

## OBTENCIÓN DE CATALIZADORES TIPO *EGG-SHELL*: COBALTO SOPORTADO EN DOS MATERIALES *COMPOSITES*

### OBTENTION OF TYPE *EGG-SHELL* CATALYSTS: COBALT SUPPORTED ON *COMPOSITES* MATERIALS

Cristian Miranda<sup>1</sup>, Alfonso Ramírez<sup>1\*</sup>, Jorge Rodríguez<sup>2</sup>,  
Cecilia Lederhos<sup>3</sup>, Juan Badano<sup>3</sup>, Mónica Quiroga<sup>3</sup>, Yannick Pouilloux<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Catálisis, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-50 Popayán, Colombia.

<sup>2</sup> Grupo CYTEMAC, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-50 Popayán, Colombia.

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONI-CET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero, 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina

<sup>4</sup> Institut de Chimie, des milieux et Matériaux de Poitiers UMR CNRS 7285 (Ex – LACCO) 4, rue Michel Brunet, B27 86022 Poitiers Cedex. Francia

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 20 de 2013

\*Correspondencia del autor. Grupo de Catálisis, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-50 Popayán, Colombia.

E-mail: aramirez@unicauca.edu.co

#### RESUMEN

El presente trabajo muestra la obtención de catalizadores de tipo *egg-shell*, los cuales fueron obtenidos a partir de: i) la preparación de dos materiales compuestos (*composites*) pelletizados, por la mezcla de monómeros diferentes como el Bisfenol A glicerolato dimetacrilato (BGMA) y trietilenglicol dimetacrilato (TEG), resultando la fase BT; por otro lado, se mezcló Dimetacrilato de uretano- mezcla de isómeros (UDMA) con el TEG, resultando la fase UT. Ambas fases preparadas, fueron mezcladas con alúmina obteniéndose los soportes BTAl y UTAl respectivamente. ii) Se empleó el método de impregnación húmeda para depositar cobalto en la superficie de los soportes.

Estos catalizadores fueron caracterizados por medio de ICP para evaluar el contenido de metal, fisiorción de nitrógeno para estudiar el área superficial- volumen de poros, microscopía óptica para verificar la formación de los *egg-shell*, XPS para identificar estados de oxidación del cobalto y finalmente a través de un análisis de resistencia mecánica por tratarse de materiales altamente resistentes a la compresión. El comportamiento catalítico se evaluó en la oxidación de alcohol bencílico, encontrando grandes diferencias de actividad, dependiendo del tipo de soporte empleado y la cantidad de alúmina presente en la superficie del catalizador. La selectividad hacia la obtención del benzaldehído fue mayor al 99% en todos los casos.

**Palabras clave:** Catalizadores *egg-shell*, materiales *composites*, oxidación, alcohol bencílico

## ABSTRACT

This paper shows the results of obtaining type egg-shell catalysts, which were obtained from: i) the preparation of two composite materials (composites) pelletized, mixing different monomers such as bisphenol A dimethacrylate glycerolate (BGMA) and triethyleneglycol (TEG), resulting the BT phase; on the other hand, were mixed urethane dimethacrylate - mixture of isomers (UDMA) in TEG, resulting the UT phase. Both phases were mixed with alumina obtaining UTAL and BTAL supports. ii) The method of wet impregnation was used for depositing cobalt on the surface of the composites.

These catalysts were characterized by ICP to evaluate the content of metal, nitrogen physisorption for studying the surface area - pore volume, optical microscopy to verify the formation of the egg-shell, XPS for identifying cobalt oxidation state, and finally through an analysis of mechanical strength. Catalytic performance was evaluated in the oxidation of benzyl alcohol, finding great differences in activity depending on the type of support used and the amount of alumina present in the catalyst surface. The selectivity towards the production of benzaldehyde was greater than 99% in all cases.

**Key words:** eggshell catalyst, composites materials, oxidation reaction, alcohol benzilic

## INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos catalizadores heterogéneos que además de brindar buenos comportamientos catalíticos, ofrezcan ventajas en reacciones en las que los fenómenos de limitaciones de transferencia de materia intrapartícula ejercen un efecto importante en la actividad y selectividad de los productos, ha encontrado en los catalizadores tipo *egg-shell* (1), una excelente alternativa de desarrollo. Es bien sabido que el tamaño y la forma de los soportes son determinantes para la aplicación del catalizador y en el tipo de reactor que deberá ser usado. Los catalizadores metálicos soportados para ser utilizados en los procesos industriales se encuentran preferentemente disponibles en la forma física de: pellets, tabletas, esferas, anillos, telas, fibras, etc. Por este motivo la forma física que posee el soporte en la instancia de preparación del catalizador, adquiere gran importancia debido a que habitualmente es la estructura final que poseerá el mismo. Convencionalmente se emplean soportes a base de alúmina, mordenita, sílice, rutilo, magnesio, titania, zeolitas, óxidos refractarios de los grupos III, IV, V; VI y VIII, carbones y polímeros. La preparación de soportes inorgánicos utilizados en la elaboración de catalizadores metálicos soportados, constituyen procesos largos y utilizan altas temperaturas, con lo que hacen que la estructuración final se convierta en un inconveniente, sin contar con el hecho que de sus propiedades mecánicas dependa su aplicación, es decir deben ser lo suficientemente resistentes para ser empleados en la industria.

Los materiales *composites*, tienen la ventaja de ser muy resistentes (2), con lo que su empleo como soporte podría incrementar las ventajas de los catalizadores es-

tructurados. Por estas razones, el objetivo del presente trabajo, es sintetizar materiales *composites* y sobre ellos depositar cobalto, para originar catalizadores tipo *egg-shell* y posteriormente, evaluarlos en la oxidación del alcohol bencílico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Preparación del soporte*

Los soportes o materiales denominados *composites*, fueron desarrollados por el grupo de investigación IN-CAPE y su preparación se encuentra bajo trámites de protección de la propiedad intelectual (3). Los mismos fueron preparados a partir de una fase inorgánica (hidrofílica) constituida por alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK-300, SBET: 180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), y otra orgánica (hidrofóbica) formada por la mezcla de dos monómeros y un iniciador de polimerización. Los monómeros usados en este trabajo para obtener uno de los materiales, fueron: i) Bisfenol A glicerolato dimetacrilato (BGMA) y ii) trietilenglicol dimetacrilato [TEGDMA], los cuales fueron mezclados en una relación 1:1 y un adicional de 4,4 % de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador de polimerización; esta fase se denominó: *BT*. Por otro lado y para obtener una segunda fase polimérica, se sustituyó el monómero BGMA por Dimetacrilato de uretano, mezcla de isómeros (UDMA) y se conformó la fase *UT*. Las mezclas poliméricas obtenidas, fueron homogenizadas de forma independiente a una temperatura de 313 K. Para completar el preparado del soporte, las fases se mezclaron y homogenizaron junto a la fase inorgánica en polvo, para obtener los soportes denominados: *BTAL* y *UTAL*. Las mezclas resultantes fueron extrudadas y colocadas en estufa a 373 K durante 1 h con el fin de que se activara el iniciador de polimerización y así poder obtener un

material rígido listo para ser empleado como soporte en catalizadores.

#### *Preparación de los catalizadores*

Se prepararon catalizadores de cobalto soportados sobre los materiales *composites* sintetizados (BTAl y UTAl) por el método de impregnación por humedad incipiente. Para ello se prepararon soluciones de  $\text{CoCl}_2$  (Fisher Scientific, >99%) en concentraciones tales que permitieran obtener cargas metálicas de 1,1 % m/m. Los catalizadores preparados, fueron secados durante 24 h a 40 °C y reducidos en corriente de hidrógeno a 230 °C durante 1 h.

#### *Caracterización de los catalizadores*

El contenido metálico fue determinado por ICP en un equipo OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer, previa calcinación a 600 °C y digestión con ácido clorhídrico de las muestras.

La superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de los catalizadores preparados y del soporte fue determinada mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K siguiendo el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Micromeritics TriStar 3000; el parámetro se calculó por el método BET a partir de las isotermas de adsorción – desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K.

Por Microscopía Óptica fue posible determinar el espesor de la capa del metal soportado, los cuales fueron obtenidos con una precisión de 0,01 mm, en un Microscopio Mitsubishi Microwatcher VS-30H y una impresora de Video Color Sony. Para estas determinaciones se eligieron al azar algunas partículas del catalizador, los pellets fueron encapsulados con una resina termoplástica, la cual fue pulida con papel de lija de rugosidad decreciente (N° 500, 1000, 2000 y 2500) para obtener una sección transversal expuesta de las partículas en estudio.

El estado electrónico de las especies superficiales y sus relaciones atómicas fueron estudiadas por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) siguiendo la posición de los picos (energías de enlace, BE) de Co 2p<sub>3/2</sub>, Cl 2p. Las determinaciones se realizaron en un equipo VG - Microtech Multilab, utilizando una radiación  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) y un flujo de energía de 50 eV. La presión de análisis del sistema de XPS fue de  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa. La BE utilizada como referencia fue la señal del C1s a 285,0 eV. Las muestras analizadas fueron tratadas en hidrógeno *in situ* siguiendo el mismo procedi-

miento previo a la evaluación catalítica. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros. Las áreas de los picos fueron estimadas calculando la integral bajo la curva luego de sustraer el *background* de Shirley y realizar el ajuste de los datos experimentales con una combinación de las líneas Lorentzianas/Gaussianas (30-70%). Las determinaciones de las relaciones atómicas superficiales fueron realizadas por comparación de las áreas normalizadas bajo los picos.

La resistencia a la compresión de los soportes y de los catalizadores, fue llevada a cabo en una máquina universal de ensayos, referencia Shidmadzu EZ-L equipada con una celda de carga de 5KN de capacidad. Para este análisis, se aplicó una velocidad de compresión de 0.5 mm/min sobre los materiales.

#### *Oxidación del alcohol bencílico*

Las reacciones de oxidación, fueron efectuadas en un reactor tipo semi-batch de vidrio, conformado por un balón pequeño de tres bocas sobre el cual se ensambló un termómetro, un equipo de condensación y una entrada de oxígeno molecular; este reactor, se ubicó sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética constante. Las cantidades empleadas fueron: alcohol bencílico (Merck,  $\geq 99\%$ ) 20  $\mu\text{L}$ ; tolueno como solvente (Merck 99.9%) 20 mL y 0.5 g de catalizador. Las condiciones establecidas para las reacciones fueron: Temperatura 80 °C y tiempo de reacción de 18 horas. Reactivos y productos fueron analizados por Cromatografía Gaseosa con detector de ionización de llama (FID) y una columna Restek RTX-5.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1, se pueden observar los valores del contenido de Co para los catalizadores sintetizados; Adicionalmente, se presenta tanto el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) del soporte BTAl y el catalizador obtenido a partir de este, como el volumen de microporo ( $V_m$ ) y el volumen total de poro ( $V_t$ ). A partir de estos resultados, se puede evidenciar lo siguiente: i) el soporte sobre el cual queda mejor adsorbido el cobalto, es el BTAl ya que al final de la preparación, queda un 1.1% del metal, mientras que para el UTAl, la cantidad de metal presente es del 0.74%. El cobalto depositado sobre la alúmina, alcanza un porcentaje del 0.98%. Este hecho evidencia una diferencia en la capacidad de adsorción de metal que depende de la composición del soporte. ii) con respecto al área superficial, esta disminuye drásticamente al depositar el metal sobre el soporte BTAl; inicialmente el

**Tabla 1.** Porcentaje de cobalto de los catalizadores sintetizados; área superficial, volumen de poro y volumen total de poro de BTAl y Co/BTAl

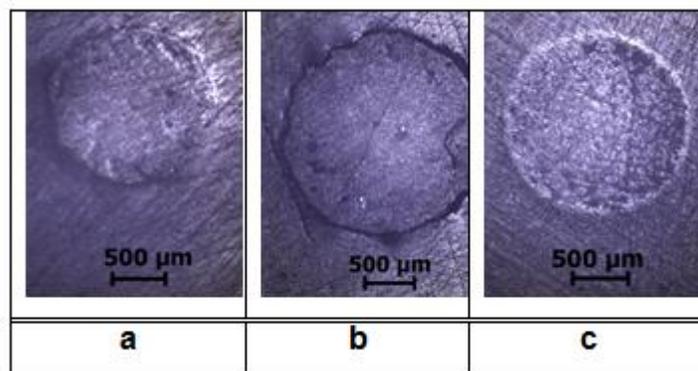
Muestra	% Metal	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_m$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_t$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
BTAl	-----	6	0.001	0.005
Co/BTAl	1.10	1	0.000	0.002
UTAl	-----			
Co/UTAl	0.74		-----	
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98			

soporte presenta un área de  $6 m^2g^{-1}$  y después de soportar el cobalto, su área es tan solo de  $1 m^2g^{-1}$ . Esta disminución es entendible ya que al depositar una fina capa del metal en la superficie de estos soportes, disminuyen la porosidad total de la superficie.

La Figura 1, muestra las fotografías de un corte transversal de los catalizadores preparados. Se puede observar claramente la capa metálica del cobalto sobre los soportes *composites*, característica de los catalizadores tipo *egg-shell* (Figuras a y b), mientras que para el soporte alúmina, no se logró determinar la fina capa del

metal, indicando que para este último no se formó el *egg-shell* y aparentemente, el cobalto ingresó al interior de los pellets. Las mediciones por microscopio óptico, indicaron que en promedio el catalizador Co/UTAl, presenta una longitud de  $62.76 \mu m$  (Fig. 1b), mientras que el Co/BTAl una longitud de apenas  $21 \mu m$  (Fig. 1a).

En la Tabla 2, se muestran los valores de energías de enlace de las especies superficiales y las relaciones atómicas Cl/Metal, obtenidos por la técnica de XPS para Co/BTAl, Co/UTAl y Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente reducidos en corriente de hidrógeno a  $230 ^\circ C$ .

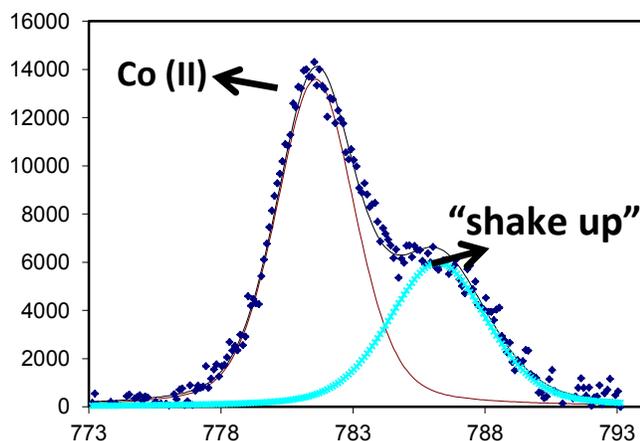


**Figura 1.** Micrografías de: (a) Co/BTAl, (b) Co/UTAl, (c) Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Tabla 2.** Valores de energías de enlace determinadas por XPS

Catalizador	BE	BE	Cl/Co (at/at)
	Co 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Cl 2p <sub>3/2</sub> (eV)	
Co/BTAl	781,58	198,4	0.94
	786,22		
Co/UTAl	781,42	198,5	1.03
	785,73		
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	781,42	198.2	0.86
	786,20		

De acuerdo a los reportes, la señal del  $\text{Co}^0$  correspondiente a  $2p_{3/2}$  aparece a 778,0 eV (4), sin embargo, esta señal no se observa en los catalizadores a pesar del pretratamiento realizado con hidrógeno. En general, todos los catalizadores presentan dos picos a 781,6 y 786,2 eV, indicando la presencia de especies electrodeficientes sobre la superficie del catalizador, Figura 2; la primer BE de Co puede ser atribuida a especies  $\text{Co}^{2+}$  (5); la segunda señal es asociada al pico satélite “shake-up”. Por otro lado, las relaciones atómicas superficiales Cl/Co obtenidas por XPS mostraron un contenido de cloro elevado en los catalizadores sobre el *composite*, indicando que una temperatura de reducción de 230 °C, no es suficiente ni para la reducción del cobalto, ni para la eliminación total del cloro proveniente de las soluciones de impregnación.



**Figura 2.** Perfil de los XPS obtenidos para los catalizadores

Una característica propia de los materiales *composites*, es la alta resistencia mecánica, por ello es muy importante evaluar la capacidad de resistencia a la compresión longitudinal y diametral de los soportes y catalizadores aquí obtenidos. En la Tabla 3, se observan los resultados de este análisis, en donde los soportes *composites*, presentan una resistencia mucho mayor que la misma alúmina. Los catalizadores, revelan un aumento leve en la resistencia longitudinal con la presencia de cobalto en su superficie, mientras que hay una disminución en la compresión diametral. Estos resultados infieren que la resistencia de los *egg-shell* supera hasta ocho veces más, la resistencia propia de la alúmina, que es considerada un material altamente resistente.

#### Oxidación del alcohol bencílico

Para la oxidación del alcohol bencílico, se evaluaron inicialmente las condiciones propias de reacción como lo son la temperatura, agitación, tolueno, alcohol y oxígeno molecular sin la presencia de algún catalizador,

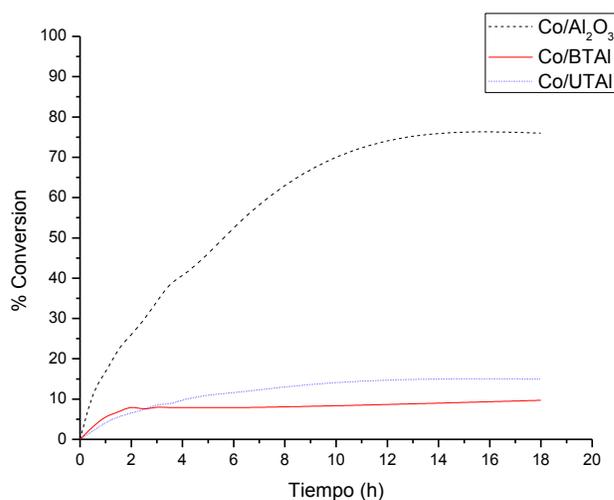
**Tabla 3.** Valores de resistencia a la compresión de los soportes y catalizadores

Muestra	CL (MPa)	CD (MPa)
BTAL	47.8	92.3
UTAl	53.9	131.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.7	19.6
Co/BTAl	55.1	66.8
Co/UTAl	60.7	57.3
Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	7.4	8.8

\*CL: compresión longitudinal; CD: compresión diametral

encontrando que no existe una influencia significativa en la conversión catalítica. El segundo paso, fue agregar cada uno de los tres soportes a la anterior mezcla, donde la alúmina logró un 7,2% de conversión, alcanzadas las 18 horas de reacción y que fue superior a los soportes *composites* que presentaron un 3,6 y 4% para el UTAl y BTAl respectivamente. Estos resultados, indican que la alúmina ejerce una influencia en la oxidación.

Posteriormente, fueron evaluados cada uno de los catalizadores, obteniendo lo que se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Oxidación del alcohol bencílico empleando los catalizadores: Co/BTAl, Co/UTAl y Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (T: 80 °C; flujo oxígeno: 50 mL/min ; mcat: 0,5 g)

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que el de mayor conversión es el  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  donde alcanza un 76 % al finalizar la reacción. Con respecto a los sólidos de cobalto impregnado sobre los materiales *composites*, la conversión fue muy baja, ya que se logró tan solo un 10 y 15 % para Co/BTAl y Co/UTAl respectivamente. En la Tabla 4, se resume los resultados de la actividad en términos de TOF.

El hecho de que el sistema  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presente buenas

Tabla 4. Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Moles de benzaldehído*	Moles de Co presentes en el catalizador	TOF (h <sup>-1</sup> )
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,44 x 10 <sup>-4</sup>	8,31 x 10 <sup>-5</sup>	<b>0,144</b>
Co/BTAI	1,90 x 10 <sup>-5</sup>	9,33 x 10 <sup>-5</sup>	<b>0,011</b>
Co/UTAI	2,85 x 10 <sup>-5</sup>	6,28 x 10 <sup>-5</sup>	<b>0,025</b>

\* Solo se detectó benzaldehído como producto

características oxidantes, aunque en este caso, el catalizador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es propiamente del tipo *egg-shell*, radica en la probable sinergia existente entre el aluminio y el cobalto, donde hay una mayor dispersión del metal con respecto a los catalizadores *egg-shell*. De acuerdo a los resultados de oxidación, se observa que no es conveniente depositar cobalto sobre este tipo de materiales, pues si bien aumentan en gran medida la resistencia mecánica, se ve afectada la actividad catalítica frente a catalizadores un poco más convencionales como lo son los metales soportados en soportes constituidos en un cien por ciento por alúmina.

## CONCLUSIONES

Es posible obtener catalizadores del tipo *egg-shell* con la impregnación directa de metales sobre materiales *composites*. La impregnación de esos mismos metales sobre soportes constituidos solamente por alúmina, no los generan. La misma composición de los materiales *composites*, va a ser determinante en la adsorción del cobalto, es así como en el caso de UTAI quedó soportado un 0,74% frente al 1,10% de cobalto soportado sobre el BTAI.

En cuanto a la oxidación del alcohol bencílico, se ve favorecida la actividad catalítica cuando hay más cantidad de alúmina en la superficie, por ello el mejor comportamiento lo tuvo el Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que aunque no es catalizador del tipo *egg-shell*, puede generar una mayor dispersión del Co. Con los catalizadores *egg-shell*, se pueden obtener sólidos más resistentes a la compresión que la misma alúmina, pero la actividad no se ve favorecida.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Fernando Coloma Pascual (Servicios Técnicos de Investigación- Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante -España) por la toma de los XPS. A la vice-rectoría de investigaciones de la Universidad del Cauca por su apoyo al proyecto ID 3573.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Badano, J. Applied Catalysis A: General, 390 1 (2010)
2. Kanagaraj, S., Composites Science and Technology, 67 (2007)
3. Patente de Invención: Instituto Nacional de la Propiedad Industrial No P-090103151 "Soporte de catalizador y catalizador de los del tipo cascara de huevo elaborado con dicho soporte y sus procesos de producción" J.M. Badano, C. Lederhos, M. Quiroga, P. L'Argentiére, C. Vera, C. Betti, I. Rintoul, L. Gugliotta (2009).
4. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version), National Institute of Standards and Technology, USA (2007).
5. Zhu J., Kailasam K., Fischer A., Thomas A. ACS Catalysis, 1 (2011)