

Catalizadores $Cu_x/Mg-Al_2O_3$. Efecto de la modificación de las características físico-químicas del soporte en la interacción metal-soporte.

López González, M. Karla^a; Mori M. Fernanda^b; Gómez González, Naila; Cadus, Luis E.^a; Morales, María R.^{a*}

^a Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - CONICET, San Luis, Argentina.

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - CONICET - Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe S30 0 0AOM, Argentina

* E-mail: mrmorale14@gmail.com

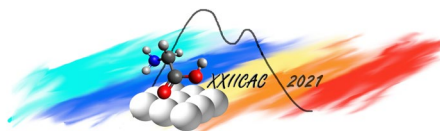
Palabras Claves: Cobre, $Mg-Al_2O_3$, interacción metal-soporte.

Resumen

El soporte $Mg-Al_2O_3$ fue sintetizado con el objetivo de disminuir la acidez superficial de la alúmina por medio de la generación de un compuesto delgado y homogéneo. El contenido de Cu fue variado entre 0.2, 0.5 y 1.0% p/p. La formación de $MgAl_2O_4$ fue inferida desde Difracción de rayos X, sin detectarse fases conteniendo Cu. Resonancia paramagnética electrónica mostró la presencia de especies Cu^{2+} cuyos entornos se modifican con el incremento del contenido de Cu; indicando una disminución de su dispersión. En Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se observaron desplazamientos de las señales de Al2p y Mg2p, corroborando la formación de $MgAl_2O_4$. Desde el análisis de las señales de Cu2p se determinó la coexistencia de especies Cu^+-Cu^{2+} . El contenido de Cu^+ disminuyó desde 0.5%Cu>1.0%Cu>0.2%Cu. Los perfiles de reducción presentaron una señal a baja temperatura, que fue asociada a la reducción de especies Cu^+ (en línea con XPS), y una a mayor temperatura asociada a la reducción de especies Cu^{2+} . El test de descomposición de 2-propanodiol mostró una drástica disminución del carácter ácido de la alúmina con la incorporación de Mg, y una superficie con un carácter básico exclusivo para los catalizadores. Las características estructurales y fisicoquímicas superficiales alcanzadas en este sistema catalítico, podrían ser adecuadas para su empleo en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Abstract

$Mg-Al_2O_3$ support was synthesized with the aim of decreasing surface acidity of alumina, by means of a thin and homogeneous composite generation. Copper catalysts with metal contents of 0.2, 0.5 and 1.0 wt% were then prepared. $MgAl_2O_3$ formation was inferred from X-ray Diffraction (XRD) while no copper species were detected. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) showed the presence of Cu^{2+} species with different environments when increasing Cu content, indicating a decrease in metal dispersion. By means of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), shifts in Al 2p and Mg 2p signals were observed, corroborating $MgAl_2O_4$ formation. From Cu 2p signals analyses, the existence of Cu^+ and Cu^{2+} species was also evidenced. Cu^+ content diminished following the trend 0.5<1.0<0.2 Cu wt%. Reduction profiles showed a signal at low temperature associated to the reduction Cu^+ species (in line with XPS results) and another signal at higher temperature attributed to the reduction of Cu^{2+} species. 2-propanodiol decomposition test showed a drastic decrease in alumina acidity after incorporation of Mg and a predominant alkaline surface in case of catalysts. Structural and surface physicochemical features reached in these catalytic systems could be suitable for its use in glycerol hydrogenolysis reaction.



Introducción

En cualquier reacción catalizada, la selectividad hacia uno o más productos, dependen exclusivamente de las características estructurales y de la fisico-química superficial del catalizador empleado. En el caso particular de catalizadores soportados, generalmente su actividad como selectividad, han sido directamente asociada al metal soportado, desde su estado de oxidación hasta su disposición en la superficie del soporte; dejando a un lado la contribución de las posibles interacciones metal-soporte que pueden darse.

Uno de los soportes más empleados es la alúmina (Al_2O_3), debido a su alta área superficial, bajo costo, alta resistencia mecánica y química bajo condiciones de reacción [1,2]. Adicionalmente, este material presenta numerosos poliformos, donde algunas transiciones se dan fácilmente a bajas temperaturas [3]. Diferentes cationes han sido adicionados para estabilizar su estructura, además de modificar otras propiedades de la alúmina. Mg, La, Si, son algunos ejemplos, y han sido utilizados con esta finalidad, generando además cambios en las características ácido-base superficial de este soporte, ya que es conocido que alúmina tiene un carácter exclusivamente ácido [4,5]. Estas características junto con el método de deposición del precursor metálico, ha sido reportado que definen el tamaño de dominios metálicos, su dispersión y el tipo de interacción que puede darse entre ambos.

El sistema catalítico constituido por Cu-Mg-Al, ha sido sintetizado por numerosos métodos, obteniéndose diferentes fases; y han mostrado una excelente actividad en varias reacciones [6-8]

El objetivo de este trabajo es modificar las características ácido-base superficial de la alúmina por incorporación de Mg, además de mejorar su estabilidad térmica. Se pretende estudiar la interacción que puede darse entre el metal depositado (cobre) y el soporte de alúmina modificada; y su posible efecto en la aplicación futura de este sistema catalítico en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Experimental

1- Síntesis del soporte y catalizadores

γ -Alúmina CONDEAU SBA-230 fue impregnada con una solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10%p/p, secada a 70 °C toda la noche y calcinada a 450 °C por 1h. La hidroxilación de la superficie se realizó con hidróxido de amonio (pH = 11.9). La mezcla fue secada en rotavapor y calcinada a 450 °C por 1 h. El precursor de la fase activa fue depositado por impregnación a humedad incipiente. Se emplearon soluciones acuosas de acetato de cobre, para alcanzar concentración de 0.2, 0.5 y 1.0 % p/p de Cu. Los materiales fueron secados durante 12 horas a 60 °C y calcinados durante 4 h a 400 °C. Los catalizadores fueron llamados: $\text{Cu}_x/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$, donde $x=0.2, 0.5$ y 1.0 %p/p de Cu.

2- Caracterización

Soporte y catalizadores fueron caracterizados por: Difracción de rayos X (DRX), Adsorción de N_2 (S_{BET}), Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), Resonancia paramagnética Electrónica (EPR), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Reducción térmica Programada (RTP), y test de descomposición de 2-isopropanol.

Resultados y discusión

Tabla 1. S_{BET} , composición de Cu (ICP-MS) y consumos de H_2 (RTP)

Muestra	S_{BET}	Cu%	Consumos de H_2 ($\mu\text{mol/g Cu}$)	
			Expe.	Teór.
Al_2O_3	223		-	-
$\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$	190		-	-
$\text{Cu } 0.2/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$	158	0.27	6.3	6.6
$\text{Cu } 0.5/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$	157	0.56	5.0	5.5
$\text{Cu } 1.0/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$	193	1.20	6.1	6.4

Las áreas superficiales específicas de soportes y catalizadores se presentan en la Tabla 1. La S_{BET} de la alúmina comercial disminuyó un 15% con la adición de Mg. En los catalizadores la adición de 0.2 y 0.5% p/p de Cu provocó una disminución de sus S_{BET} en un 18%, respecto del soporte $\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$; mientras que con la adición del 1.0% p/p de Cu se obtuvo un área superficial similar a la del soporte. Posiblemente estos

cambios en las S_{BET} estén asociados principalmente con la distribución del Cu sobre la superficie, más que con su contenido. Los contenidos de cobre determinados por ICP, en todos los catalizadores fueron similares a los teóricos (Tabla 1).

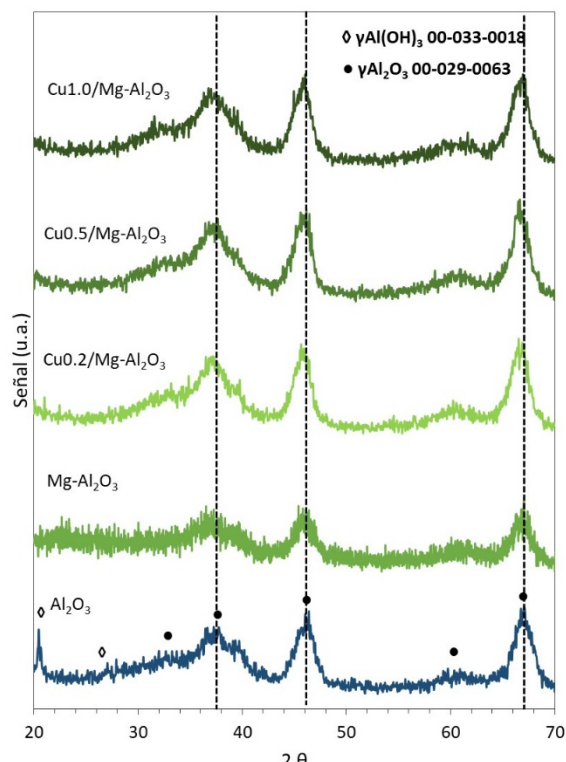


Figura 1. DRX de soportes y catalizadores.

DRX fue llevado a cabo con el objetivo de identificar las fases constituyentes tanto de los soportes como los catalizadores. Al_2O_3 comercial presenta líneas de difracción correspondientes a $\gamma-Al_2O_3$ (JCPDF 00-029-0063) y $\gamma-Al(OH)_3$ (JCPDF 00-033-0018), donde esta última se transforma en $\gamma-Al_2O_3$ por efecto de la temperatura de calcinación, tanto en la alúmina modificada como en los catalizadores (Figura 1). En el sistema $Cu_x/Mg-Al_2O_3$ sólo se observan líneas de difracción correspondientes a $\gamma-Al_2O_3$, sin observarse líneas de difracción exclusivas de fases conteniendo Mg y/o Cu. Esto puede asociarse a sus bajos contenidos y/o alta dispersión. Sin embargo, no puede descartarse la posible formación de la espinela $MgAl_2O_4$, cuyas líneas de difracción se superponen con las de la fase alúmina. Como puede observarse en Figura 1, las líneas de difracción principales de $\gamma-Al_2O_3$ en $Cu_x/Mg-Al_2O_3$ y $Mg-Al_2O_3$ se desplazan levemente a ángulos más bajos. Esto indicaría que la alúmina está dopada por ion Mg^{2+} , ya que la expansión de la red de Al_2O_3 inducida por el dopaje con Mg, puede producirse debido a que el tamaño del ion Mg^{2+} ($0,65 \text{ \AA}$) es mayor que el del ion Al^{3+} ($0,5 \text{ \AA}$) [9].

EPR es una técnica que brinda información estructural electrónica de Cu paramagnético, pero principalmente es una técnica muy sensible para detectar especies Cu^{2+} altamente dispersa en un sólido y, por lo tanto, se puede utilizar para investigar el estado de dispersión de las especies de Cu [10]. Los espectros EPR se muestran en la Figura 2. Para los tres catalizadores se observaron señales axialmente simétricas asociadas al espín nuclear 1/2 de cobre; en otras palabras, los catalizadores de $Cu_x/Mg-Al_2O_3$ tienen un componente paralelo ($g_{\parallel} = 2.33$) y un componente perpendicular ($g_{\perp} = 2.05$). El catalizador con un 0.2% p/p Cu, muestra componentes hiperfinos paralelos que se dividen en cuatro señales; mientras que para 0.5 y 1.0% p/p Cu las señales de los componentes hiperfinos pierden definición e incrementa la intensidad de la componente $g_{\parallel} = 2.23$, la cual es influenciada por especies vecinas de Cu^{2+} [11]. Es conocido que los componentes hiperfinos paralelos, que se deben a especies de Cu^{2+} aisladas, se amplían generalmente por interacciones magnéticas dipolo-dipolo con especies vecinas de Cu^{2+} . Por lo que se puede sugerir que la distancia entre las especies de Cu^{2+} altamente dispersas en el

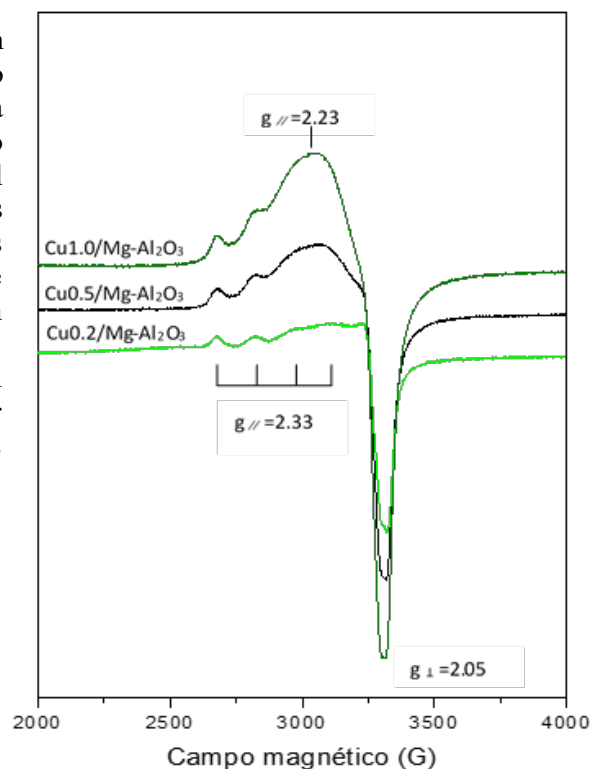
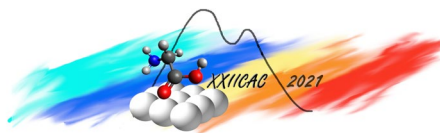


Figura 2. Espectros EPR para los catalizadores $Cu_x/Mg-Al_2O_3$.



soporte de alúmina modificada, se acercan cuando la carga de Cu se va incrementando. Por lo tanto, podríamos decir que $\text{Cu}_{0.2}/\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ contienen solo especies de Cu^{2+} aisladas, y que la agregación local de especies de Cu ocurre para las cargas de 0.5 y 1.0% p/p Cu, alcanzando tamaños de dominios metálicos mayores que los del catalizador con el menor contenido de cobre.

Tabla 2. Resultados de XPS para soportes y catalizadores $\text{Cu}_x/\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$

Muestra	O1s (eV)	Al2p (eV)	Mg2p (eV)	Cu2p (eV)		Cu2p _{3/2} (eV)		Cu/(Cu+Mg+Al) (%)	Cu ²⁺ (%) (AII/(AI + AII)*100)
				Cu2p _{1/2}	Cu2p _{3/2}	Cu ⁺	Cu ²⁺		
Al ₂ O ₃	531.1	74.0		-	-	-	-	-	-
MgO	531.1	-	50.1	-	-	-	-	-	-
Mg-Al ₂ O ₃	531.1	74.3	49.7	-	-	-	-	-	-
Cu 0.2/Mg-Al ₂ O ₃	531.2	74.5	49.8	952.7	932.8	931.7	933.5	0.25	62
Cu 0.5/Mg-Al ₂ O ₃	531.1	74.3	49.8	952.9	932.9	932.4	934.1	0.44	33
Cu 1.0/Mg-Al ₂ O ₃	531.2	74.3	49.9	953.1	933.1	932.1	933.8	0.95	48

Ensayos de XPS fueron llevados a cabo sobre los soportes y catalizadores para estudiar la disposición superficial de cobre y entender las posibles interacciones metal-soporte que pudiesen darse (Tabla 2). Puede observarse que las relaciones atómicas superficiales de Cu (%) para todos los catalizadores son similares a las teóricas y experimentales (ICP-MS), indicando que cobre se ubica preferencialmente en la superficie del soporte. En todas las muestras se observó una única señal para O 1s, ubicada a una energía de enlace de aprox. 531.1 eV correspondiente a oxígenos de la red de Al₂O₃, principalmente. Los valores de energía de enlace (eV) para Al corresponden a Al³⁺ octaédrico, tanto en el soporte como en los catalizadores [7]. En la alúmina modificada, los desplazamientos de la señal de Al 2p a mayores energías de enlace y los de Mg 2p a menores eV, ponen de manifiesto la interacción entre ambos elementos, posiblemente a través de la formación de la espinela MgAl₂O₄, en línea con DRX [7]. En el caso de los catalizadores, se observan un desplazamiento a mayor energía de Al 2p para el catalizador con el menor contenido de Cu; mientras que la señal de Mg 2p no se ve afectada por la adición de Cu. Las señales de Cu 2p_{1/2} y Cu 2p_{3/2} en los tres catalizadores muestran desplazamientos a menores energías de enlace comparadas con las reportadas para CuO (953.2 eV y 933.5 eV, respectivamente) [12], con la disminución del contenido de Cu, lo que puede ser asociado a la interacción metal-soporte, particularmente Cu-Al₂O₃, que puede darse.

La presencia de una señal satélite a aproximadamente 944 eV es característico de los materiales que tienen una configuración d⁹ en su mayor estado de oxidación, es decir CuO. Esta señal sólo puede observarse con una baja intensidad en el catalizador con el mayor contenido de Cu (no se presentan por falta de espacio). Sin embargo, no puede descartarse su presencia en el resto de los catalizadores, debido al bajo contenido de Cu y la elevada área superficial del soporte. Un análisis detallado de la señal de Cu 2p_{3/2}, brindan información sobre los posibles estados de oxidación de Cu en la superficie del catalizador. Las señales correspondientes a Cu 2p_{3/2} fueron deconvolucionadas en dos señales para obtener un ajuste correcto (Tabla 2). Se ha reportado que las señales ubicadas a 933.1-934.4 eV corresponden a CuO, mientras que las ubicadas a 931.3-932.7 eV corresponden a Cu₂O y/o Cu⁰ (las energías de enlace de Cu⁺ y Cu⁰ no son fácilmente distinguibles en la señal de Cu 2p_{3/2}) [13]. Como puede observarse en la superficie de todos los catalizadores co-existen Cu⁺-Cu²⁺; pero en diferentes proporciones. Salim y col. [14] determinaron la proporción de iones Cu²⁺ respecto de los iones de Cu totales, empleando las áreas bajo las curvas. La concentración de iones Cu⁺ corresponde al área de la señal I (AI), mientras que la concentración de iones Cu²⁺ corresponde a la suma del área del satélite y de la señal II (AII). Los resultados se presentan en la Tabla 2, donde puede observarse que en el catalizador Cu_{0.2}/Mg-Al₂O₃ cobre se encuentra mayoritariamente como CuO, mientras que para el Cu_{1.0}/Mg-Al₂O₃ se encuentra casi en la misma proporción como CuO y Cu₂O. El catalizador Cu_{0.5}/Mg-Al₂O₃, muestra un comportamiento muy diferente; presenta como fase mayoritaria Cu₂O y sus energías de enlace se encuentra desplazadas a mayores valores, respecto de los otros catalizadores, evidenciando una

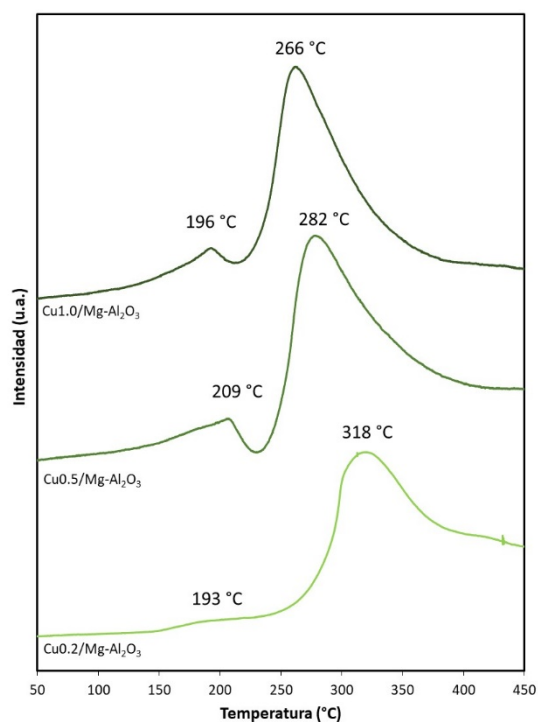


Figura 3. Perfiles de RTP-H₂ para Cu_x/Mg-Al₂O₃

reducción de Cu²⁺/Cu⁺, que se encuentran bien dispersos en los catalizadores y se reducen fácilmente a Cu⁰, mientras que las señales a 260–320 °C se pueden asignar a la reducción de las partículas de CuO de mayor tamaño, que son más difíciles de reducir por una mayor interacción con el soporte [16]. Con el incremento del contenido de Cu, la señal de mayor intensidad se desplaza a menores temperaturas, indicando una disminución de la interacción del metal con el soporte. Para la primera señal se observa un comportamiento inverso, incrementado su temperatura de reducción con el aumento del contenido de Cu, pero siendo mayor la temperatura de reducción para el catalizador con Cu0.5/Mg-Al₂O₃. También las áreas de estas señales se modifican con el contenido de Cu, siendo mayor para Cu0.5/Mg-Al₂O₃ y muy baja para Cu0.2/Mg-Al₂O₃. Teniendo en cuenta lo observado desde XPS, esta primera señal podría estar asociada a la reducción de las especies Cu⁺, ya que muestra la misma tendencia; y la de mayor intensidad a especies Cu²⁺.

Las características ácido-base superficiales de los soportes y catalizadores fueron evaluadas en condiciones experimentales dinámicas a través de la reacción de descomposición de 2-propanodiol. La deshidratación de 2-propanodiol a propeno y/o éter di-isopropílico requiere la presencia de centros ácidos, mientras que la deshidrogenación a acetona ocurre en sitios básicos o sitios redox [17]. Los soportes fueron evaluados a 220°C, mientras que los catalizadores a 250°C (Figura 4). En todos los casos, propeno y acetona han sido los únicos productos detectados. Puede observarse que Al₂O₃,

interacción metal-soporte mayor. Sarapatka y col. [15] han informado que los orbitales **p** del Al transfieren electrones hacia la superficie de la Al₂O₃ generando dipolos, particularmente en la interface metal-Al₂O₃. Esta transferencia de carga en la interface metal-soporte puede provocar la reducción del metal, explicando la presencia de Cu₂O en todos los catalizadores. Así, las diferentes proporciones de Cu⁺ y Cu²⁺ superficial, estarán directamente relacionadas con la ubicación preferencial de Cu sobre Al; como así también con la dispersión y el tamaño de los dominios metálicos.

RTP-H₂ es una técnica dinámica que se utiliza para caracterizar las propiedades redox de catalizadores. Los perfiles de reducción independizados del contenido de cobre, se presentan en la Figura 3. Los consumos de H₂ presentados en la Tabla 1, muestran valores próximos, pero en todos los casos menores a los valores teóricos correspondientes a la reducción exclusiva de CuO. Para todos los catalizadores se observan dos señales de consumo de H₂, lo que demuestra la existencia de iones de cobre con diferentes comportamientos redox. Las señales ubicadas a 190-210 °C podrían atribuirse a la

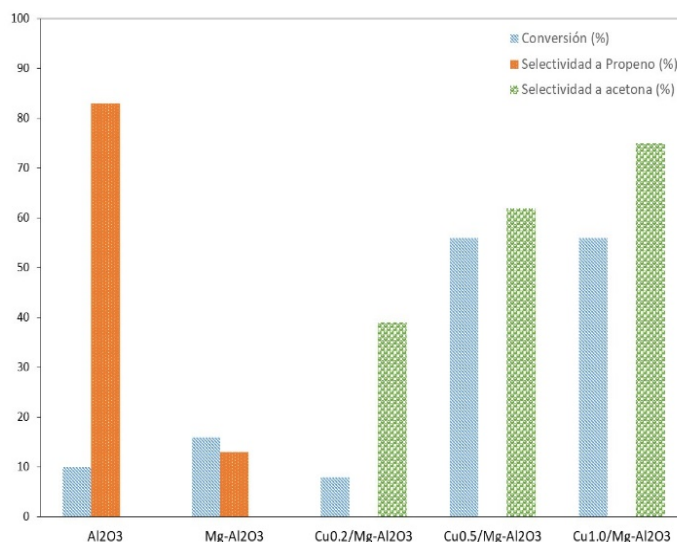
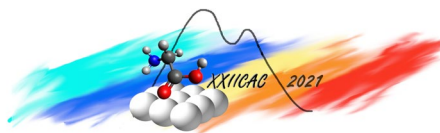


Figura 4. Conversión y selectividades en la descomposición de 2-propanodiol para soportes y catalizadores.



presenta exclusivamente en su superficie sitios de carácter ácido, mientras que, con la incorporación de Mg estos sitios disminuyen drásticamente, sin obtenerse cantidades apreciables de sitios con carácter básico. La adición de Cu cambia completamente el carácter ácido-base superficial del soporte de alúmina modificada. Para todos los catalizadores se observa la presencia exclusiva de sitios con carácter básico, asociados a la presencia de Cu, ya que su contenido aumenta con el incremento de cobre.

Conclusiones

La modificación de la alúmina por incorporación de Mg generó la formación de la espinela $MgAl_2O_4$, la cual además de otorgarle estabilidad térmica al soporte, disminuye notoriamente el carácter ácido superficial de la alúmina. La deposición de cobre en diferentes composiciones sobre el soporte de alúmina modificada, generó dominios de Cu que interactúan de diferente forma con el soporte. Desde el análisis de los resultados de las técnicas de caracterización empleadas, para el catalizador Cu0.2/Mg- Al_2O_3 podría esperarse especies de CuO altamente dispersas con un cierto grado de interacción con el soporte. En el caso de 0.5 y 1.0 % p/p Cu, los tamaños de dominios de CuO podrían ser de mayor tamaño que los del catalizador con el menor contenido de Cu, pero similares entre sí, pero con un crecimiento perpendicular a la superficie para el catalizador con el 1.0% p/p Cu, lo que implicaría una disminución de la interacción metal-soporte. La dispersiones y tipos de dominios metálicos de Cu alcanzados y la coexistencia en los mismos de especies $Cu^+ - Cu^{2+}$, posiblemente ubicadas en la interface del metal y del soporte, hacen a este sistema catalítico promisorio para ser empleado en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Adicionalmente las características ácido-base superficiales alcanzadas en el sistema catalítico por la modificación de la alúmina y adición de Cu, contribuiría a un incremento en la selectividad de algunos productos de reacción, particularmente del tipo dioles (1,2-propanodiol – 1,3-propanodiol).

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis, ANPyCT y CONICET por el financiamiento. También se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003) empleado en las medidas de XPS.

Referencias

- [1] T.K. Das, G. Jacobs, P.M. Patterson, W.A. Conner, J.L. Li, B.H. Davis. *Fuel* 82 (2003) 8055.
- [2] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin. *J Catal* 204(2001)98.
- [3] B.C. Lippens, J. H. de Boer. *Acta Crystallogr.* 17(1964)1312.
- [4] Z. Lifeng, L. Wei, L. Jie, G. Cuili, W. Yiping, Z. Jinli. *Fuel* 88(2009)511.
- [5] B. Rahmanivahid, M. Pinilla-de Dios, M. Haghghi, R. Luque. *Molecules* 24(2019)2597.
- [6] J. Kuljiraseth, T. Kumpradit, T. Leungcharoenwattana, Y. Poo-arporn, S. Jitkarnka. *Ren. En.* 156(2020) 975.
- [7] M. Jabłońska, B. Wolkenar, A. M. Bealedé, S. Pischinger, R. Palkovits. *Catal. Comm.* 110(2018)5.
- [8] P.J. Luggren, J.I. Di Cosimo *Mol. Catal* 481(2020)110166.
- [9] X. Tan, S. Wu, Y. Li, Q. Zhang, Q. Hu, J. Wu, A. Zhang, Y. Zhang. *Ener. Environ. Mater.* 0(2021)1.
- [10] F. Amano, S. Suzuki, T. Yamamoto, T. Tanaka. *Appl. Catal. B: Environ.* 64(2006)282.
- [11] S. Hosokawa, K. Matsuki, K. Tamaru, Y. Oshino, H. Aritani, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka. *Mol. Catal.* 442(2017)74.
- [12] C. K. Wu, M. Yin, S. O'Brien, J.T. Koberstein. *Chem. Mater.* 18(2006) 6054.
- [13] B. Sarkodie, Y. Hu, W. Bi, J. Jiang, C. Li. *Appl. Surf. Sc.* 548(2021)149241.
- [14] M.A. Salim, G.D. Khattak, N. Tabet, L.E. Wenger. *J. Elect. Spect. Rel. Phen.* 128(2003)75.
- [15] T. J. Sarapatka, *J. Phys. Chem.* 97(1993)11274.
- [16] W-P Dow, Y-P Wang, T-J Huang. *Appl. Catal. A: General* 190(2000)25.
- [17] D. Fuentes-Perujo, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, R. Mariscal. *J. Sol. State Chem.* 179(2006)2182.