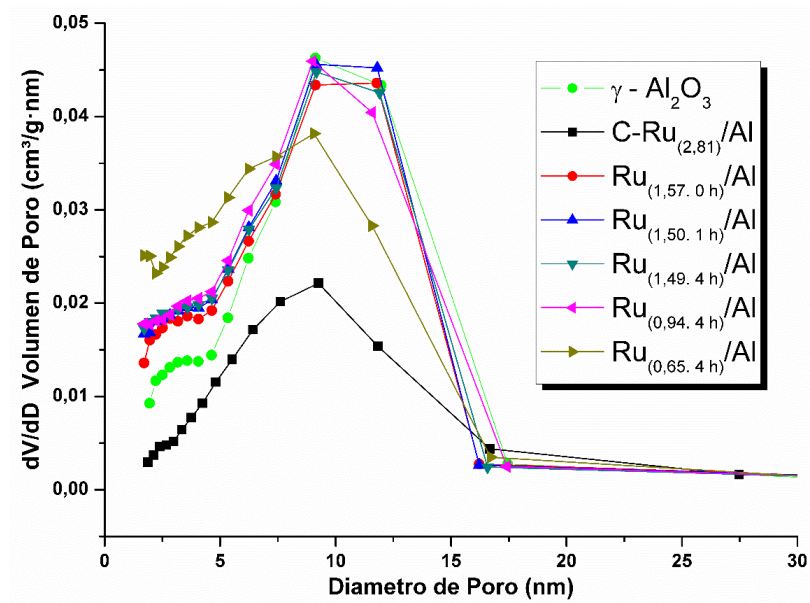
En la Tabla 1 se muestra un resumen de las propiedades texturales, todos los sólidos sintetizados presentaron volúmenes de poro menores a excepción del soporte ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), esto indica que se ha impregnado el precursor, ocupando dichos sitios, disminuyendo así el volumen promedio de los poros.

La superficie específica total de un material poroso está dado por la suma de la superficie externa e interna<sup>1</sup>, en los catalizadores con mayor contenido metálico disminuye el área superficial específica, por adsorción de la especie precursora y llenado de los poros, como se observa en la Figura 1 a), sin embargo, en los materiales con menor contenido metálico el área superficial obtenida es mayor, esto probablemente esté relacionado con la disminución de la carga metálica, de tal forma que no se llene completamente el poro, es decir, no se obstruya y la fase activa dispersada y soportada sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  proporcione área, como se observa en la Figura 1 b).



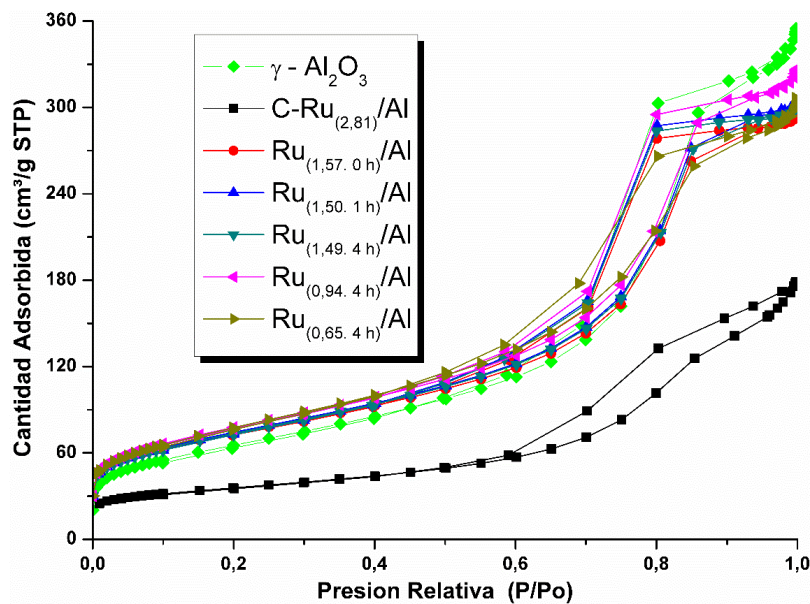
**Figura 1:** Rutenio soportado sobre  $\gamma$ -alúmina.

La distribución de tamaños de poro en los catalizadores se encuentra entre 5-15 nm (Figura 2), los picos anchos indican que no existe una distribución homogénea de poros en los materiales de estudio. De acuerdo a la IUPAC<sup>2</sup> estos se clasifican en microporos (tamaño de poro < 2nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm), teniendo en cuenta lo anterior, los materiales sintetizados son sólidos mesoporosos.



**Figura 2:** Distribución del volumen de poro para los sólidos de estudio.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los catalizadores (Figura 3), se determina que estas se ajustan a isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC<sup>2</sup>, característica de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H3, lo cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos.



**Figura 3:** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ .

Se establece que las isotermas de los materiales sintetizados no varían significativamente respecto a la isoterma del soporte ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), esto indica que los tratamientos térmicos no alteran drásticamente la superficie, lo anterior se relaciona con informes reportados, debido a que la  $\gamma$ -alúmina ha mostrado proveer buena dispersión y estabilidad a las fases activas de óxidos metálicos, generando estructuras sólidas estables<sup>3</sup>.

#### 4.2. Difracción de rayos X (XDR)

Los patrones de XDR de los catalizadores calcinados, reducidos, del soporte y del material de referencia se presentan en la Figura 4. En primer lugar, los picos característicos de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICDD 00-010-0425)<sup>4</sup> se mantienen en los materiales sintetizados, por lo cual se descartaron transiciones de la fase  $\gamma$ -alúmina de partida, cuando se impregna el metal y se le realizan tratamientos térmicos. Respecto al difractograma para el material calcinado ( $\text{Ru}_{(1,57.0 \text{ h})}/\text{Al}$ ), se obtuvieron líneas de reflexión que concuerdan con las de  $\text{RuO}_2$  (ICDD 00-040-1290)<sup>4</sup>, identificando la presencia de esta especie de Ru en el material, además, dichos picos característicos no se observaron en los difractogramas de los materiales  $\text{Ru}_{(1,50.1 \text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(1,49.4 \text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(0,94.4 \text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(0,65.4 \text{ h})}/\text{Al}$  y  $\text{C-Ru}_{(2,81)}/\text{Al}$ .

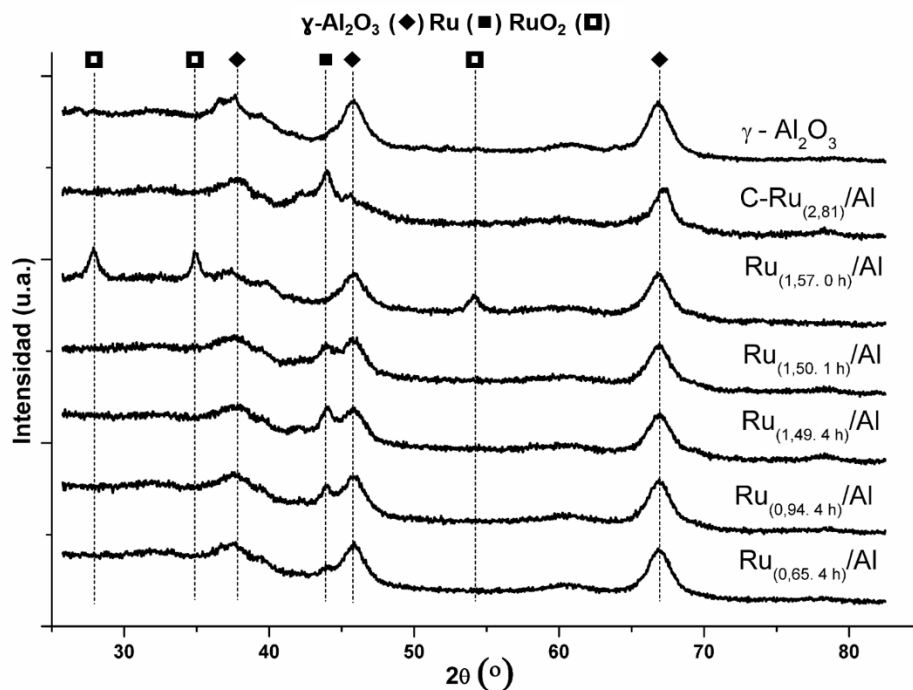


Figura 4: Difractogramas de los sólidos de estudio.

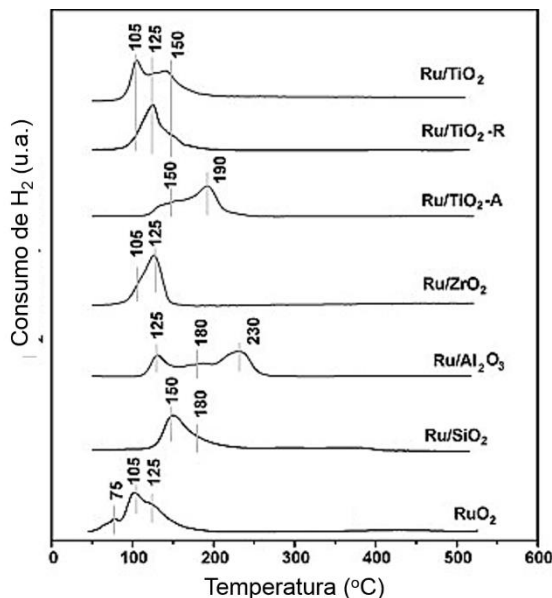


Se observaron reflexiones en  $\text{Ru}_{(1,49.4\text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(0,94.4\text{ h})}/\text{Al}$ ,  $\text{Ru}_{(0,65.4\text{ h})}/\text{Al}$ , las cuales se atribuyen a la presencia de Ru metálico (ICDD 00.006-0663)<sup>4</sup>. El catalizador parcialmente reducido  $\text{Ru}_{(1,50.1\text{ h})}/\text{Al}$ , no presentó picos de reflexión producto de las especies de Ru oxidadas, debido a que estas pueden existir como una fase amorfa altamente dispersa o como una película delgada en la parte superior de las partículas metálicas de Ru, sin producir picos de difracción detectables<sup>5</sup>. El pico de reflexión de  $\text{Ru}^0$  ( $2\theta = 44^\circ$ ), disminuye en función de la carga metálica, dando así, indicio del estado químico y cantidad de fase activa en cada catalizador.

### 4.3. Análisis térmicos (TPR/TPO)

A partir de los perfiles de reducción a temperatura programada de los materiales de estudio, se puede dilucidar la presencia de las diferentes especies de Ru, el alcance de reducción de la fase activa, la interacción metal-soporte y además permite determinar la temperatura óptima de reducción a la cual el catalizador debe de ser activado para la reacción catalítica<sup>6</sup>.

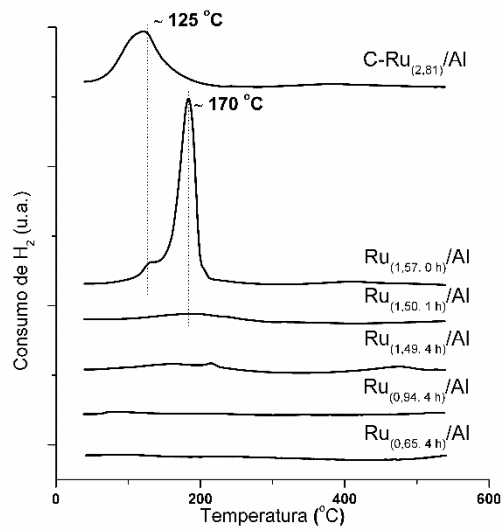
Li y colaboradores<sup>7</sup> reportaron los perfiles de reducción de catalizadores a base de Ru soportado en diferentes soportes inorgánicos (Figura 5). Dado que los materiales de soporte son irreductibles de 100 a 250 °C, los picos de reducción en este rango de temperatura corresponden a la reducción de diferentes tipos de óxidos de Ru. Los desplazamientos hacia zonas de mayor o menor temperatura se fundamentan en la fortaleza de la interacción metal-soporte y la dispersión de la fase metálica<sup>6</sup>. Respecto al perfil del sólido  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  reportado, se evidencian tres picos, los de 180 y 230 °C son producto de la reducción de  $\text{RuO}_2$  cristalizado a  $\text{Ru}^0$  en forma bien dispersa y aglomerada, respectivamente<sup>8,9</sup>, el pico a 125 °C, es producto de la reducción de  $\text{RuO}_x$ .



**Figura 5:** Perfiles de reducción de Rutenio soportado en distintos soportes. Adaptado de Li y colaboradores<sup>7</sup>

Los perfiles de reducción de los catalizadores de estudio, se muestran en la Figura 6. El C-Ru<sub>(2,81)</sub>/Al no está completamente reducido como se especifica en la descripción del reactivo, debido a que se observó un pico de reducción a aproximadamente 125 °C, producto de RuO<sub>x</sub> superficial con poca interacción con el soporte, lo anterior, deja como recomendación, realizar una activación por 1 h a 200 °C a dicho material para futuras investigaciones.

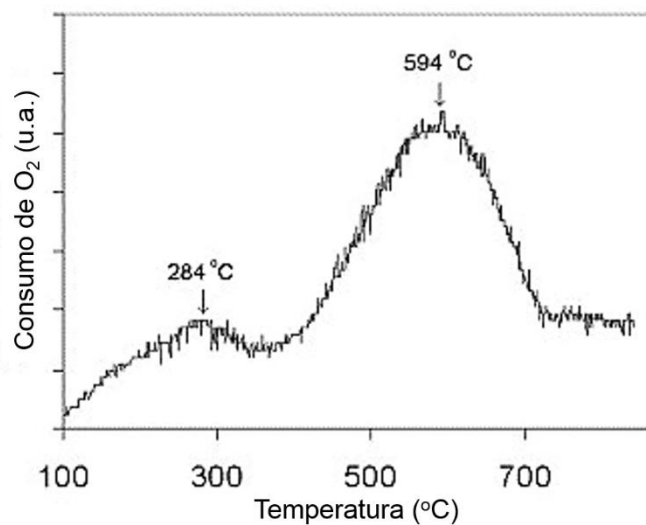
El Ru<sub>(1,57.0 h)</sub>/Al presentó picos de reducción a 125 °C y 170 °C, producto de la reducción de RuO<sub>x</sub> y RuO<sub>2</sub> disperso en el soporte, respectivamente. Los materiales Ru<sub>(1,49.4 h)</sub>/Al, Ru<sub>(0,94.4 h)</sub>/Al, Ru<sub>(0,65.4 h)</sub>/Al no presentaron consumo de H<sub>2</sub>, indicando que se realizó una reducción efectiva de la fase activa. El Ru<sub>(1,50.1 h)</sub>/Al, presentó un bajo consumo de H<sub>2</sub>, lo anterior se relacionó con la presencia de especies oxigenadas de Ru en dicho material. En relación con la temperatura de reducción (350 °C) empleada en la síntesis de los materiales, se determinó que esta es adecuada, ya que el perfil de reducción Ru<sub>(1,57.0 h)</sub>/Al no muestra picos por encima de 350 °C.



**Figura 6:** Perfiles de reducción de los materiales de estudio.

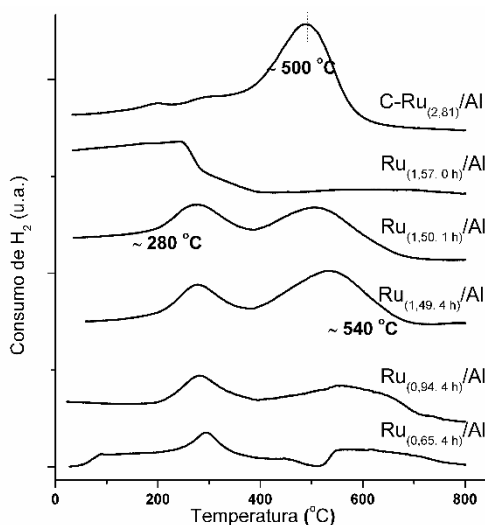
Los perfiles de oxidación a temperatura programa (TPO), proporcionarán información acerca de la estabilidad de la fase activa en función de la temperatura y consumo de oxígeno, teniendo en cuenta la dispersión y la interacción metal-soporte.

Balint y colaboradores<sup>10</sup>, sintetizaron catalizadores a base de nanopartículas de Ru soportadas sobre alúmina con una distribución de tamaño oscilando entre 2 y 10 nm, con un máximo en la distribución de tipo gaussiano que se ubica a 5,8 nm, investigaron la oxidación de las nanopartículas de Ru mediante TPO (Figura 7), encontrando que la tasa de oxidación alcanza un máximo a 594 °C.



**Figura 7:** TPO de nanopartículas de Ru soportadas sobre alúmina.

Los materiales sintetizados presentaron dos picos, el primero a aproximadamente 280 °C, este se atribuye a especies reducidas de Ru con una interacción metal-soporte menor, en comparación con el pico de oxidación que se encuentra entre 500 – 600 °C, como se observa en la Figura 8, lo anterior se pueden relacionar con lo reportado por Balint y colaboradores, de tal forma que dicho pico (500 – 600 °C) se debe a una distribución relativamente homogénea de fase activa, representando una mayor proporción de Ru con una buena interacción con el soporte. En el catalizador de referencia C-Ru<sub>(2,81)</sub>/Al, se observó un pico con mayor proporción alrededor de 500 °C, indicando una distribución e interacción metal-soporte más homogénea, en comparación con los materiales sintetizados.



**Figura 8:** Perfiles de oxidación de los materiales de estudio.

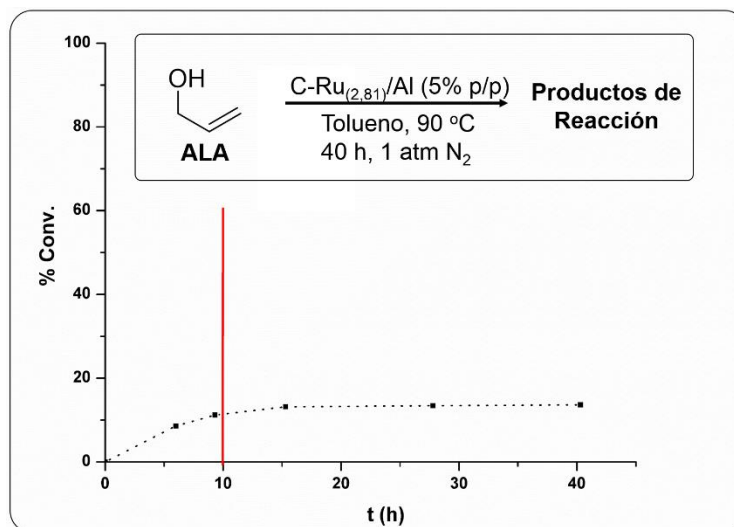
El sólido Ru<sub>(1,57.0 h)</sub>/Al presentó un perfil de oxidación poco convencional, debido a una fluctuación de la línea base.

#### 4.4. Acondicionamiento de la reacción.

A continuación se mostrarán los resultados en el acondicionamiento de la reacción, respecto a parámetros como tiempo, temperatura y atmósfera de reacción, con el fin de determinar las mejores condiciones para evaluar las propiedades catalíticas de los diferentes catalizadores en las reacciones de hidrogenación/isomerización de ALA y HEL.

#### 4.4.1. Tiempo de reacción

El acondicionamiento de la reacción se realizó con el catalizador comercial y el ALA (Figura 9), teniendo en cuenta la conversión como variable de respuesta. Inicialmente se establece el tiempo por el cual se seguirán las reacciones, por lo tanto se ejecutó un seguimiento de la reacción por 40 h, con el fin de conocer cómo se comporta el sistema. Teniendo en cuenta la Figura 9, se determinó seguir las reacciones durante 10 h (12 % de conversión).



**Figura 9:** Determinación del tiempo de reacción.

#### 4.4.2. Temperatura de reacción

Bajo las mismas condiciones (3,44 mmol ALA, 1 atm N<sub>2</sub>, 10 mL Tol) y por un tiempo de 10 h, se realizaron ensayos catalíticos a 60, 75 y 90 °C. La disminución de la temperatura involucra menos gasto energético, debido a lo anterior se pretendió disminuir la misma y evaluar si se obtenían resultados similares en función de la conversión. Los resultados se muestran en la Figura 10, estos exponen que al disminuir la temperatura se obtienen conversiones más bajas, debido a lo anterior se estableció trabajar a 90 °C.

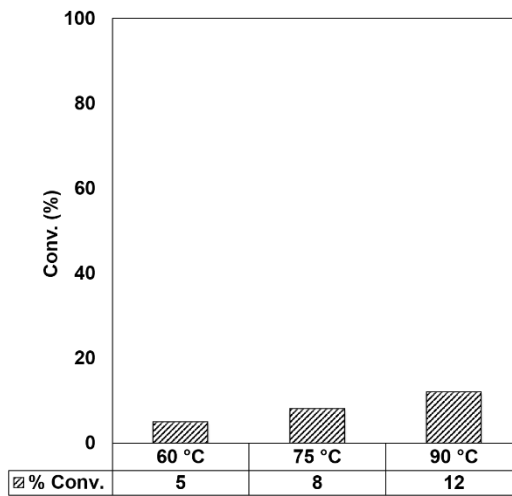


Figura 10: Determinación de la temperatura de reacción.

#### 4.4.3. Atmósfera de reacción

Para establecer la atmósfera de reacción, los ensayos catalíticos se siguen por 10 h a 90 °C, el sistema de reacción se sometió bajo atmósferas inerte ( $N_2$ ), oxidante (Aire u  $O_2$ ) y reductora ( $H_2$ ).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11, en estos se evidenció que bajo atmósfera reductora la actividad en función de la conversión es considerablemente mayor en comparación con los otros medios de reacción, lo que sugiere que se debe utilizar este tipo de atmósfera.

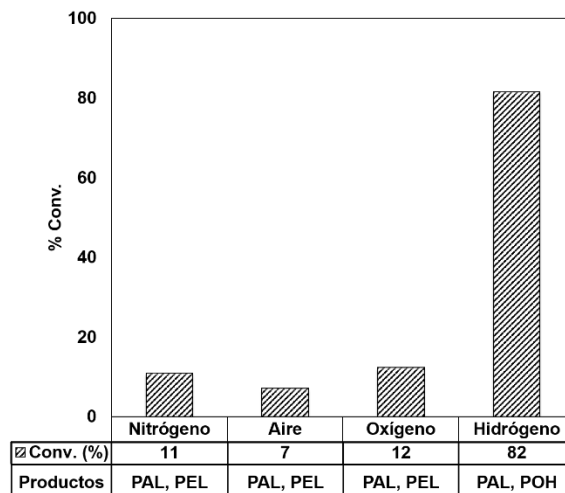
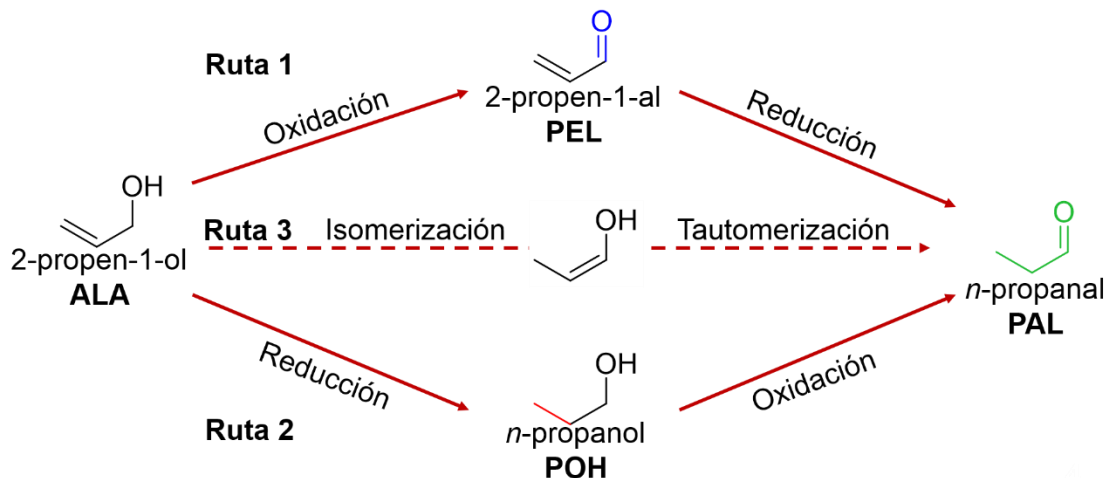


Figura 11: Determinación de la atmósfera de reacción.

Para aclarar los resultados se deben recordar las posibles rutas de reacción que puede seguir el ALA, como se observa en la Figura 12.



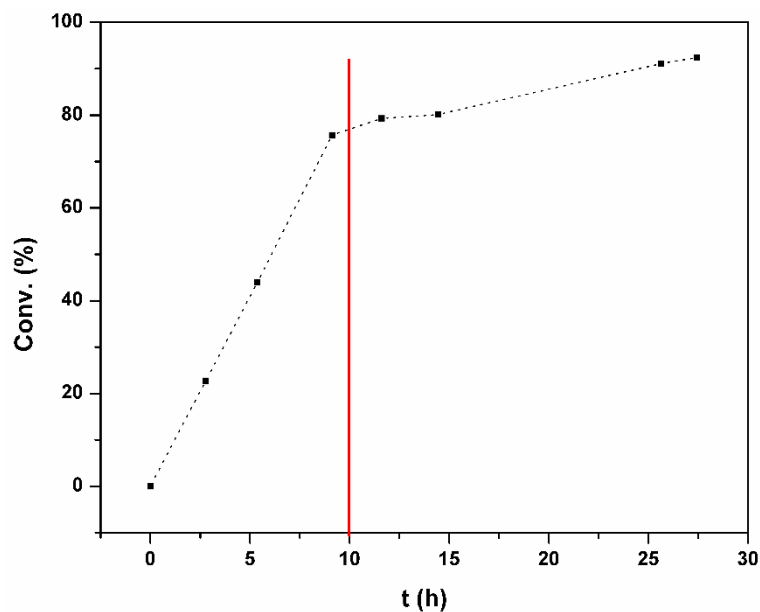
**Figura 12:** Rutas de síntesis de un carbonilo saturado a partir del alcohol alílico.

El producto de interés, el PAL, se obtuvo bajo diferentes ambientes gaseosos como se observa en la Figura 12. En las reacciones bajo atmósfera de  $N_2$  y  $O_2$  (no se observó un cambio de la presión inicial), obteniéndose PEL y PAL, probablemente por favorecimiento de la **Ruta 1**. Bajo atmósfera de  $H_2$  la presión inicial disminuyó, lo que sugiere la **Ruta 2**, debido a que se evidencia la formación del alcohol saturado. Para obtener el producto deseado (PAL) a partir del POH, se debe realizar la oxidación del grupo hidroxilo, siendo muy poco probable en un medio reductor, por lo que, la presencia del PAL se debe al proceso de isomerización y posterior tautomerización del ALA (**Ruta 3**).

Lo anterior indica que el mismo catalizador puede actuar bajo diferentes rutas de reacción al variar la atmósfera, señalando que la actividad y selectividad están influenciadas por el tipo de gas que se utilice, esto se evidencia en los porcentajes de conversión y en los productos de reacción identificados.

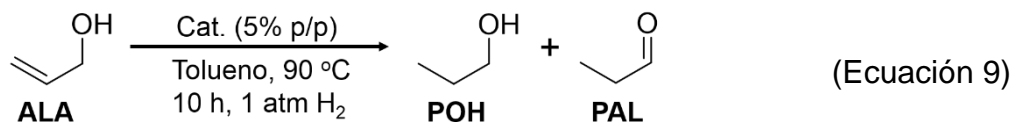
Los resultados catalíticos del sólido de referencia condujeron a explorar los materiales sintetizados bajo atmósfera reductora, debido a que su actividad catalítica fue significativamente mayor (82% conv.), al comparar la conversión del sustrato de partida y la obtención del producto de interés (PAL).

Adicionalmente, el tiempo de reacción fue reevaluado para evidenciar si 10 h era lo más adecuado, en la Figura 13 se muestra el resultado obtenido y se determinó que realizar los experimentos por 10 h es conveniente.



**Figura 13:** Reevaluación del tiempo de reacción.

Finalmente se establecieron las condiciones más apropiadas para evaluar las propiedades catalíticas de los materiales de estudio, estas son: 10 h, 1 atm H<sub>2</sub> y 90 °C (Ec. 9).



#### 4.5. Actividad catalítica y selectividad

A continuación se mostrarán los resultados de las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) de los materiales sintetizados y de referencia en las reacciones de hidrogenación/isomerización del ALA y HEL.



#### 4.5.1. Reacciones de hidrogenación/isomerización en ausencia de catalizador y de fase activa

Para conocer el comportamiento del sistema de reacción y la naturaleza de los materiales de estudio, se realizaron blancos de reacción, es decir, en ausencia de catalizador y de fase activa, bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 2.

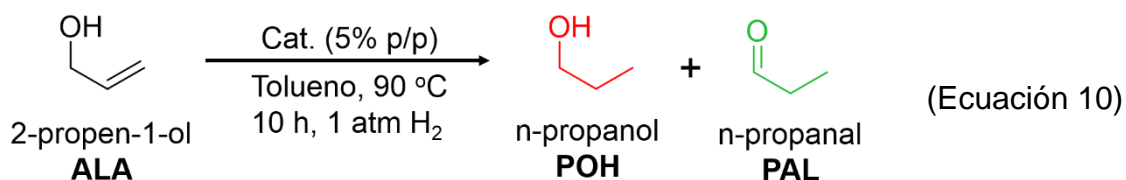
**Tabla 2:** Condiciones de reacción empleadas en los blancos de reacción.

Blanco	Ausencia de	Sistema de Reacción
Reacción	Catalizador	10 h, 90 °C, 1 atm H <sub>2</sub> , 3,44 mmol ALA, 10 mL Tol
Soporte	Fase activa	10 h, 90 °C, 1 atm H <sub>2</sub> , 3,44 mmol ALA, 5 % p/p $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 mL Tol

El ALA en ausencia de catalizador y/o fase activa no reacciona, estos resultados son de gran valor debido a que el sustrato no se transforma sin presencia del catalizador y además el soporte no presenta ningún tipo de actividad en este tipo de reacciones (inercia química). Teniendo en cuenta lo anterior, los resultados obtenidos a partir de los materiales sintetizados, se deberán principalmente a la combinación de la fase activa con el soporte, es decir, a las especies reducidas y oxidadas de Ru soportadas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

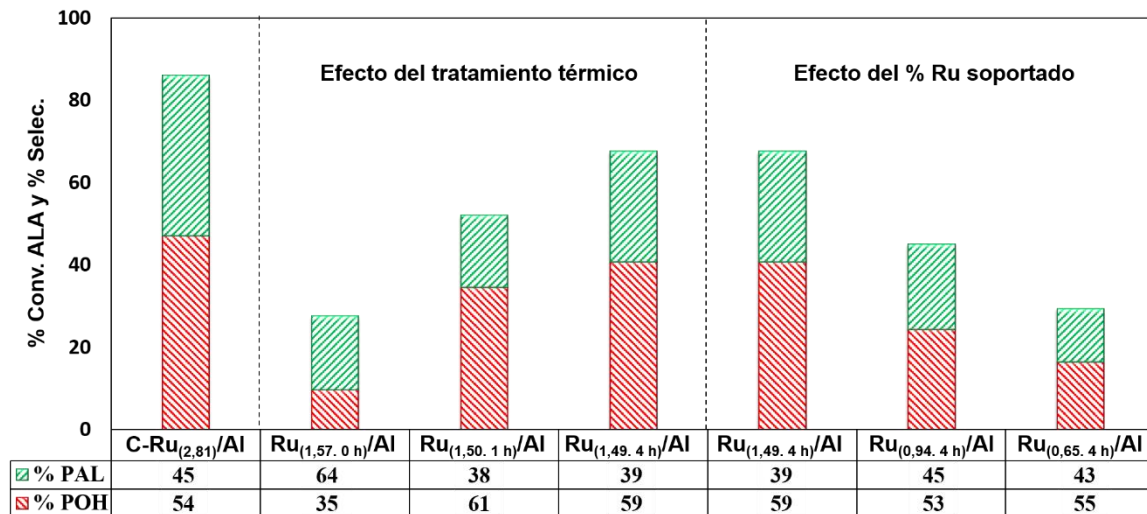
#### 4.5.2. Reacciones de hidrogenación/isomerización del ALA

Las reacciones de hidrogenación/isomerización con ALA se efectuaron bajo las siguientes condiciones (Ec. 10).



La conversión y selectividad de los materiales sintetizados y de referencia se muestran en la Figura 14. Se determinó que las propiedades catalíticas de los catalizadores activados de forma diferente, no es la misma, por lo tanto, el

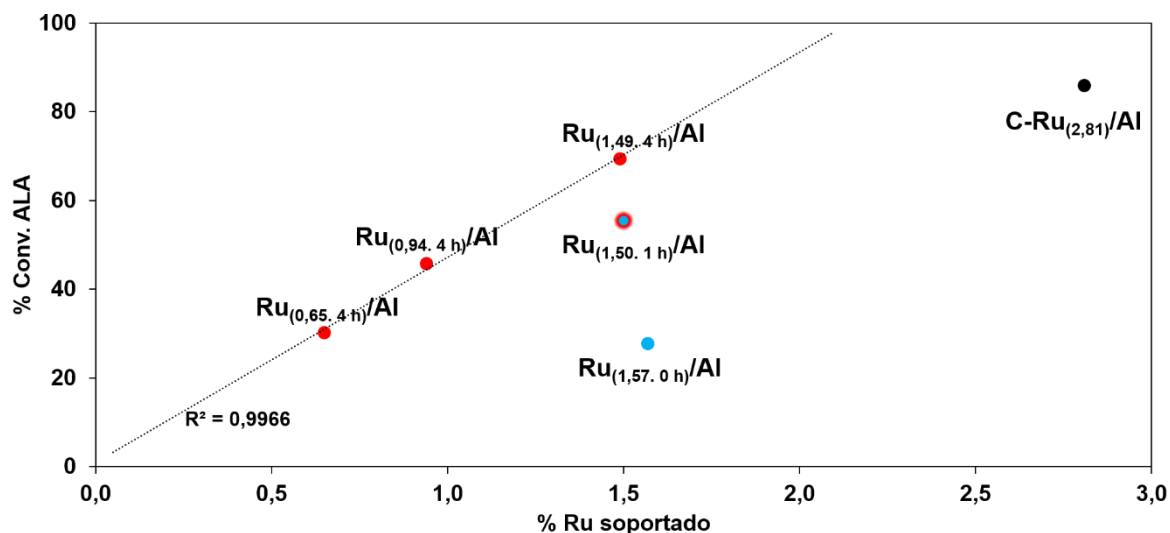
tratamiento térmico afecta la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados.



**Figura 14:** Porcentajes de conversión y selectividad de los catalizadores empleados en las reacciones con ALA.

La selectividad del catalizador comercial y los sintetizados es similar, favoreciéndose la formación del producto de hidrogenación (53-61% selec.) (POH, **Ruta 3**). Es de resaltar que se identifica el producto de isomerización (PAL, **Ruta 2**), con porcentajes de selectividad considerables (Figura 14), lo cual es un resultado valioso, debido a que en la literatura, hasta la fecha, no se han hecho reportes de reacciones de isomerización del alcohol alílico bajo una atmósfera reductora, empleando catalizadores heterogéneos a base de Rutenio (reducido) soportado en alúmina.

Los porcentajes de conversión de los catalizadores Ru<sub>(1,49. 4 h)</sub>/Al (69%), Ru<sub>(0,94. 4 h)</sub>/Al (46%), Ru<sub>(0,65. 4 h)</sub>/Al (30%), se reducen progresivamente debido a la disminución de la concentración del metal soportado, esto se comprobó al correlacionar la conversión con la carga metálica en dichos materiales (Figura 15), lo cual presenta una tendencia lineal ( $R^2=0,9966$ ) y confirma lo mencionado anteriormente. Respecto al C-Ru<sub>(2,81)</sub>/Al, este no presentó un comportamiento similar debido a que su actividad en este tipo de reacciones es diferente a la de los sólidos sintetizados, el Ru<sub>(1,57. 0 h)</sub>/Al y su relación con los demás materiales, permite concluir que el metal reducido produce una mayor transformación del ALA.



**Figura 15:** Correlación entre la carga metálica y la conversión de ALA.

El Ru<sub>(1,50. 1 h)/Al</sub> (55% conv.) presentó menor actividad catalítica que el Ru<sub>(1,49. 4 h)/Al</sub> (69% conv.) debido a que la fase metálica no se reduce completamente. Al comparar la actividad y selectividad del catalizador sin reducir Ru<sub>(1,57. 0 h)/Al</sub>, con los reducidos por 4h, se presenta un comportamiento singular, debido a que existe una mayor selectividad hacia el producto de interés PAL (64 % selec.), favoreciendo la **Ruta 3**, sin embargo la conversión es considerablemente menor, como se observa en la Figura 14.

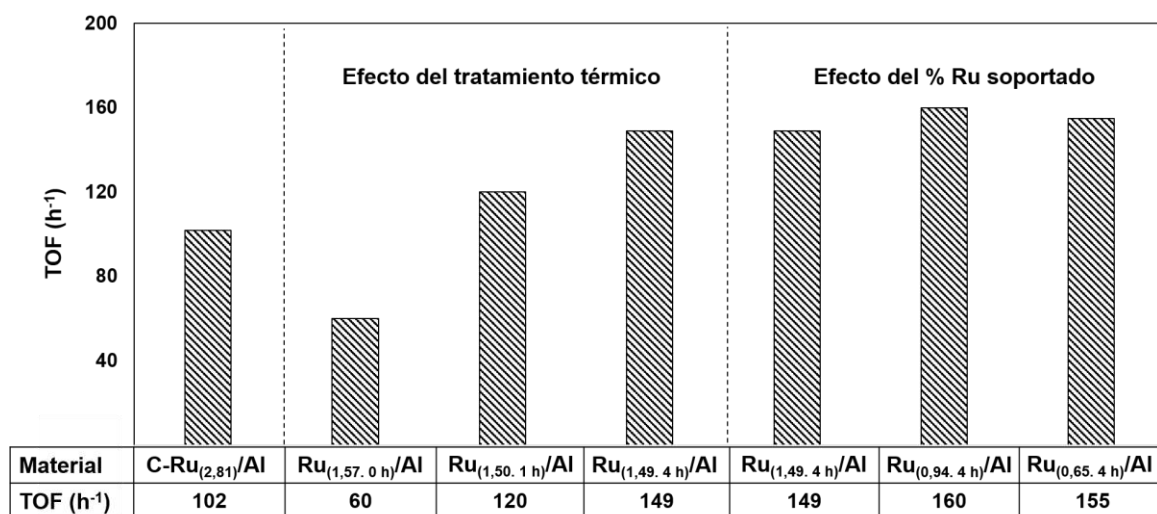
Los resultados mencionados anteriormente, probablemente se deban a la presencia de fase activa sin reducir (RuO<sub>x</sub> y/o RuO<sub>2</sub>) y a una especie intermedia en común. Posteriormente se espera proponer mecanismos de reacción adecuados para cada uno de los sistemas, con el fin de comprender la naturaleza de los catalizadores y los distintos efectos que provoca el medio de reacción sobre los porcentajes de conversión y selectividad de los productos en este tipo de reacciones.

La actividad catalítica se representó normalizada, es decir, en función de las frecuencias de rotación (TOF) que presentaron los catalizadores empleados en las reacciones de hidrogenación/isomerización del ALA.

Los catalizadores Ru<sub>(1,49. 4 h)/Al</sub>, Ru<sub>(0,94. 4 h)/Al</sub>, Ru<sub>(0,65. 4 h)/Al</sub>, presentaron mayor actividad que el material de referencia C-Ru<sub>(2,81)/Al</sub> (Figura 16). No se evidencian diferencias significativas respecto al efecto que pudiese presentar el %Ru soportado, por lo tanto es probable que las partículas de Ru en los catalizadores mencionados anteriormente presenten características similares respecto al tamaño,

lo que se traduce en una misma reactividad, sugiriendo que el método de preparación es reproducible, aún al variar la carga metálica en la síntesis de los catalizadores.

Respecto al efecto del tratamiento térmico, los resultados indican que la actividad de los materiales depende de la eficiencia en la reducción de la fase activa, lo que a su vez se puede relacionar con los perfiles de TPR, puesto que el TOF está directamente relacionado con el tiempo del tratamiento reductivo en donde el sólido  $\text{Ru}_{(1,49.4\text{ h})}/\text{Al}$  presentó la mayor actividad, seguido por  $\text{Ru}_{(1,50.1\text{ h})}/\text{Al}$  y  $\text{Ru}_{(1,57.0\text{ h})}/\text{Al}$ .



**Figura 16:** Actividad de los catalizadores en función del TOF (ALA).

### 4.5.3. Estabilidad

El precio de los catalizadores heterogéneos, principalmente por el costo de metal (fase activa), promueve la reutilización de los mismo, con el fin de desarrollar procesos medioambientalmente respetuosos y más eficientes<sup>11-13</sup>.

La estabilidad se evaluó en función de la reciclabilidad de los catalizadores empleados en las reacciones de hidrogenación/isomerización del ALA, durante 3 ciclos. Se evidenció que en el segundo ciclo se pierde aproximadamente el 50% de la actividad de los materiales y para el tercero se reduce drásticamente, como se observa en la Figura 17.

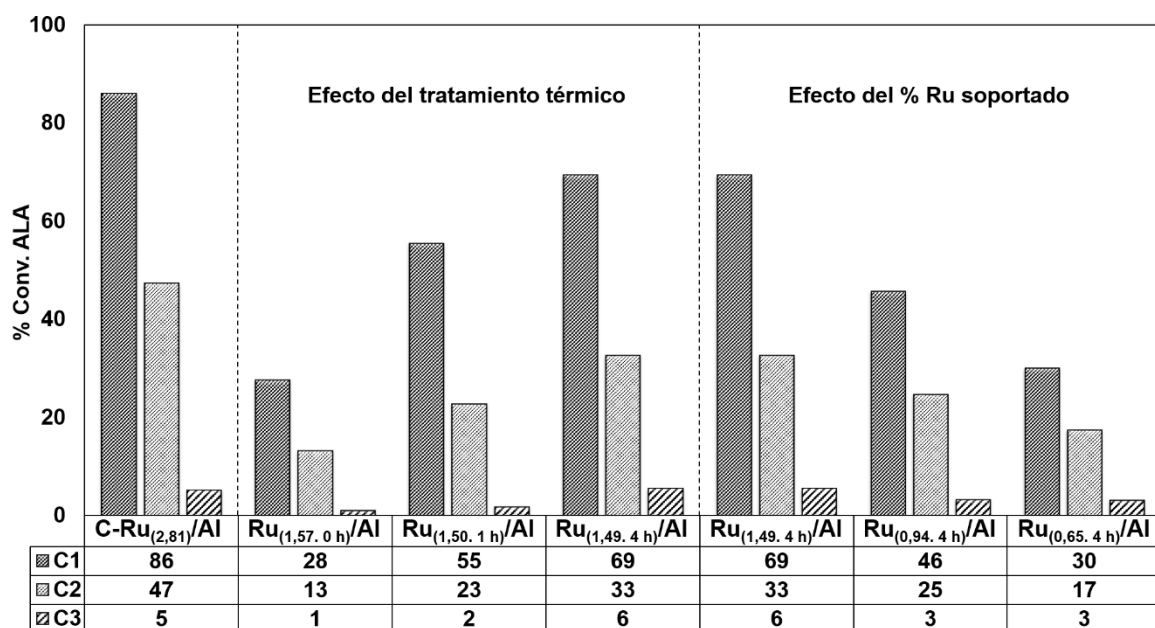
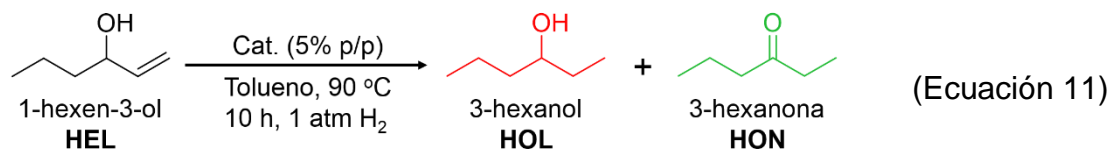


Figura 17: Estabilidad de los materiales de estudio.

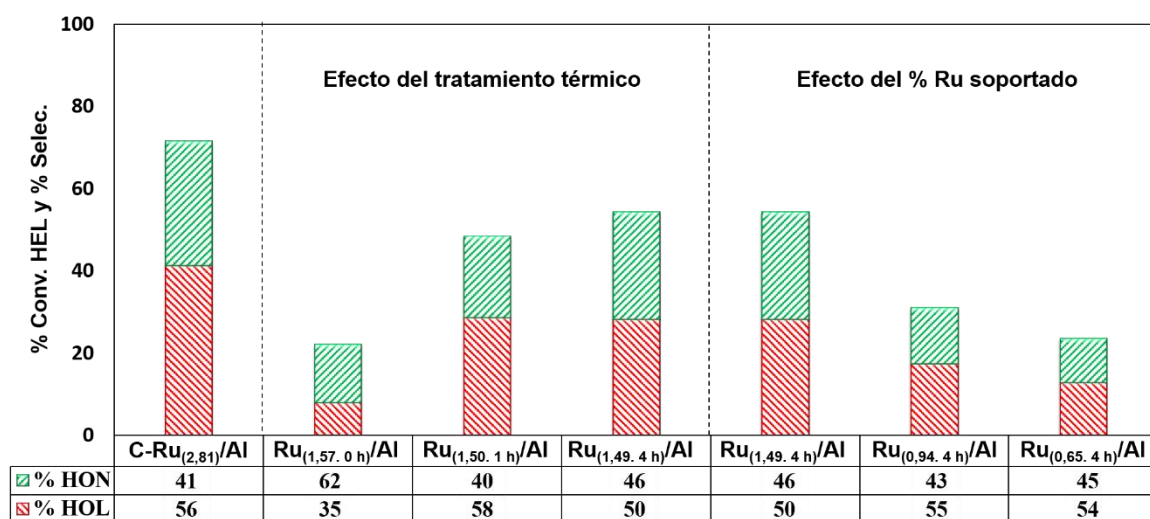
La estabilidad de los materiales respecto al efecto del tratamiento térmico y % Ru soportado no demostró diferencias significativas. Los resultados obtenidos se relacionan con las desventajas que presentan los catalizadores heterogéneos, entre ellas, la desactivación, producto de la sinterización de la fase activa en la superficie, envenenamiento irreversible provocado por alguna sustancia o ensuciamiento provocado por la deposición de carbón u otras sustancias<sup>14</sup>. Teniendo en cuenta lo anterior, se establece que los catalizadores empleados en las reacciones de hidrogenación/isomerización no son estables.

#### 4.5.4. Reacciones de hidrogenación/isomerización con HEL

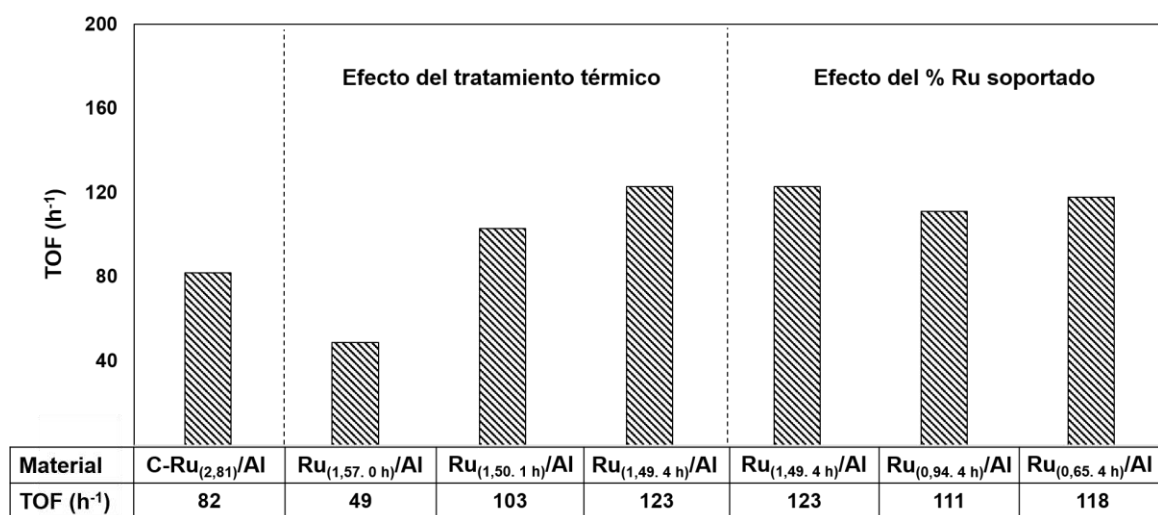
Las reacciones de hidrogenación/isomerización con HEL se efectuaron bajo las siguientes condiciones (Ec. 11).



Los resultados de conversión y selectividad del HEL son similares a los obtenidos para el ALA, respecto al efecto del tratamiento térmico y %Ru soportado (Figura 18), aunque las propiedades catalíticas son parecidas, la conversión es menor, lo anterior depende en gran medida de la sustitución del doble enlace y la reacción se vuelve más difícil a medida que aumenta el número de sustituyentes<sup>15</sup>, por lo tanto, la disminución de los porcentajes de conversión y actividad TOF (Figura 19), se fundamentan en el aumento de la cadena carbonada en el HEL (1-hexen-3-ol).



**Figura 18:** Porcentajes de conversión y selectividad de los catalizadores empleados en las reacciones con HEL.

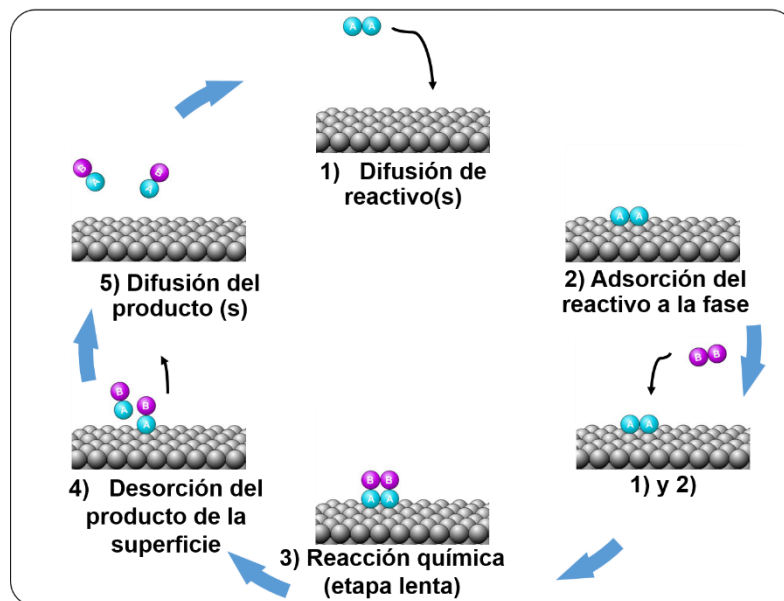


**Figura 19:** Actividad de los catalizadores en función del TOF (HEL).

Debido a que se observó un comportamiento catalítico similar entre los alcoholes ALA y HEL, al emplear los distintos catalizadores, los ensayos de estabilidad solo se realizaron con el ALA.

#### 4.6. Propuesta: Mecanismo de reacción

El mecanismo de una reacción catalizada se puede describir mediante un ciclo catalítico, este detalla la secuencia de las etapas de reacción elementales en un proceso, estas incluyen, la difusión, adsorción, transformaciones químicas de las especies adsorbidas y la desorción (Figura 20), lo anterior es la base para derivar la cinética de la reacción. Se supone que para cada paso elemental, la teoría del estado de transición es válida<sup>16</sup>.



**Figura 20:** Representación general del ciclo catalítico en catálisis heterogénea.

La propuesta se centra en la etapa lenta, donde se da la reacción química. Inicialmente se deben tener presentes las siguientes consideraciones experimentales obtenidas bajo los sistemas de reacción con el ALA:

- ❖ No se presenta actividad en las reacciones i) sin catalizador y ii)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ausencia de fase activa), bajo atmósferas oxidante, neutra y reductora.

- ❖ Las reacciones bajo atmósfera de  $N_2$  y  $O_2$  presentaron una baja actividad y se favorecen los productos PAL y PEL.
- ❖ Las reacciones bajo atmósfera de  $H_2$  presentaron un aumento considerable respecto a la actividad catalítica, además la presión dentro del reactor disminuye, lo que sugiere que el  $H_2$  se está consumiendo en la reacción.
- ❖ Bajo atmósfera reductora los productos obtenidos son el POH y PAL.

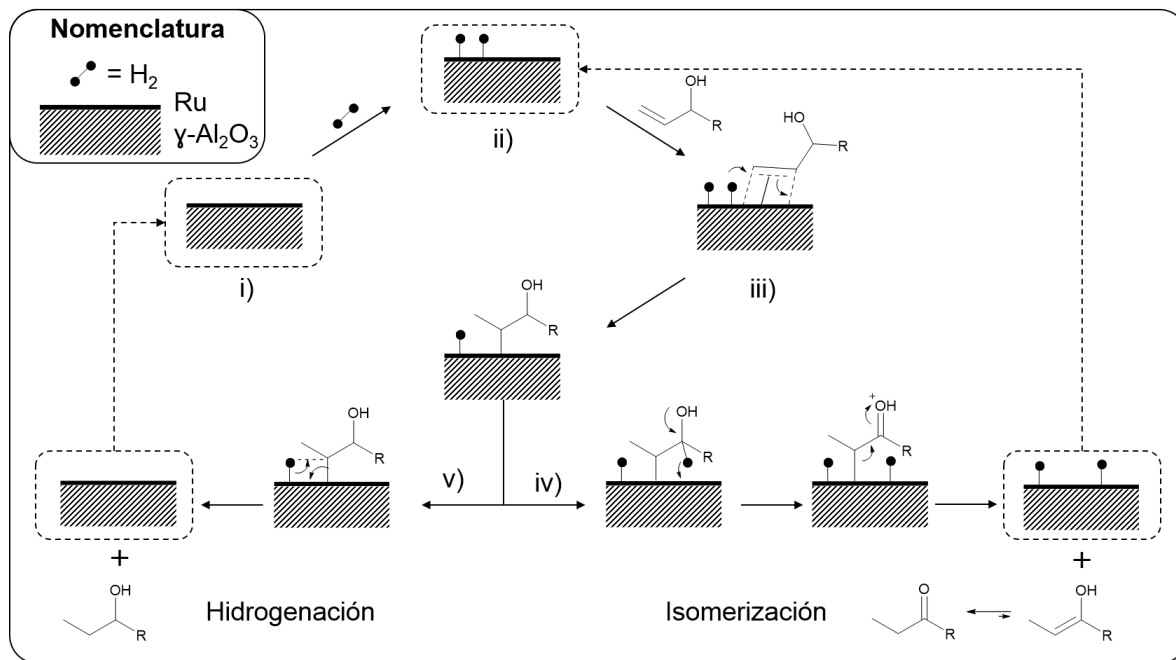
La presencia de  $H_2$  en el medio de reacción es fundamental para que los materiales de estudio presenten una mayor actividad. Se han reportado catalizadores homogéneos a base de Paladio en los procesos de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados<sup>17-20</sup>, en los cuales es esencial la presencia de  $H_2$ , para que se produzca el producto de isomerización y se afirma que sin la presencia de dicho gas, no se ejecuta la conversión de alcoholes alílicos. Además se ha establecido que la conversión de alcoholes insaturados aumenta, al aumentar la presión de hidrógeno en el medio de reacción<sup>18</sup>.

La isomerización puede ser parte de la hidrogenación de alcoholes alílicos, cuando estos se isomerizan primero en una cetona o aldehído, el alcohol saturado se puede obtener mediante la hidrogenación de la función  $C=O$ . Termodinámicamente se favorece la hidrogenación del enlace  $C=C$  sobre el grupo  $C=O$  y por razones cinéticas el enlace  $C=C$  es más reactivo que el grupo  $C=O$ <sup>21</sup>, teniendo en cuenta lo anterior, la hidrogenación del producto de isomerización puede ser viable cuando se presenta un exceso de  $H_2$  en el medio, en nuestro caso las conversiones bajo las condiciones establecidas nunca alcanzaron el 100% (no se presenta exceso de  $H_2$  en el sistema de reacción), por lo tanto es poco probable que se obtenga mediante esta vía el alcohol saturado.

Es probable que el mecanismo involucre la participación de hidruros de Ru formados a partir de la adsorción de  $H_2$ , además de una especie intermediaria en común, de la cual se derive el proceso de hidrogenación e isomerización. En un reporte sobre un estudio cinético, se detallada y demuestra que la hidrogenación e isomerización de cis-2-buteno-1,4-diol, se puede explicar en base a un único intermediario alquil-Paladio<sup>22</sup>.



Teniendo en cuenta lo anterior, se propone el siguiente mecanismo de reacción (Figura 21), el cual se favorece cuando se presenta una mayor dispersión de partículas metálicas debido a que aumenta la probabilidad de contacto entre el sustrato y los centros activos<sup>23</sup>.



**Figura 21:** Mecanismo de reacción propuesto para las reacciones de hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados.

El mecanismo consta de cinco etapas, a continuación se describe cada una:

- i) Una molécula de  $\text{H}_2$  interacciona con un centro metálico, se produce una donación electrónica a los orbitales d vacíos del metal a través del orbital  $\sigma$  H–H y la retrodonación desde los orbitales d del metal ocurre sobre los orbitales  $\sigma^*$  del  $\text{H}_2$ . Esto significa que si la retrodonación es lo suficientemente intensa se producirá la rotura homolítica del enlace H–H, es decir, una reacción de adición oxidante, que llevaría a la formación de dos hidruros sobre el metal<sup>24</sup>.
- ii) La adición oxidante genera una deficiencia electrónica en el sitio activo, este desea estabilizarse y en el medio de reacción se encuentra el alcohol insaturado, el cual interacciona con un centro metálico mediante cesión electrónica desde los orbitales  $\pi$  del doble enlace C=C a un orbital d vacío

del metal (donación  $\sigma$ ) y una retrodonación del metal a los orbitales antienlazantes  $\pi^*$  (vacíos) para estabilizar el sistema<sup>25</sup>.

- iii) El aumento de la densidad electrónica en los orbitales  $\pi^*$  del doble enlace resulta en la elongación del enlace C–C y el cambio de la hibridación de los carbonos de  $sp^2$  a  $sp^3$ , lo cual tiene como consecuencia el debilitamiento del enlace C–C y un incremento de la reactividad del C=C, frente a nucleófilos. Teniendo en cuenta lo anterior el hidruro metálico ataca al carbono beta y la fase activa interacciona con carbono alfa, formando así un intermediario alquil-Rutenio<sup>26</sup>.
- iv) A partir del intermediario en común, se da la interacción entre la fase activa y el –H del carbono unido al grupo hidroxilo, promovido por el movimiento de un par de electrones del átomo de oxígeno, lo anterior debilita el enlace C–Ru (carbono alfa) y se produce un enol que posteriormente se tautomeriza al compuesto carbonilo saturado<sup>20</sup>.
- v) El intermediario alquil-Ru sufre un ataque del segundo hidruro formado y se produce la eliminación del alquilo, de tal forma que se obtiene la molécula hidrogenada.

El mecanismo propuesto muestra la importancia del  $H_2$  en el medio de reacción.

### 4.7. Bibliografía

1. Sing, K. *et al.* IUPAC Recommendations 1984: Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
2. Muttakin, M., Mitra, S., Thu, K., Ito, K. & Baran, B. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *Int. J. Heat Mass Transf.* **122**, 795–805 (2018).
3. Vela-Monroy, C. A., Saavedra-Alemán, M. J. & Carriazo-Baños, J. G. Catalizadores homogéneos y heterogéneos de  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. *Tecnológicas* **19**, 13 (2017).
4. Navarro-jaén, S. *et al.* Size-tailored Ru nanoparticles deposited over  $\gamma-Al_2O_3$  for the  $CO_2$  methanation reaction. *Appl. Surf. Sci.* **483**, 750–761 (2019).
5. Janina, O. . & Mirosław, Z. Catalytic combustion of butane on  $Ru/g-Al_2O_3$

- catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **89**, 22–32 (2009).
6. Fadoni, M. & Lucarelli, L. Temperature programmed desorption , reduction , oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts . Theoretical aspects , instrumentation and applications. *Chemical Physical Department.* 1–45 (1998).
  7. Li, L., Qu, L., Cheng, J., Li, J. & Hao, Z. Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **88**, 224–231 (2009).
  8. Mitsui, T., Tsutsui, K., Matsui, T., Kikuchi, R. & Eguchi, K. Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **81**, 56–63 (2008).
  9. Lanza, R., Järås, S. G. & Canu, P. Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **325**, 57–67 (2007).
  10. Balint, I., Miyazaki, A. & Aika, K. The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane. *J. Catal.* **220**, 74–83 (2003).
  11. Anastas, P. T. & Kirchoff, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* **35**, 686–694 (2002).
  12. Poliakoff, M., Fitzpatrick, J. M., Farren, T. R. & Anastas, P. T. Green chemistry: Science and politics of change. *Science.* **297**, 807–810 (2002).
  13. Sheldon, R. A. Redox molecular sieves as heterogeneous catalysts for liquid phase oxidations. in *3rd World Congress on Oxidation Catalysis* (eds. Grasselli, R. K., Oyama, S. T., Gaffney, A. M. & Lyons, J. E. B. T.-S. in S. S. and C.) **110**, 151–175 (1997).
  14. Castellanos, N. Reactores Químicos y Biológicos: Catálisis Heterogénea. 1–19 (2005).
  15. Shagufta, Srivastava, A. K. & Panda, G. Isomerization of allylic alcohols into saturated carbonyls using phosphorus tribromide. *Tetrahedron Lett.* **47**, 1065–1070 (2006).
  16. DEUTSCHMANN, O., KNOZINGER, H., KOCHLOEFL, K. & TUREK, T. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley-VCH (2009).
  17. Freidlin, Y., Kopytsev, A. & Nazarova, M. HYDROGENATION AND ISOMERIZATION OF ALLYL ALCOHOL AND 3-CYCLOHEXENOL IN PRESENCE OF THE CHLOROMETHYL METHYL SULFOXIDE COMPLEXES OF PALLADIUM AND RHODIUM. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1727–1739 (1973).
  18. Voronova, K., Udvardy, A., Be, A. C. & Katho, A. Hydrogenation and Redox

- Isomerization of Allylic Alcohols Catalyzed by a New Water-Soluble Pd – tetrahydrosalen Complex. *Organometallics* **32**, 4391–4401 (2013).
19. Sadeghmoghaddam, E., Gaïeb, K. & Shon, Y. S. Catalytic isomerization of allyl alcohols to carbonyl compounds using poisoned Pd nanoparticles. *Appl. Catal. A Gen.* **405**, 137–141 (2011).
  20. Musolino, M. G., De Maio, P., Donato, A. & Pietropaolo, R. Hydrogenation versus isomerization in  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohols reactions over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **208**, 219–224 (2004).
  21. Rojas, H., Murcia, J., Borda, G., Reyes, P. & Rojas, N. Acrolein and crotonaldehyde hydrogenation on Ir-supported catalyts. *Dyna.* **159**, 125–134 (2009).
  22. Musolino, M. G., Cutrupi, C. M. S., Donato, A., Pietropaolo, D. & Pietropaolo, R. Cis-2-Butene-1,4-Diol As Probe for Studying Isomerization Versus Hydrogenation and Hydrogenolysis Reactions. *Appl. Catal. A Gen.* **243**, 333–346 (2003).
  23. Miranda, C. Síntesis y Caracterización de Catalizadores Heterogéneos Tipo M:Ru y Co/Soporte: Materiales ‘Composites’, y su Aplicacion en Reacciones de Oxidacion de Alcoholes. (Trabajo de grado de Maestría en Ciencias-Químicas. Universidad Del Cauca, 2013).
  24. Hill, A., Abel, E. W., Davies, A. G., Phillips, D. & Woollins, J. D. Organotransition Metal Chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, 192 (2002).
  25. Iglesias, M. Mecanismos de Esfera Externa en Reacciones de Hidrosililación Catalítica. *Rev. Real Acad. Ciencias* **70**, 39–57 (2015).
  26. Horiuti, I. & Polanyi, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalyts. *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1164–1172 (1934).



# Capítulo 5.

## Conclusiones y Recomendaciones

Se sintetizaron catalizadores a base de Ru, realizando variaciones en cuanto a la temperatura de activación (tiempo de reducción) y porcentaje de metal en el material (0,65-1,57 %p/p). Se caracterizaron estructuralmente los sólidos sintetizados y al relacionar los resultados obtenidos con las propiedades catalíticas, se encontró que la actividad catalítica de los materiales se ve afectada por el tratamiento reductivo empleado. En general se demostró que los catalizadores sintetizados son activos en la hidrogenación/isomerización de alcoholes insaturados, favoreciéndose el producto de hidrogenación (aprox. 60% de selec.).

### 5.1. En cuanto a la síntesis de los catalizadores:

- ❖ Los tratamientos térmicos realizados a los catalizadores sintetizados, no alteran la superficie del soporte.
- ❖ La temperatura de reducción (350 °C), es conveniente para realizar la activación de los materiales a base de Ru.
- ❖ El método de impregnación húmeda combinado con los tratamientos térmicos, es adecuado para la síntesis de catalizadores soportados.

### 5.2. Respecto a la caracterización:

- ❖ Los análisis por WDXRF permitieron establecer el contenido metálico de los materiales de estudio.
- ❖ Se determinó que la superficie de los catalizadores y soporte no se modifica al realizar tratamientos térmicos mediante los estudios de fisisorción de N<sub>2</sub> y XDR.
- ❖ Se identificaron distintas especies de Rutenio (Ru<sup>0</sup>, RuO<sub>2</sub> y RuO<sub>x</sub>) en los catalizadores a través de los análisis de TPR y XDR.
- ❖ Los análisis de TPO permitieron evidenciar la interacción metal-soporte.

### 5.3. En relación con las propiedades catalíticas:

- ❖ Se establecieron las siguientes condiciones: 10 h, 1 atm H<sub>2</sub>, 90 °C, 10 mL tolueno, 3,44 mmol de alcohol insaturado (ALA o HEL) y 5 % de catalizador, para evaluar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados en reacciones de hidrogenación/isomerización.
- ❖ Se evaluaron las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados y se determinó que se favorece el producto de hidrogenación.
- ❖ La disminución del % Ru soportado en los materiales Ru<sub>(1,49. 4 h)/Al</sub>, Ru<sub>(0,94. 4 h)/Al</sub>, Ru<sub>(0,65. 4 h)/Al</sub>, no presentó un cambio considerable respecto a su actividad catalítica en función del TOF.
- ❖ Los materiales Ru<sub>(1,49. 4 h)/Al</sub>, Ru<sub>(0,94. 4 h)/Al</sub>, Ru<sub>(0,65. 4 h)/Al</sub>, presentaron mayor actividad catalítica que el material de referencia C-Ru<sub>(2,81)/Al</sub>.
- ❖ Respecto al efecto del tratamiento térmico, se determinó que este afecta la actividad y selectividad de los sólidos de estudio.
- ❖ Los materiales de estudio, no presentan buena estabilidad catalítica.

### 5.4. Recomendaciones

Realizar una activación por 1 h a 200 °C al material de referencia (C-Ru<sub>(2,81)/Al</sub>).