



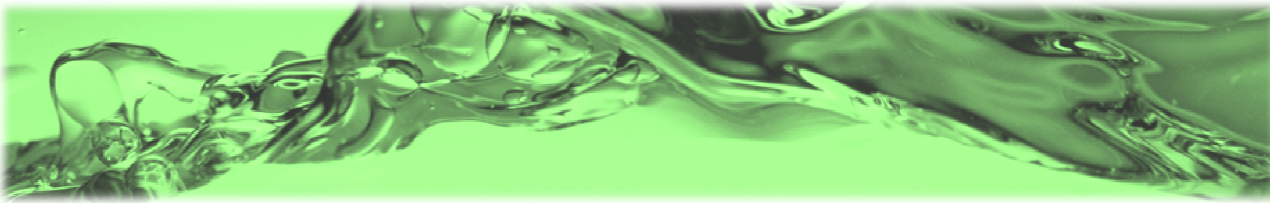
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis:

**“VALORIZACIÓN CATALÍTICA DE CARBOHIDRATOS:
OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS
BASADOS EN CETONAS Y ALCOHOLES”**

Pablo Jorge Luggren

**Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET**



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Química

En el campo de:

Catálisis Heterogénea

Título de Tesis:

“VALORIZACIÓN CATALÍTICA DE CARBOHIDRATOS: OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS BASADOS EN CETONAS Y ALCOHOLES”

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL–CONICET

Autor:

Pablo Jorge Luggren

Directora de Tesis: **Dra. J. Isabel Di Cosimo**
Co-Director de Tesis: **Dr. Carlos R. Apesteguía**

Jurados:

Dra. Nora Okulik
Dr. Fernando J. Mariño
Dr. Sergio R. de Miguel
Dra. J. Isabel Di Cosimo

Año de presentación:

2015

*A mis sobrinas Eileen, Justina, Pilar, Amparo y
Alexia, por sorprenderme a cada instante.*

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que colaboraron conmigo, tanto en lo humano como en lo profesional, en la realización de este trabajo de Tesis.

A la Dra. J. Isabel Di Cosimo y al Dr. Carlos Apesteguía, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo, por su guía, paciencia y confianza.

A la Dra. Verónica Diez, al Dr. Cristián Ferreti y al Dr. Pablo Torresi por estar siempre predispuestos a colaborar y contestar mis consultas.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad Nacional del Litoral y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, por financiar este doctorado.

Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica.

A mis compañeros y amigos en el GICIC que hicieron que ir a trabajar sea un momento grato.

A Matías por estar siempre a mi lado y hacer de mi vida algo mejor.

A mis padres y hermana por indicarme la importancia de la educación, por apoyarme y brindarme las herramientas necesarias para construir mi propio camino.

A mis amigos de la vida.

RESUMEN



RESUMEN

En la actualidad, los carbohidratos derivados de la biomasa surgen como un recurso potencial para su conversión en biocombustibles líquidos de segunda generación destinados al sector del transporte. Sin embargo, para obtener biocombustibles capaces de sustituir a los derivados del petróleo, es necesario disminuir el contenido de oxígeno de la biomasa y aumentar la cadena carbonada de los compuestos por reacciones formadoras de enlace C-C. En este sentido, se han planteado diferentes estrategias para el procesamiento de la biomasa; algunas de ellas involucran la conversión primaria de azúcares y polioles en biorefinerías. Este tratamiento produce una mezcla hidrofóbica de compuestos oxigenados monofuncionales de 4 a 6 átomos de carbono, a partir de los cuales se pueden obtener combustibles líquidos de segunda generación. La presente propuesta de Tesis consiste en obtener biocombustibles líquidos mediante un proceso de tecnología amigable con el medioambiente que minimice el consumo de hidrógeno aportado por una fuente externa.

Particularmente, en esta Tesis se seleccionó 2-hexanol (C6OL) como modelo de “molécula plataforma” derivada de la conversión de azúcares y polioles. Para la valorización de C6OL se implementó un proceso catalítico continuo, a presión atmosférica, temperatura de reacción moderada y sin el uso de solventes. El mismo involucra reacciones consecutivas de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación, sobre diferentes catalizadores mono y bifuncionales conteniendo diferentes cargas metálicas y propiedades ácido-básicas. Los productos principales de dicho proceso son cetonas, alcoholes e hidrocarburos de entre 9 y 24

átomos de carbonos (C9-C24), poco ramificados y aptos para ser utilizados como combustibles líquidos para aviación, es decir, tipo *jet-fuel* (C9-C18+).

Se prepararon, caracterizaron y ensayaron diferentes catalizadores: óxidos simples (MgO, CeO₂, Al₂O₃), óxido mixto (MgO-CeO₂) y óxidos mixtos binarios (Cu-Mg, Cu-Ce, Cu-Al, Cu-Si) y ternarios (Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Ce) que contienen cobre. Los catalizadores Cu-Mg y Cu-Al se utilizaron para representar típicamente el comportamiento de catalizadores bifuncionales metal-básico y metal-ácido, respectivamente. También se ensayó una serie de catalizadores Cu-Mg-Al con diferente abundancia relativa de sitios metálicos y ácido-básicos. Se realizó la caracterización fisicoquímica por diversas técnicas tendientes a determinar la superficie específica (por el método de BET), la reducibilidad y dispersión de las especies metálicas (TPR y descomposición de N₂O), las propiedades ácido-básicas (TPD de CO₂ y TPD de NH₃), las fases cristalinas presentes en los óxidos (DRX), entre otras.

Los ensayos catalíticos realizados permitieron establecer la naturaleza bifuncional del proceso catalítico, así como el rol desempeñado por cada sitio activo en las diferentes etapas de reacción. Se determinó la etapa limitante de la velocidad del proceso bifuncional y el sitio catalítico involucrado en la misma. Se dilucidaron los diferentes caminos de reacción que conducen a la formación de compuestos oxigenados (cetonas y alcoholes) e hidrocarburos de C9-C24 y a otros productos de menor relevancia.

Las selectividades más altas a productos de condensación aldólica C9-C24 se obtuvieron en los catalizadores con mayor relación entre el número de sitios básicos y ácidos.

Los catalizadores bifuncionales metal-básicos presentaron mayor actividad catalítica, en la conversión de 2-hexanol, que los óxidos sin cobre. La naturaleza bifuncional del proceso catalítico está dada por las partículas dispersas de Cu^0 que promueven las etapas de deshidrogenación e hidrogenación y los sitios ácido-base de basicidad moderada que participan en el acoplamiento C-C por condensación aldólica.

Se examinó el efecto de co-alimentar H_2 al reactor sobre la actividad del catalizador, la distribución de productos y el contenido de oxígeno presente en la mezcla de productos. La actividad y selectividad a C9-C24 mostraron depender de la atmósfera de reacción empleada (N_2 o H_2), siendo mayores en H_2 . La disponibilidad de hidrógeno superficial determina el camino de reacción y la formación selectiva de los productos. En ambas atmósferas, los compuestos oxigenados son los productos dominantes. Sin embargo, cuando se alimenta H_2 al reactor, la hidrogenación de los compuestos oxigenados a hidrocarburos se produce a mayor velocidad que en atmósfera de N_2 , de manera que a conversiones altas los hidrocarburos son los productos principales. El contenido de oxígeno (relación O/C) en los productos de condensación C9-C24 es claramente inferior al presentado por C6OL, alcanzándose valores similares al contenido de oxígeno de petróleo crudo y *shale oil*.

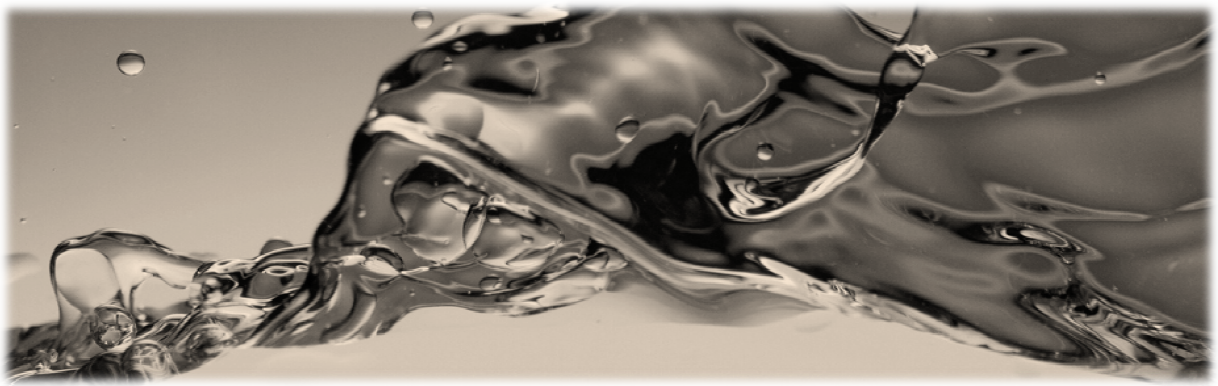
Se estudió el fenómeno de desactivación que presentó el catalizador Cu-Mg-Al con 8 % P de cobre y se postuló que las especies involucradas en el decaimiento de la actividad del catalizador serían los compuestos oxigenados de elevado peso molecular.

Finalmente, se evaluó el efecto de variar el contenido de cobre en los catalizadores Cu-Mg-Al. Se encontró que la distribución de productos depende tanto del contenido de Cu como de las propiedades ácido-básicas del soporte. Sin

RESUMEN

embargo, no se observó un efecto significativo del contenido metálico sobre la selectividad a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 y no afectó la relación atómica O/C del bloque de productos C9-C24, que permaneció constante a lo largo de todo el rango de contenidos de Cu evaluado.

ÍNDICE GENERAL



ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: Introducción y Objetivos

I.1.	Introducción	5
I.2.	Energía	5
I.2.1.	Matriz energética mundial	6
I.2.2.	Matriz energética de Argentina	9
I.2.3.	Debate energético	12
I.2.3.1.	El crecimiento de las economías emergentes	12
I.2.3.2.	La disminución de las reservas de combustibles fósiles convencionales	14
I.2.3.3.	La aparición de nuevas reservas de combustibles fósiles no convencionales, tales como el “Shale Oil” y “Shale Gas”	17
I.2.3.4.	El cambio climático	22
I.3.	Biomasa	23
I.3.1.	Conceptos generales	23
I.3.2.	Biomasa como alternativa a los combustibles fósiles	27
I.3.3.	Combustibles derivados de biomasa	32
I.4.	Objetivos de la Tesis	35
I.5.	Bibliografía	36

Índice de Tablas

Tabla I. 1: Proporción de carbono, hidrógeno y oxígeno en combustibles.	31
--	----

Índice de Figuras

Figura I.1: Matriz energética mundial 1973-2011.....	7
Figura I.2: Consumo de energía mundial (cuadrillón Btu), 1990-2040: Consumo según pertenencia a la OCDE.....	8
Figura I.3: Consumo de energía mundial (cuadrillón Btu), 1990-2040: Consumo discriminado por tipo de combustible.....	9
Figura I.4: Matriz energética Argentina 2012.....	10
Figura I.5: Consumo energético del sector Transporte, Argentina 1970-2005.	11
Figura I.6: Proyecciones sobre el parque automotor en los países miembros del bloque de los BRICS.....	14
Figura I.7: Curva de producción mundial de petróleo, presentada por M. King Hubbert en 1956	15
Figura I.8: Consumo y producción mundial de combustibles líquido.....	15
Figura I.9: Producción de petróleo vs. elaboración y consumo interno de Argentina. Declinación histórica. Tasa de crecimiento anual de consumo del 2 %.	16
Figura I.10: Combustibles fósiles: convencionales y no convencionales.	18
Figura I.11: Oferta y demanda de petróleo. Escenario Autoabastecimiento (en m ³).	20
Figura I.12: Imagen satelital de formación de <i>shale</i> , Jonah Basin gas field, Pinedale, WY, EE. UU.	21
Figura I.13: Combustibles fósiles: Proyección mundial de emisiones de CO ₂ (billón tonelada métrica).....	22
Figura I.14: Esquema simplificado de las fases que comprenden la fotosíntesis.....	24
Figura I.15: Componentes de la pared celular en plantas.....	25

ÍNDICE GENERAL

Figura I.16: Usos de la biomasa como fuente de energía.....	26
Figura I.17: Ciclo de CO ₂	28
Figura I.18: Diagrama comparativo del procesamiento del petróleo y la biomasa hacia químicos ó combustibles líquidos.	29
Figura I.19: Diagrama de “Van Krevelen”.	30
Figura I.20: Combustibles derivados de la biomasa.	33

CAPÍTULO II: Antecedentes bibliográficos

II.1. Introducción.....	4
II.2. Biomasa lignocelulósica.....	4
II.2.1. Conversión de lignocelulosa hacia compuestos de mayor valor agregado	6
II.3. Valorización de carbohidratos derivados de la biomasa lignocelulósica.....	9
II.3.1. Estrategias para la conversión de carbohidratos a combustibles líquidos.....	11
II.4. Selección de la molécula plataforma de estudio y estado del arte según se desprende de la bibliografía consultada	17
II.5. Valorización de 2-hexanol. Desafíos de la Tesis.....	22
II.6. Bibliografía.....	30

Índice de Tablas

Tabla II.1: Proporción de celulosa, hemicelulosa, lignina y otros componentes, para las distintas fuentes de biomasa vegetal.	6
Tabla II.1: Resultados bibliográficos para conversión de C6K.	21

Índice de Figuras

Figura II.1: Estrategias para la conversión de biomasa lignocelulósica en biocombustibles líquidos.	7
Figura II.2: Conversión directa de celulosa para obtener carbohidratos hidrogenados (Sorbitol y Manitol).	9
Figura II.3: Representación molecular de los distintos combustibles líquidos utilizados en el sector transporte.....	10
Figura II.4: Síntesis de alcanos líquidos a partir de azúcares.	12
Figura II.5: Conversión primaria de carbohidratos a alcanos y compuestos monofuncionales.	14
Figura II.6: Reacciones de acoplamiento C-C.	16
Figura II.7: Etapas de reacción involucradas en la síntesis de MIBK a partir de 2-propanol sobre catalizadores bifuncionales metal-base	19
Figura II.8: Distribución de productos obtenidos por condensación aldólica de cetonas y alcoholes derivados de carbohidratos sobre $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$, con co-alimentación de H_2 a 573 K y 5 bar.....	20
Figura II.9: Posibles etapas de reacción involucradas en la conversión de C6OL a combustibles líquidos.....	23

CAPÍTULO III: Experimental

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados.....	6
--	---

ÍNDICE GENERAL

III.1.1. Gases.....	6
III.1.2. Solventes	6
III.1.3. Precursores metálicos	6
III.1.4. Reactivos empleados en reacción	7
III.1.5. Otros reactivos	7
III.1.6. Soportes y catalizadores comerciales.....	7
III.2. Preparación de catalizadores	8
III.2.1. Método de precipitación y coprecipitación	8
III.2.1.1.Descripción del equipo empleado en la preparación de catalizadores por el método de precipitación	11
III.2.1.2.Descripción de la metodología empleada en la preparación de los catalizadores	13
III.2.2. Método de quimisorción-hidrólisis.....	15
III.2.2.1.Descripción experimental del método de quimisorción-hidrólisis	16
III.2.3. Preparación de MgO de alta superficie específica.....	18
III.2.3.1.Descripción experimental de la preparación	18
III.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores.....	20
III.3.1. Descripción del equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores	21
III.3.2. Descripción experimental de la descomposición y estabilización de los precursores catalíticos	24
III.4. Caracterización de los catalizadores	24
III.4.1. Análisis de la composición química	25

ÍNDICE GENERAL

III.4.1.1.Fundamentos de la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS)	26
III.4.1.2.Descripción experimental del método	28
III.4.2. Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores por adsorción física de N ₂	29
III.4.2.1.Fundamentos del método BET	29
III.4.2.2.Descripción experimental del método	33
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)	34
III.4.3.1.Fundamentos de la técnica de XRD	34
III.4.3.2.Condiciones experimentales del método de XRD	36
III.4.3.3.Identificación de especies cristalinas: Método de Fink	37
III.4.3.4.Cálculo del tamaño aparente del cristal	39
III.4.3.5.Cálculo del parámetro de red	40
III.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR)	41
III.4.4.1.Descripción experimental de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR)	42
III.4.4.2.Determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico	44
III.4.4.3.Fundamentos de la técnica	45
III.4.4.4.Descripción experimental del método	47
III.4.4.5.Cálculo de la dispersión de la fase de cobre metálica y del tamaño de partícula del cobre metálico	51
III.4.5. Desorción a temperatura programada (TPD)	53
III.4.5.1.Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD de CO ₂): Determinación del número de sitios básicos superficiales	54

ÍNDICE GENERAL

III.4.5.1.1.Descripción del equipo de TPD de CO ₂	54
III.4.5.1.2.Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	55
III.4.5.2.Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃): Determinación del número de sitios ácidos superficiales	59
III.4.5.2.1.Descripción del equipo de TPD de NH ₃	60
III.4.5.2.2.Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	60
III.5. Bibliografía	65

Índice de Tablas

Tabla III. 1: Catalizadores preparados por el método de precipitación.....	14
Tabla III. 2: Catalizador de cobre soportado sobre sílice preparado por el método de quimisorción-hidrólisis.	18
Tabla III. 3: Tratamientos térmicos de los óxidos simples MnOx.	19
Tabla III.4: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPR.	44
Tabla III.5: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de oxidación con N ₂ O.....	50
Tabla III.6: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de NH ₃	60

Índice de Figuras

Figura III.1 Equipo utilizado en la preparación de catalizadores por precipitación.	12
Figura III.2 Procedimiento empleado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de quimisorción-hidrólisis.	17

Figura III.3 Equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores catalíticos.	23
Figura III.4 Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.	36
Figura III.5 Equipo para la realización de TPR.	43
Figura III.6 Equipo empleado en la determinación de la dispersión de Cu ⁰	48
Figura III.7 Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO ₂	57
Figura III.8 Curva de calibrado del TPD de CO ₂	58
Figura III.9 Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH ₃	62

CAPÍTULO IV: Puesta en marcha de los ensayos catalíticos

IV.1. Ensayos catalíticos	6
IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica	6
IV.1.2. Descripción experimental	9
IV.1.3. Análisis cromatográfico	10
IV.1.3.1. Condiciones cromatográficas.....	11
IV.1.3.2. Cuantificación cromatográfica.....	14
IV.2. Identificación de compuestos por GC-MS	15
IV.2.1. Ionización electrónica.....	17
IV.2.2. Herramientas utilizadas en la identificación de compuestos por GC/MS	19

IV.2.3. Posibles fragmentaciones de las diferentes especies orgánicas involucradas en la conversión de C6OL.....	21
IV.3. Determinación de la conversión, selectividad y rendimiento en los ensayos de actividad catalítica.....	30
IV.4. Ensayo sin catalizador. Reacción térmica.....	34
IV.5. Repetitividad del ensayo catalítico.....	35
IV.6. Repetitividad del método de síntesis de catalizadores.....	38
IV.7. Bibliografía.....	40

Índice de Tablas

Tabla IV.1: Tiempos de retención y factores de respuesta relativos a n-heptano calculados por el método de número de carbonos efectivo (ECN), para los grupos de sustancias identificadas por GC-MS.	13
Tabla IV.2: Caracterización fisicoquímica realizada sobre el catalizador 8.5CuSiO ₂	36
Tabla IV.3: Caracterización fisicoquímica realizada sobre los catalizadores 8.0CuMgAl y 8.7CuMgAl.	39

Índice de Figuras

Figura IV.1: Fotografía del equipo de actividad catalítica.....	7
Figura IV.2: Equipo de actividad catalítica.....	8
Figura IV.3: Cromatograma típico obtenido en los ensayos catalíticos empleando catalizadores bifuncionales metal-básicos.....	12
Figura IV.4: Programación de temperatura del horno cromatográfico.....	12

Figura IV.5: GC/MS Varian Saturn 2000 (izq.) y esquematización del paso de una muestra por los principales componentes de un instrumento de espectroscopia de masas (der.).	16
Figura IV.6: Formación del ión molecular por ionización de impacto electrónico y posibles fragmentaciones del mismo.....	18
Figura IV.7: Infografía: Cromatogramas obtenidos en el equipo GC-MS (se amplían algunas regiones), captura de la interfaz de usuario del software Mass Spec Calculator Professional 4.09 (MSCP) e informe de MSCP para la molécula nonan-5-one.	20
Figura IV.8: Secuencia de fragmentos esperada para los alcanos lineales.	22
Figura IV.9: Infografía: Espectro de masas de una de las sustancias identificada como C ₁₂ H, análisis teórico de posibles fragmentaciones e informe del software MSCP para la molécula 5-methylundecane.....	24
Figura IV.11: Doble transposición de McLafferty de un ejemplo de C ₁₂ O (7-methylundecan-5-one).	26
Figura IV.10: Infografía: Espectro de masas de una de las sustancias identificada como C ₁₂ O, análisis teórico de posibles fragmentaciones e informe del software MSCP para la molécula 7-methylundecan-5-one.	27
Figura IV.12: Formación del fragmento principal en alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Ejemplo realizado con alcoholes de C ₆ , entre los que se incluye el reactivo 2-hexanol.	29
Figura IV.13: Formación del fragmento [M-18] ⁺ por deshidratación del ión molecular [M] ⁺	29
Figura IV.14: Conversión de C ₆ O en función del tiempo de reacción.	35

Figura IV.15: Conversión de C6OL y selectividad a los diferentes productos, en función del tiempo de reacción..	37
Figura IV.16: Conversión de C6O y rendimiento a los diferentes productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción..	40

CAPÍTULO V: Catalizadores bifuncionales ZCuM_I(M_{II}). Identificación del sitio activo y etapa controlante

V.1. Introducción	5
V.2. Preparación de catalizadores óxidos simples (M _n O _x), óxido mixto (MgO-CeO ₂) y óxidos mixtos que contienen cobre, ZCuM _I (M _{II})	6
V.3. Caracterización de los catalizadores ensayados	6
V.3.1. Caracterización textural y estructural	7
V.3.2. Propiedades ácido-básicas de los óxidos M _n O _x y MgO-CeO ₂	10
V.3.2.1. Determinación de las propiedades básicas superficiales	12
V.3.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales	16
V.3.3. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores ZCuM _I (M _{II})	18
V.4. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores M _n O _x , MgO-CeO ₂ y ZCuM _I (M _{II})	22
V.4.1. Rol de los sitios ácido-base y metálico en el desempeño catalítico de los catalizadores ZCuM _I (M _{II})	25
V.4.2. Determinación de la etapa controlante en catalizadores ZCuM _I (M _{II})	35

V.5. Resumen y conclusiones	38
V.6. Bibliografía	40

Índice de Tablas

Tabla V.1: Caracterización textural y estructural de los catalizadores ensayados.	7
Tabla V.2: Propiedades ácido-básicas de los catalizadores.	14
Tabla V.3: Reducibilidad y dispersión del cobre en los óxidos $ZCuM_I(M_{II})$	19
Tabla V.4: Actividad y selectividad de catalizadores óxidos sin Cu y $ZCuM_I(M_{II})$	27
Tabla V.5: Selectividad (%) a oxigenados e hidrocarburos para compuestos C3-C24 a $X_{C6O} = 20\%$; para todos los catalizadores.	33

Índice de Figuras

Figura V.1: Difractogramas de rayos X correspondientes a: A, óxidos sin cobre; B, óxidos con cobre $ZCuM_I(M_{II})$	9
Figura V.2: Perfiles de TPD de CO_2 para: A, óxidos sin cobre; B, óxidos con cobre $ZCuM_I(M_{II})$	13
Figura V.3: Perfiles de TPD de NH_3 para los óxidos M_nO_x , $MgO-CeO_2$ y $ZCuM_I(M_{II})$	17
Figura V.4: Perfiles de TPR para los óxidos $ZCuM_I(M_{II})$	20
Figura V.5: Perfil de TPR para la muestra 7.4CuCe.	21
Figura V.6: Conversión de C_6O y selectividad a los productos de reacción agrupados por número de átomos de C en función del tiempo de reacción.	25

Figura V.7: Variación de la selectividad a compuestos C9-C24 con la relación de números de sitios básicos/ácidos (n_b/n_a). ● Catalizadores sin Cu, ■ Catalizadores ZCuM _I (M _{II}).....	28
Figura V.8: Selectividad (%) a compuestos oxigenados (C _n O: alcoholes y cetonas) e hidrocarburos (C _n H: hidrocarburos) con n = número de carbonos de 3 a 24, para todos los catalizadores ensayados.....	34
Figura V.9: Variación de los turnover rates (TOR) para la conversión de la mezcla reactiva C6O sobre catalizadores ZCuM _I (M _{II}) con el número de sitios básicos (n_b).	36
Figura V.10: Site time yields (STY) para C3, C6H y C9-C24 sobre catalizadores ZCuM _I (M _{II}) en función del número de sitios básicos (n_b).....	37

CAPÍTULO VI: Estudio de los caminos de reacción involucrados en la conversión de C6OL sobre 8.0CuMgAl

VI.1. Introducción	5
VI.2. Propiedades fisicoquímicas del catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl	5
VI.3. Ensayos catalíticos	6
VI.4. Estudio de los caminos de reacción involucrados en la formación de C9-C24	7
VI.4.1. Efecto de la atmósfera de reacción y del tiempo de contacto sobre la conversión de C6O y el rendimiento total a C9-C24	7
VI.4.2. Efecto de la atmósfera de reacción sobre la distribución de los productos de C9-C24	10
VI.4.3. Caminos de reacción involucrados en la formación de los productos con número par de átomos de carbono (C12-C24)	11

ÍNDICE GENERAL

VI.4.4. Caminos de reacción involucrados en la formación de los productos con número impar de átomos de carbono (C9-C21)	19
VI.4.5. Efecto de la atmósfera reductora (N ₂ vs H ₂) sobre los caminos de reacción que llevan a productos pares e impares	23
VI.4.6. Rendimiento a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24	25
VI.4.7. Efecto de la atmósfera de reacción sobre el contenido de oxígeno por átomo de carbono	33
VI.5. Desactivación.....	34
VI.5.1. Desactivación del catalizador 8.0CuMgAl	36
VI.6. Resumen y conclusiones	40
VI.7. Bibliografía.....	43

Índice de Tablas

Tabla VI.1: Rendimiento a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 para diferentes atmósferas de reacción (N ₂ o H ₂) y tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0).....	29
---	----

Índice de Figuras

Figura VI.1: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la conversión de C6O.	8
Figura VI.2: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre el rendimiento total a productos de condensación C9-C24..	9
Figura VI.3: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂). Rendimiento a productos C _n (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24) en función de la conversión de C6O..	12

Figura VI.4: Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 o H_2) sobre la relación de rendimientos a C9/C12 en función de la conversión, X_{C6O}	24
Figura VI.5: Rendimientos a productos C_nO y C_nH ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24) en atmósfera de H_2 y en función del tiempo de contacto.....	27
Figura VI.6: Rendimientos a productos C_nO y C_nH ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24) en atmósfera de N_2 y en función del tiempo de contacto.....	28
Figura VI.7: Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 o H_2): A , rendimiento a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 en función de la conversión de $C6O$; B Relación de hidrocarburos/oxigenados en función de X_{C6O}	30
Figura VI.8: Condensados de la reacción en estudio ($C6OL$ no convertido y productos de C3-C24) recolectados a la salida del reactor, para ensayos realizados a diferentes tiempos de contacto en atmósferas de N_2 e H_2	32
Figura VI.9: Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 o H_2) sobre la relación atómica O/C de productos C9-C24 en función de la conversión de $C6O$	34
Figura VI.10: Determinación experimental de las curvas $a = f(t)$. Cálculo de la velocidad de desactivación inicial ($-d_0$) como la tg al origen de las curvas $a = f(t)$	36
Figura VI.11: Variación de la r_{C6O} con el tiempo de reacción, para los diferentes W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl.....	37
Figura VI.12: Actividad de conversión de $C6O$ en función del tiempo de reacción, para los diferentes W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl en atmosferas de N_2 e H_2	38
Figura VI.13: Velocidad de desactivación y rendimientos a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 en función del W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl, en atmósferas de N_2 e H_2	39

CAPÍTULO VII: Conversión de C6OL sobre óxidos mixtos Cu-Mg-Al con diferentes contenidos de cobre

VII.1. Introducción	6
VII.2. Preparación de catalizadores bifuncionales ZCuMgAl.....	7
VII.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl.....	7
VII.3.1. Caracterización textural y estructural.....	8
VII.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl	11
VII.3.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMgAl	16
VII.4. Ensayos catalíticos	20
VII.5. Efecto del contenido de cobre. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMgAl.....	23
VII.5.1. Desempeño catalítico de los catalizadores ZCuMgAl en el rango de Z comprendido entre 4,1 y 61,2 % P	24
VII.5.2. Actividad catalítica y distribución de productos de la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl con Z entre 0,3 y 61,2 % P	31
VII.5.3. Efecto del contenido de cobre sobre la distribución de compuestos oxigenados e hidrocarburos en el grupo C9-C24	35
VII.6. Efecto del contenido de cobre y del tiempo de contacto sobre el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL	39
VII.6.1. Resultados de conversión de C6O y rendimiento total a C9-C24 obtenidos sobre las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl	40

ÍNDICE GENERAL

VII.6.2. Distribución de los productos de C9-C24 para las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl	46
VII.7. Resumen y conclusiones	50
VII.8. Bibliografía	53

Índice de Tablas

Tabla VII.1: Caracterización textural y estructural de los catalizadores ensayados.	8
Tabla VII.2: Reducibilidad y dispersión del cobre en los óxidos ZCuMgAl.	14
Tabla VII.3: Propiedades básicas de los óxidos ZCuMgAl.	19
Tabla VII.4: Conversión de C6O obtenida a t=0 en los ensayos catalíticos con ZCuMgAl.	21
Tabla VII.5: Actividad y selectividad de catalizadores ZCuMgAl.	28
Tabla VII.6: Selectividades a productos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 obtenidas a t=0 durante la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl.	38
Tabla VII.7: Actividad catalítica de catalizadores ZCuMgAl.	42
Tabla VII.1: Actividad catalítica del catalizador 0.6CuMgAl en diferentes atmósferas de reacción (N ₂ o H ₂).	45

Índice de Figuras

Figura VII.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos ZCuMgAl.	10
Figura VII.2: Perfiles TPR para los catalizadores ZCuMgAl.	12

Figura VII.3: Variación de la dispersión de Cu^0 (D) y de la temperatura del máximo del pico de TPR (T_M) con el contenido de cobre (Z).....	15
Figura VII.4: Perfiles de TPD de CO_2 para los catalizadores ZCuMgAl.....	17
Figura VII.5: Conversión de C6O y selectividad a los diferentes productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción..	22
Figura VII.6: Número de sitios metálicos superficiales (n_{Cu}) y número de sitios básicos (n_b) en función del contenido de Cu (Z) en los catalizadores ZCuMgAl	26
Figura VII.7: Actividad específica por sitio metálico turnover rate (TOR) de conversión de la mezcla reactiva (C6O) en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales (n_b/n_{Cu})..	27
Figura VII.8: Velocidad específica por sitio metálico, site time yield (STY) de formación de los diferentes grupos de productos (C3, C6H y C9-C24) en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales (n_b/n_{Cu}).....	29
Figura VII.9: Variación de la selectividad a los diferentes grupos de productos (C3, C6H y C9-C24) con el contenido de Cu (Z) de los catalizadores ZCuMgAl.....	32
Figura VII.10: Selectividad a productos C_n ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24), C_{par} ($\text{C}_{12} + \text{C}_{18} + \text{C}_{24}$) y C_{impar} ($\text{C}_9 + \text{C}_{15} + \text{C}_{21}$) en función del contenido de Cu (Z) de la serie de catalizadores ZCuMgAl.	34
Figura VII.11: Distribución de productos C9-C24, discriminados en oxigenados (C_nO) e hidrocarburos (C_nH), ($n=9-24$), en función del contenido de Cu (Z) de la serie de catalizadores ZCuMgAl.	35
Figura VII.12: Variación de la conversión de C6O con el tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) para los catalizadores 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl.....	41
Figura VII.13: Efecto del contenido de cobre y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre el rendimiento total a productos de condensación C9-C24.....	44

Figura VII.14: Efecto del contenido de cobre (Z). Rendimiento a productos Cn (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24) en función de la conversión de C6O.. 47

Figura VII.15: Efecto de la carga de cobre (Z) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la relación entre los rendimientos a Cimpar y Cpar (Y_{Cimpar}/Y_{Cpar}). 49

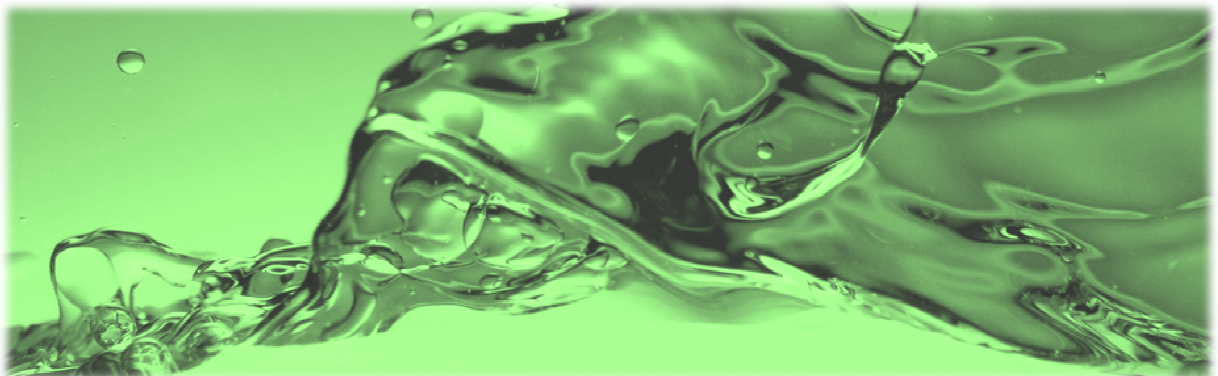
CAPÍTULO VIII: Conclusiones finales y tareas futuras

VIII.1. Conclusiones 3

VIII.2. Tareas futuras..... 12

CAPÍTULO I

Introducción y Objetivos



CAPÍTULO I: Introducción y Objetivos

I.1.	Introducción	5
I.2.	Energía	5
I.2.1.	Matriz energética mundial	6
I.2.2.	Matriz energética de Argentina	9
I.2.3.	Debate energético	12
I.2.3.1.	El crecimiento de las economías emergentes	12
I.2.3.2.	La disminución de las reservas de combustibles fósiles convencionales	14
I.2.3.3.	La aparición de nuevas reservas de combustibles fósiles no convencionales, tales como el “Shale Oil” y “Shale Gas”	17
I.2.3.4.	El cambio climático	22
I.3.	Biomasa	23
I.3.1.	Conceptos generales	23
I.3.2.	Biomasa como alternativa a los combustibles fósiles	27
I.3.3.	Combustibles derivados de biomasa	32
I.4.	Objetivos de la Tesis	35
I.5.	Bibliografía	36

Índice de Tablas

Tabla I. 1: Proporción de carbono, hidrógeno y oxígeno en combustibles.	31
--	----

Índice de Figuras

Figura I.1: Matriz energética mundial 1973-2011.....	7
Figura I.2: Consumo de energía mundial (cuadrillón Btu), 1990-2040: Consumo según pertenencia a la OCDE.....	8
Figura I.3: Consumo de energía mundial (cuadrillón Btu), 1990-2040: Consumo discriminado por tipo de combustible.....	9
Figura I.4: Matriz energética Argentina 2012.....	10
Figura I.5: Consumo energético del sector Transporte, Argentina 1970-2005.....	11
Figura I.6: Proyecciones sobre el parque automotor en los países miembros del bloque de los BRICS.....	14
Figura I.7: Curva de producción mundial de petróleo, presentada por M. King Hubbert en 1956 .	15
Figura I.8: Consumo y producción mundial de combustibles líquido.....	15
Figura I.9: Producción de petróleo vs. elaboración y consumo interno de Argentina. Declinación histórica. Tasa de crecimiento anual de consumo del 2 %.....	16
Figura I.10: Combustibles fósiles: convencionales y no convencionales.....	18
Figura I.11: Oferta y demanda de petróleo. Escenario Autoabastecimiento (en m ³).....	20
Figura I.12: Imagen satelital de formación de <i>shale</i> , Jonah Basin gas field, Pinedale, WY, EE. UU.	21
Figura I.13: Combustibles fósiles: Proyección mundial de emisiones de CO ₂ (billón tonelada métrica.....	22
Figura I.14: Esquema simplificado de las fases que comprenden la fotosíntesis.....	24
Figura I.15: Componentes de la pared celular en plantas.....	25

Figura I.16: Usos de la biomasa como fuente de energía.....	26
Figura I.17: Ciclo de CO ₂	28
Figura I.18: Diagrama comparativo del procesamiento del petróleo y la biomasa hacia químicos ó combustibles líquidos.	29
Figura I.19: Diagrama de “Van Krevelen”.	30
Figura I.20: Combustibles derivados de la biomasa.	33

I.1. Introducción

El Capítulo I introduce el marco general en el cual está inserto el tema de tesis, a fin de lograr una visión global del mismo. Se realiza un análisis crítico de la situación energética actual, tanto mundial como local. Se presenta a la biomasa como una fuente de energía alternativa y renovable. Y finalmente se plantean los objetivos de la tesis en pos de contribuir de forma positiva en la búsqueda de soluciones a los problemas energéticos actuales.

I.2. Energía

El balance energético de un país o el mundo, constituye una herramienta muy importante para la elaboración de planes y la toma de decisiones estratégicas en el sector energético. Por otro lado, hace posible comparaciones de la matriz energética de la región a lo largo de los años, como así también, comparaciones a un momento determinado, con otras regiones, o a nivel mundial.

Para poder evaluar la información que nos brinda una matriz energética, formada por las energías primarias de una región, en primer lugar debemos clasificar las fuentes de energía en dos grandes grupos: primaria y secundaria.

- **ENERGIA PRIMARIA:** Son las distintas fuentes de energía en el estado que se obtienen de la naturaleza. Sea en forma directa, como en el caso de la energía hidráulica, eólica, solar, o después de un proceso de extracción o recolección, como el petróleo, el carbón mineral, la leña, etc. Se consideran las

siguientes fuentes de energía como primarias: hidráulica, combustibles nucleares, gas natural, petróleo crudo, carbón mineral, leña, bagazo y otras menores.

- **ENERGIA SECUNDARIA:** Son los diferentes productos energéticos (no presentes en la naturaleza como tales) que son producidos a partir de energías primarias o secundarias en los distintos centros de transformación, con la finalidad de hacerlas más aptas a los requerimientos del consumo. Algunos ejemplos de estas energías son: eléctrica, gas distribuido por redes, gas de refinería, gas licuado, kerosenes, diesel y gasoil, fueloil, carbón de leña, etc.

I.2.1. Matriz energética mundial

Desde mediados del siglo XX, la matriz energética mundial ha sido altamente dependiente de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), alcanzando estos combustibles alrededor del 82 % en 2011 [1]. Situación que no representa un cambio significativo respecto a los valores de referencia de 1973, Figura I.1. Esta situación se viene registrando en el mundo desarrollado y en buena parte de las regiones subdesarrolladas de Asia y América Latina. Por otro lado, es de notar la gran disminución en la producción primaria de petróleo, alrededor del 15 %, principalmente debido al aumento sostenido del consumo y a la disminución de las reservas mundiales de hidrocarburos convencionales. También se observa que la biomasa tradicional es la principal contribuyente de la matriz energética secundando a los combustibles fósiles. Una parte importante de la población mundial, sobre todo en las regiones más pobres, satisface sus requerimientos de energía utilizando la biomasa

accesible en su entorno mediante procesos de combustión directa. Esta fuente de energía directa no suele comerciarse en mercados formales, por lo que sus cantidades y contribución energética son difíciles de estimar. Cerca de un tercio de la población mundial, no tiene acceso a formas modernas de energía.

Las energías nuclear e hidroeléctrica no han aumentado significativamente en las últimas décadas, en gran parte, por las preocupaciones medioambientales que su utilización genera en importantes sectores de la población. Es de destacar que, a pesar de su escaso peso en la matriz energética, estas energías proveen alrededor de un 30 % (2011) de la electricidad mundial.

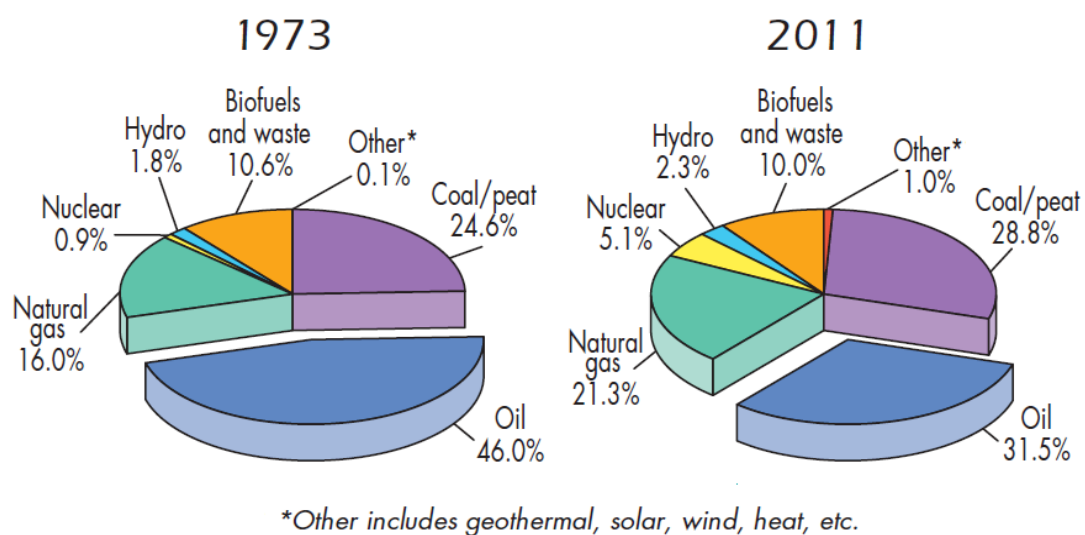


Figura I.1: Matriz energética mundial 1973-2011 [1].

Desde inicios del siglo XX, la población mundial creció unas 4,5 veces, pasando de 1,6 billones de personas a 7,2 billones a mediados del año 2014 [2]. El consumo de energía en el mismo período creció cerca de 13,5 veces. En la Figura I.2, se presentan los consumos mundiales de energía desde 1990 y estimaciones hasta 2040. El consumo de energía en el mundo se incrementará en un 56 % entre 2010 y 2040, a pesar de que se espera que el aumento de precios tanto del petróleo como

del gas natural siga en aumento. El uso total de energía en el mundo se eleva de 524 cuatrillones de unidades térmicas británicas (Btu) en 2010 a 820 cuatrillones Btu en 2040. Gran parte de este incremento será producido por el experimentado en los países con economías emergentes. La actividad económica medida por el producto bruto interno (PBI) como medida del poder adquisitivo, se espera que se incremente en un 4,7 % por año en los mercados de los países no miembros de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (non-OECD). Siendo la OECD una organización internacional intergubernamental que reúne a los países más industrializados de economía de mercado. Mientras que para los países miembros de la OECD, se estima un incremento del 2,1 % por año [3].

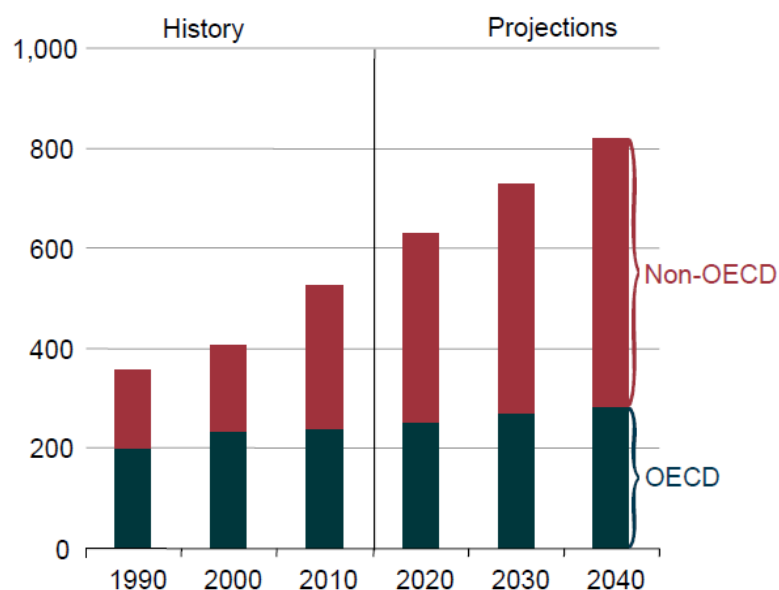


Figura I.2: Consumo de energía mundial (cuadrillón Btu), 1990-2040:
Consumo según pertenencia a la OCDE [3].

Si se discrimina el consumo energético mundial por tipo de combustible, Figura I.3, se observa que los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), seguirán siendo los más utilizados en todo el mundo, básicamente por su importancia en el

transporte y en el sector industrial. Para el resto, energía nuclear y energías renovables, también se espera que experimenten un aumento durante el mismo período, aunque mucho más suave.

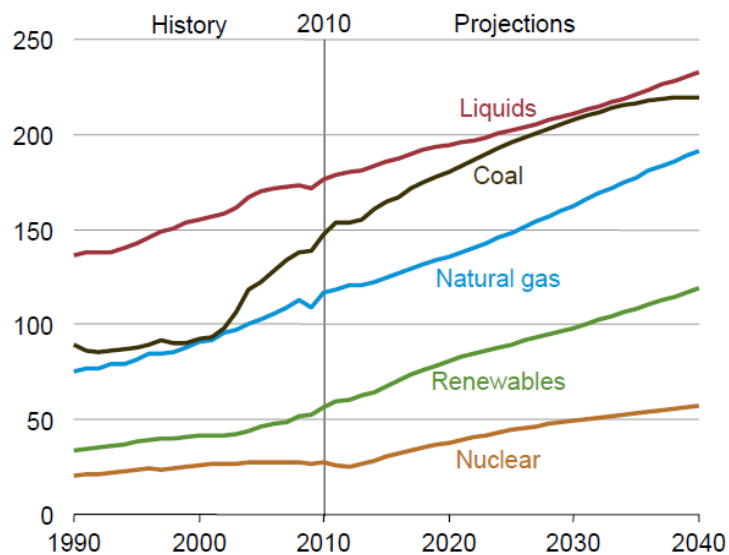


Figura I.3: Consumo de energía mundial (cuadrillón Btu), 1990-2040: Consumo discriminado por tipo de combustible [3].

I.2.2. Matriz energética de Argentina

La matriz energética de Argentina en el año 2012 [4], últimos datos brindados por la Secretaría de Energía Nacional, tiene una alta proporción de recursos no renovables (89,9 %), principalmente gas natural y petróleo (54,1 % y 32,6 % respectivamente), y otros utilizados para la generación térmica como el carbón mineral (0,9 %) y la energía nuclear (2,3 %). La proporción de recursos renovables para Argentina es de 9,9 %, menores recursos renovables que la matriz energética mundial, Figura I.4.

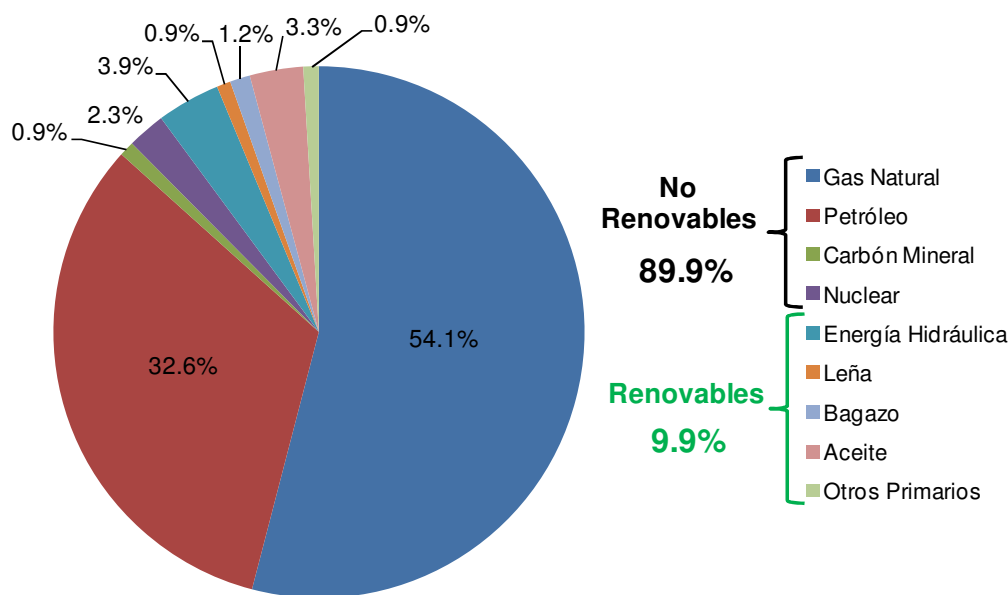


Figura I.4: Matriz energética Argentina 2012 [Datos de ref 4].

Las características actuales de la matriz energética nacional, se ha mantenido estable en las últimas décadas. Desde 1970 los hidrocarburos representan alrededor del 90 % del total de las fuentes de energías primarias. Sin embargo, durante este período se produjeron cambios significativos en la distribución interna del conjunto de los combustibles fósiles. El petróleo sufrió una progresiva sustitución por el gas natural. En 1970, el 68,5 % de la energía provenía del petróleo y el 21,2 % del gas natural; en 1980 las proporciones pasaron a 58,5 % y 29,9 %, respectivamente; en 1990 a 47,9 % y 38,9 %, y en la actualidad varían alrededor de 35 % y 55 %, como se observa en la Figura I.4. La sustitución del petróleo por el gas natural fue producto de una política de estado que incentivo una progresiva inclusión del gas natural en los distintos sectores de consumo y al aumento significativo de las reservas de gas natural descubiertas en el último tiempo. La Argentina es uno de los países en el mundo de mayor penetración de gas natural en su economía.

Si evaluamos el consumo energético en el sector de transporte, en la misma época, podemos observar que este sector es altamente dependiente de los combustibles fósiles. Esa dependencia viene en aumento desde 1970, Figura I.5. [5]. En la década del 90', comienza a incentivarse la utilización de gas natural comprimido (GNC) como combustible en los transportes, principalmente de uso domestico. El GNC, por su bajo costo, propició la sustitución de las naftas en la matriz de consumo. En 2012, el consumo de combustible en este sector mantuvo la misma tendencia, 14.915 TEP (Toneladas Equivalentes de Petróleo), pero reduciéndose el consumo de electricidad a valores mínimos 53 TEP. En tanto que, el resto de los combustibles mantuvieron su participación en la matriz de consumo sin cambios significativos, Gas natural (2.312 TEP), Naftas (4.844 TEP) y Gasoil-Diesel-Fuel-Kero (6.781 TEP). En el último tiempo, un nuevo sector de combustibles proveniente de energía renovables ha comenzado a ser un actor importante en esta matriz se consumo. En 2012, el consumo de Bioetanol llego a 127 TEP, mientras que el de Biodiesel a 799 TEP. Sin embargo, la Argentina está lejos por ahora de dejar de ser dependiente de los combustibles fósiles.

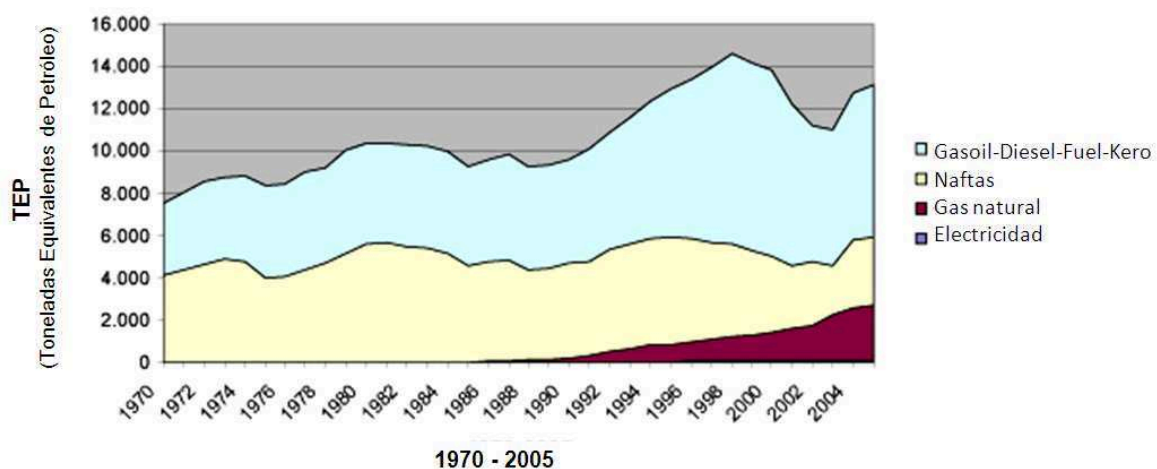


Figura I.5: Consumo energético del sector Transporte, Argentina 1970-2005 [5].

I.2.3. Debate energético

En las últimas décadas, el debate energético ha ganado importancia por diversas razones:

- *El crecimiento de las economías emergentes*
- *La disminución de las reservas de combustibles fósiles convencionales*
- *La aparición de nuevas reservas de combustibles fósiles no convencionales, tales como el “Shale Oil” y “Shale Gas”*
- *El cambio climático*

A continuación se realiza un breve análisis del rol que cada una de estas variables ejerce sobre el balance energético nacional y mundial.

I.2.3.1. El crecimiento de las economías emergentes

La última crisis financiera internacional que comenzó en 2007, remarcó la importancia que las denominadas economías emergentes tienen en el contexto económico mundial. Estas economías han resistido colectivamente la crisis mejor que muchos de sus homólogos de los países desarrollados, denominados generalmente como el grupo G7 (Alemania, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Japón y Reino Unido). No existe un consenso sobre cuáles son las economías que deben considerarse como emergentes, pero en general el principal bloque de países es el BRICS (Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica). También podemos mencionar

algunos de los bloques de potencias emergentes secundarias como Next Eleven (N-11), VISTA, CIVETS y MIKT, entre otros. Estos países se caracterizan por tener altas tasas de crecimiento, una fuerte inversión en industrialización, mercado interno en expansión, potencial exportador y población en crecimiento.

Los BRICS reúnen al 43 % de la población mundial, poseen el 25 % de la superficie terrestre del mundo y acumulan el 25 % de la riqueza, generando el 56 % del crecimiento económico registrado en el mundo en los últimos años. En 2013, los cinco países BRICS tuvieron un PIB nominal combinado de más de US\$ 15 billones [3]. Según los análisis de Goldman Sachs [6], se estima que el PBI nominal de China alcanzaría los niveles de EE.UU en 2027. Por otra parte, el PBI nominal combinado de los BRICS superaría los valores alcanzados por el G7 en 2032.

Como mencionamos previamente, las economías emergentes forman parte del debate energético ya que este crecimiento involucra un aumento del consumo de energía. Los BRICS consumen más de la mitad de la energía global y han incrementado en un 80 % la demanda mundial de petróleo en tan sólo 5 años. Estas potencias económicas representarán más del 70 % de crecimiento mundial de las ventas de coches en la próxima década, donde China es responsable del 42 % de este incremento. Nuevas proyecciones de Goldman Sachs indican que para mediados del siglo XXI el incremento del parque automotor en la India tomaría valores de 490 automóviles por cada 1.000 habitantes, 30 veces superior al nivel actual, Figura I.6. Mientras que Brasil llegaría a valores similares, pero este cambio sucedería en el próximo par de décadas. Por otro lado, se estima que China podría aumentar unas 10 veces su nivel actual de venta de automóviles para el final del periodo proyectado. En el caso de Rusia, las ventas de automóviles se han revisado a

la baja ligeramente. Sin embargo, la relación automóviles/habitantes se pronostica que será un poco más del doble del nivel actual, para el año 2050.

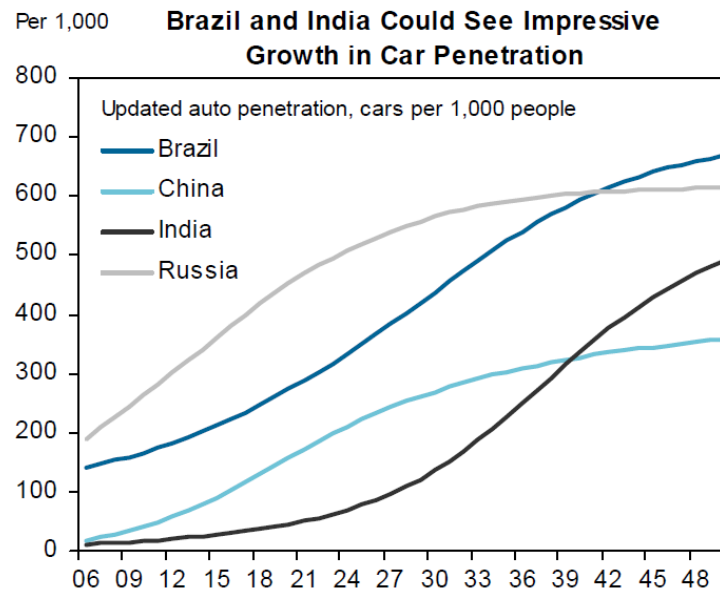


Figura I.6: Proyecciones sobre el parque automotor en los países miembros del bloque de los BRICS [6].

I.2.3.2. La disminución de las reservas de combustibles fósiles convencionales

Como se mencionó previamente, la actual matriz energética está organizada alrededor de los combustibles fósiles, que proveen casi el 80 % del consumo actual de la energía mundial. Y sólo el petróleo contribuye con más de un tercio del total de las fuentes de energía primaria, lo que evidencia la dependencia global del mismo. Pero el petróleo es un recurso no renovable; ya en 1956 el geofísico Marion King Hubbert predijo que la era del petróleo sería muy breve en términos históricos, debido a la disponibilidad de las reservas de crudo y a la tasa de consumo [7], Figura I.7. Y,

en efecto, la Agencia Internacional de la Energía (EIA) hizo público en noviembre de 2010 que la producción de petróleo crudo llegó a su pico máximo en 2006.

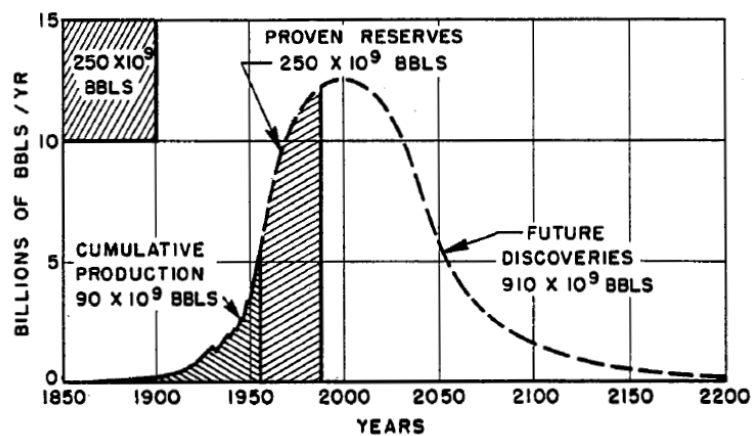


Figura I.7: Curva de producción mundial de petróleo, presentada por M. King Hubbert en 1956 [7].

La EIA proyecta que el suministro mundial de petróleo y otros líquidos aumente en 1,3 millones de barriles por día (bbl/d), tanto para 2014 como 2015, la mayor parte del crecimiento provendrá de los países fuera de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), Figura I.8. Estados Unidos, Canadá y Brasil, representarán la mayor parte de este crecimiento. La proyección del consumo

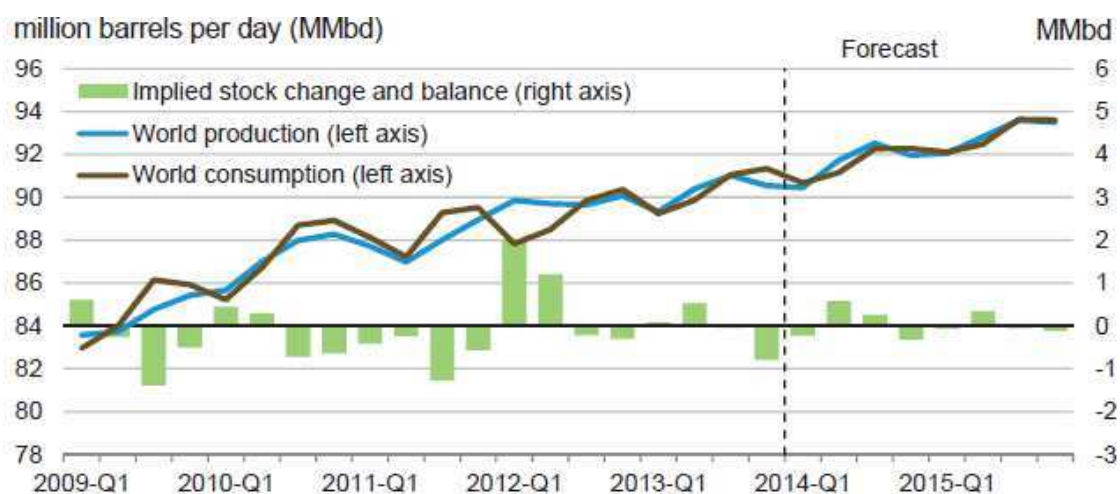


Figura I.8: Consumo y producción mundial de combustibles líquido [8].

mundial de combustibles líquidos crece a un promedio anual de 1,2 millones de bbl/d en 2014 y 1,4 millones de bbl/d en 2015. Los países non-OECD, China principalmente, son los motores del crecimiento del consumo [8].

En Argentina, al igual que lo ocurrido en la mayoría de las naciones emergentes durante los últimos 20 años, se han generado importantes cambios de escenario. En la Figura I.9, se representan la producción de petróleo, las importaciones petroleras, el consumo interno – que incluye las importaciones – y el petróleo elaborado. La diferencia que se observa entre la curva de producción y la de elaboración es la de los saldos de exportación de petróleo que realizan los operadores. Argentina es en gran parte autosuficiente en petróleo, pero importa productos de petróleo. Los niveles relativamente bajos de actividad de exploración, junto con las declinaciones naturales de los campos de producción, explican la erosión gradual de la producción de petróleo desde su máximo en 1998. La inquietud laboral ha parado periódicamente la producción de petróleo de Argentina, con

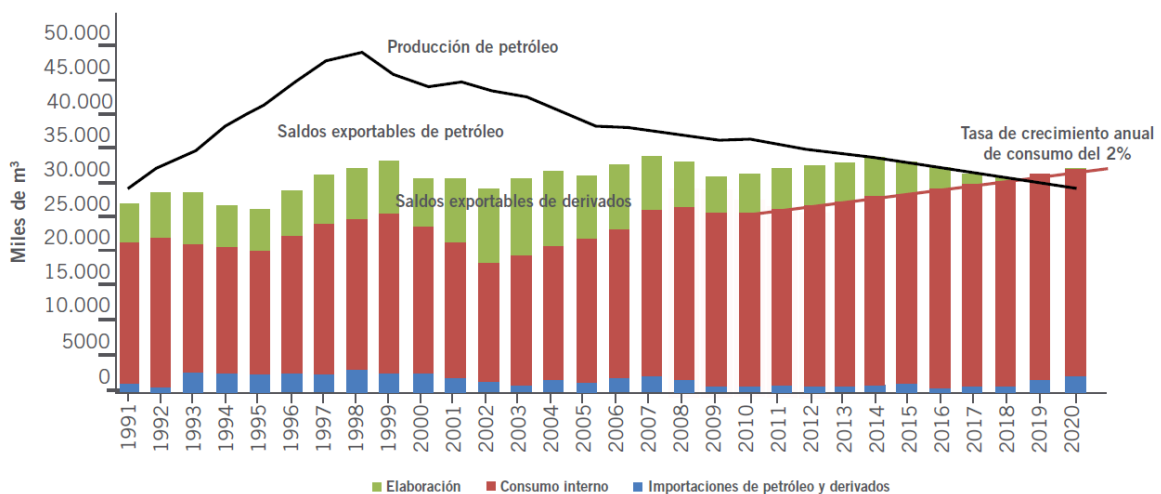


Figura I.9: Producción de petróleo vs. elaboración y consumo interno de Argentina. Declinación histórica. Tasa de crecimiento anual de consumo del 2% [10].

impactos concomitantes sobre las exportaciones, la actividad de refinación, la ubicación y la oferta de productos. A finales de 2010 y principios de 2011, conflictos laborales afectaron hasta 100.000 barriles de producción por día (bbl/d), aproximadamente el 15 por ciento de la producción total de la Argentina [9]. Proyecciones realizadas por la Secretaría de Energía Argentina y el Instituto Argentino del Petróleo y del Gas concluyen que, para una tasa de crecimiento anual de consumo del 2 %, no será sino hasta 2014 que la producción de petróleo igualará su elaboración. Y así, a partir de 2019, debería importarse crudo para alcanzar a cubrir la demanda nacional. La Figura I.9 también muestra que los saldos exportables de derivados que llevan a cabo los refinadores son superiores a las importaciones hasta llegar a 2017, año en el que serían prácticamente iguales. Esto implica que, a estas tasas de crecimiento, Argentina dejará de ser un país con capacidad de exportar petróleo [10].

I.2.3.3. La aparición de nuevas reservas de combustibles fósiles no convencionales, tales como el “Shale Oil” y “Shale Gas”

Los denominados hidrocarburos no convencionales (principalmente *shale oil* y *shale gas*), fueron mencionados previamente como una de las variables en el debate energético. En los últimos años ha habido un sinnúmero de investigaciones y anuncios sobre este tema, tanto a nivel mundial como en Argentina. Los hidrocarburos no convencionales y los hidrocarburos convencionales tienen una composición idéntica, solo se diferencian en que los segundos han migrado a una roca reservorio permeable (reservorio convencional) y los primeros permanecen en la

roca madre donde se generaron (*shale oil* y *shale gas*) o han migrado a rocas reservorio muy compactas (*tight gas*), Figura I.10.

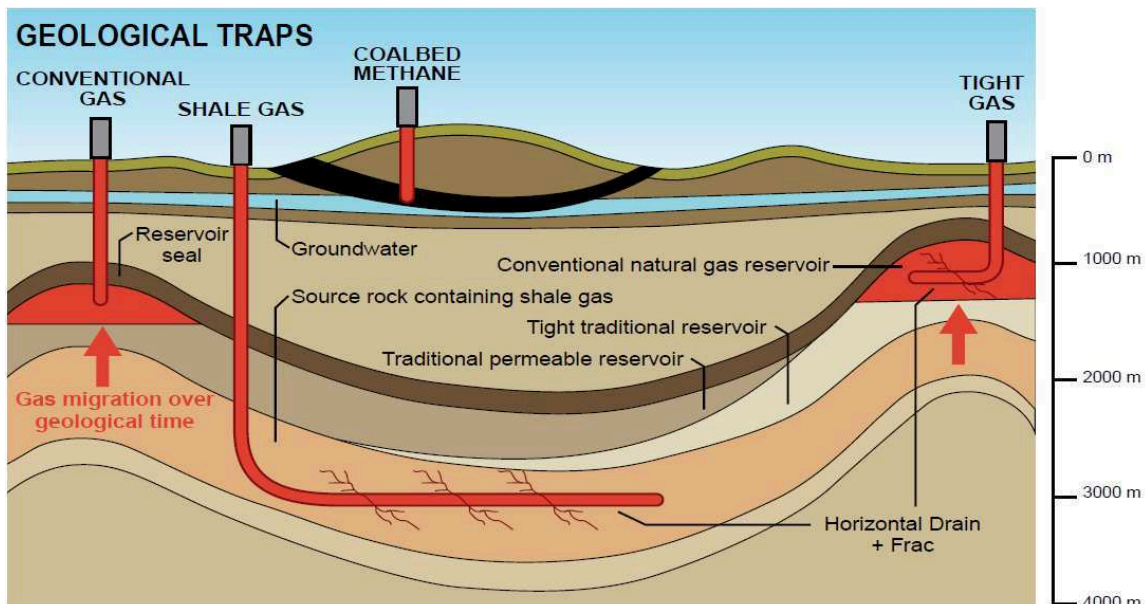


Figura I.10: Combustibles fósiles: convencionales y no convencionales [11].

En la década de los '80, a consecuencia de la declinación de las reservas de petróleo y gas, Estados Unidos puso en marcha una serie de proyectos orientados a diseñar y desarrollar una técnica viable desde lo económico y tecnológico, que permitiera la extracción de hidrocarburos no convencionales. Como resultado de este proceso, en el año 1997 se realiza la primera fractura hidráulica que combina la técnica del *fracking* (inyección de agua a presión, arenas y aditivos) junto con la realización de pozos horizontales. En cambio, en Argentina, recién a partir de 2010 se podría decir que, queda oficialmente inaugurada la etapa de los hidrocarburos no convencionales, a partir de la perforación realizada por la empresa YPF Repsol, del primer pozo de *shale* en Loma La Lata.

En enero de 2014, la EIA publica una evaluación de los recursos de hidrocarburos no convencionales para 41 regiones fuera de los Estados Unidos

(donde se incluye información para Argentina) [12]. En dicho informe se postula que la Argentina poseería 802 trillones de pies cúbicos (TCF) de recursos no probados técnicamente recuperables de gas natural (equivalentes a 21.654 miles de millones de m³) y 27.000 millones de barriles de petróleo (equivalente a 4.293 millones de m³). De acuerdo a estas estimaciones, la Argentina ocuparía el segundo y cuarto lugar a nivel mundial de las reservas estimadas de *shale gas* y *shale oil*, respectivamente.

La Fundación Bariloche – Unidad asociada de CONICET, en base a recientes estimaciones respecto a la prospectiva de la demanda de petróleo y gas natural en la Argentina (período 2013-2050), planteó diversos escenarios de oferta de hidrocarburos. Uno de ellos es el escenario de autoabastecimiento [13], donde se determina el esfuerzo en términos de pozos que se debería realizar en dicho período para alcanzar el autoabastecimiento en gas y petróleo. La inversión requerida para lograr un aumento sostenido de la producción de gas y petróleo rondaría los 600.000 millones U\$S y unos 57.000 pozos de *shale oil* y *shale gas*. Esto equivale a 1.500 pozos por año. En el caso del petróleo se logra mantener el autoabastecimiento, extrayendo una producción acumulada de *shale oil* de 1.700 millones de m³ (equivalente al 40 % de los Recursos no probados técnicamente recuperables de petróleo no convencional), Figura I.11. Por su parte en el caso del gas natural, se podría también sostener el autoabastecimiento durante todo el período. Esto implica una producción acumulada entre el 2013 y el 2050 de 2.600 miles de millones de m³.

El estudio concluye que para lograr este escenario se requería una inversión promedio anual de 16.000 millones de U\$S (este monto es similar a la erogación que Argentina debió realizar en el año 2013 para comprar el faltante de combustibles en el exterior, principalmente gas natural), valor que triplica la inversión en el *upstream* argentino registrada en los últimos años (en 2011 se invirtieron 5.200 millones de U\$S

y en 2012 unos 4.500 millones de U\$, con los que se perforaron alrededor de 1.000 pozos por año).

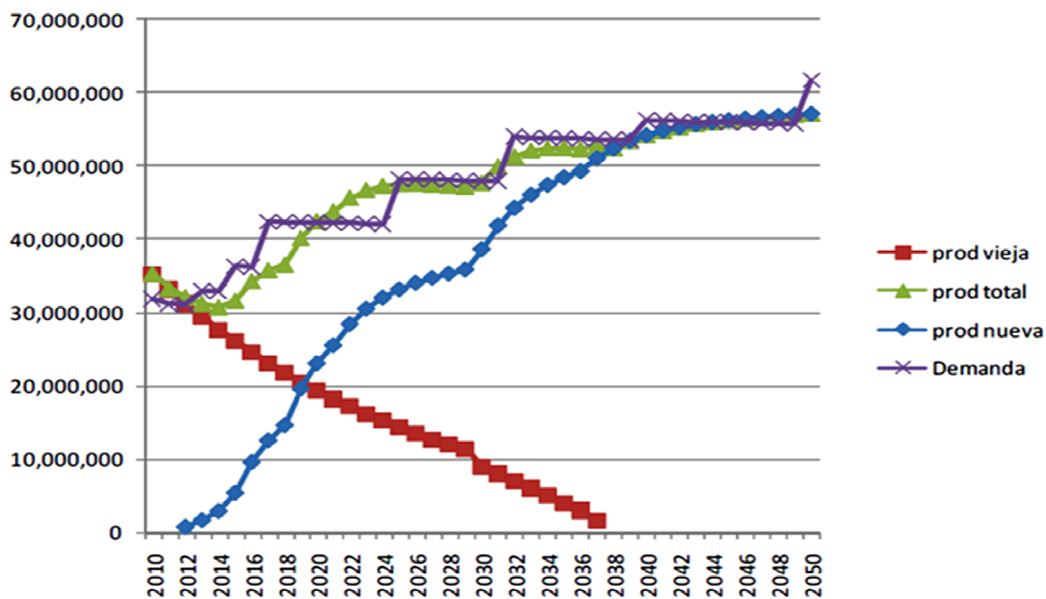


Figura I.11: Oferta y demanda de petróleo. Escenario Autoabastecimiento (en m^3) [13].

Un aspecto que no es menor cuando hablamos de *shale oil* y *shale gas* es el control del impacto ambiental. La tecnología de *fracking* tiene un impacto significativo en los EE.UU. [14], que en la actualidad es el único país con varias décadas de experiencia y un registro estadístico de largo plazo. Uno de los impactos inevitables es el enorme consumo de suelo y cambios en el paisaje debido a la alta densidad de plataformas necesarias para fracturar la roca madre y acceder al hidrocarburo almacenado (en los EE.UU. se reportan hasta 6 plataformas de pozos por km^2), Figura I.12. Estas plataformas deben estar vinculadas por caminos que sean accesibles para el transporte pesado. Los pozos productores deben estar conectados mediante las líneas de acopio de baja producción, que contienen unidades de purga de agua o sustancias químicas como metales pesados o compuestos radiactivos del hidrocarburo obtenido antes de que sea bombeado a la red general.



Figura I.12: *Imagen satelital de formación de shale, Jonah Basin gas field, Pinedale, WY, EE. UU [15].*

Entre los posibles riesgos debidos a la manipulación inapropiada de la técnica de extracción se puede mencionar los derrames de aguas residuales de las tuberías o de los estanques, la contaminación de las aguas subterráneas debido a un manejo inadecuado o poco profesional del entubado por cementación del pozo.

Estos riesgos se pueden reducir y probablemente evitar con directivas técnicas adecuadas, prácticas de manejo prudente y supervisión por parte de las autoridades públicas. Sin embargo, todas estas medidas de seguridad aumentan los costos del proyecto y hacen más lenta la velocidad de desarrollo. Por lo tanto, el riesgo de accidentes aumenta con el aumento de la presión económica y la necesidad de acelerar el desarrollo.

Sin lugar a dudas, la concreción del escenario de autoabastecimiento en Argentina plantea un gran desafío no sólo por las inversiones requeridas, sino además por los requerimientos de equipos de perforación, de arenas para las

fracturas, de los equipos para realizar el *fracking*, del manejo del recurso hídrico asociado a la explotación de este recurso, del control de los impactos ambientales, de los recursos humanos requeridos y de desarrollo de una legislación que acompañe y propicie todo este proceso.

I.2.3.4. El cambio climático

Otro de los aspectos involucrados en el debate energético es el cambio climático global, en donde el consumo de energía juega un rol importante. Los combustibles fósiles, producen en su combustión enormes cantidades de CO₂, Figura I.13. Esto constituye la principal emisión de gases “efecto invernadero” inducido por el hombre. La mayoría de los científicos están de acuerdo en que la emisión de estos gases está causando un proceso de calentamiento global, aumentando la temperatura de la tierra, elevando el nivel de los océanos y afectando así el

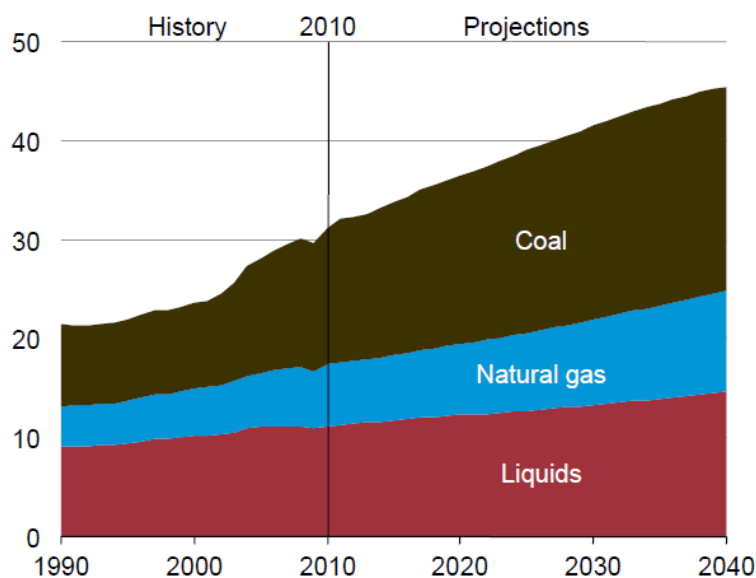


Figura I.13: Combustibles fósiles: Proyección mundial de emisiones de CO₂ (billón toneladas métrica [3]).

medioambiente. Las emisiones globales de CO₂ relacionadas con la energía aumentarán de 31,2 billones de toneladas métricas en 2010 a 45,5 billones de toneladas métricas en 2040. Un aumento del 46 % durante el período de proyección [3]. El carbón sigue representando la mayor parte de las emisiones de CO₂. Las proyecciones para las emisiones de CO₂ podrían cambiar significativamente si las nuevas leyes y políticas destinadas a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero se implementan en el futuro.

En conclusión, el aumento del consumo energético principalmente debido al crecimiento de las economías emergentes, la disminución de las reservas de petróleo convencional, la falta de inversión y desarrollo en la explotación de hidrocarburos no convencionales y la creciente preocupación ambiental acerca del cambio climático hacen que sea necesario el desarrollo de nuevos métodos de producción de combustibles basados en fuentes renovables.

I.3. Biomasa

I.3.1. Conceptos generales

La biomasa es un término que se aplica a la materia orgánica abiótica y a las plantas vivas que están parcialmente integradas en el ecosistema. La energía acumulada en la biomasa proviene de la luz solar, donde la misma es capturada en un proceso conocido como fotosíntesis:

- La fotosíntesis se realiza en dos fases: la luminosa, en la que se utiliza la energía de la luz para sintetizar ATP y NADPH, y la oscura o fijadora de

carbono, que utiliza los productos de la primera etapa para la producción de compuestos orgánicos, Figura I.14.

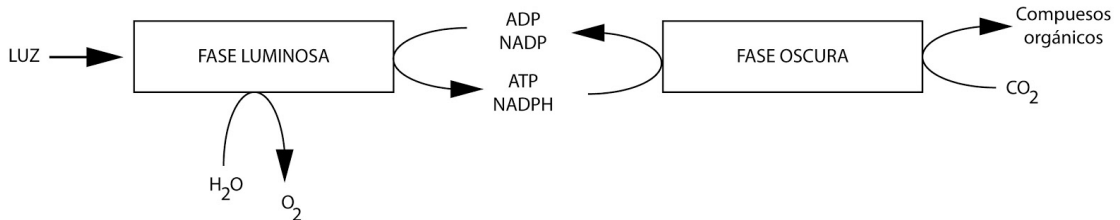
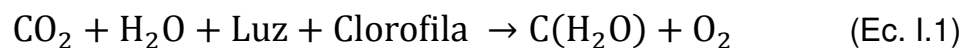


Figura I.14: Esquema simplificado de las fases que comprenden la fotosíntesis.

- Los organismos fotosintéticos utilizan la energía lumínica, CO₂ y agua para producir la materia orgánica requerida para su alimentación. Este proceso libera O₂ que se forma a partir del agua. El balance final se sintetiza en la Ecuación I.1:



Los carbohidratos C_n(H₂O)_n, representados por la unidad de construcción C(H₂O), son los productos orgánicos primarios. Por cada gramo mol de carbono fijado, se absorbe alrededor de 470 kJ. La energía acumulada en la biomasa virgen global es muy grande. Se estima que la biomasa terrestre, sin considerar la oceánica, es de aproximadamente 100 veces el consumo anual de energía en la Tierra.

La composición de biomasa se puede dividir en dos grandes grupos: materiales lignocelulósicos y no-lignocelulósicos. El material lignocelulósico está

constituido principalmente por polímeros de carbohidratos como la celulosa y la hemicelulosa y el polímero no polisacárido, la lignina. Estos polímeros son los encargados de otorgar rigidez a las plantas. El material no-lignocelulósico, lo constituyen los azúcares, el almidón, las proteínas y las grasas, se utiliza principalmente para el propósito nutricional.

La celulosa es el principal componente estructural de la pared celular en las plantas, entre un 20-40 %, las cadenas de celulosa se agrupan formando microfibrillas paralelas de 10 a 25 nm de espesor. Las microfibrillas se combinan mediante las hemicelulosas, que se unen químicamente a la celulosa formando una estructura muy fuerte denominada macrofibrillas. Entre las sustancias que se incrustan en la pared para otorgarle mayor rigidez se encuentra la lignina, Figura I.15.

Los principales usos de la biomasa como fuente de energía y combustibles se ilustran esquemáticamente en la Figura. I.16. La biomasa a lo largo del tiempo se ha cosechado principalmente para forraje, alimentos, fibra y materiales de construcción o como fuente de energía directa por combustión. La biomasa no utilizada o la de productos desechados de su cosecha siguen una vía de degradación natural. Pudiendo

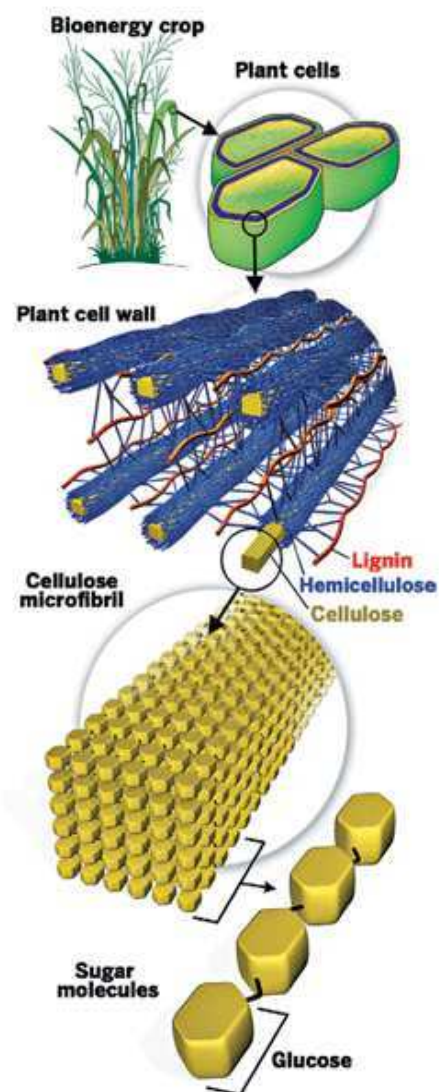


Figura I.15: Componentes de la pared celular en plantas [16].

convertirse en una fuente de nutrientes para nuevas generaciones de biomasa o en condiciones especiales pueden ser recuperadas parcialmente después de un largo período de tiempo, a través de los combustibles fósiles. Hay plantas euforbiáceas, del género *Hevea*, como *Hevea brasiliensis* que producen naturalmente una alta concentración hidrocarburos “caucho” que puede ser recolectado y utilizado en combustión directa. Más recientemente en términos históricos, el contenido de energía de la biomasa a comenzado a ser desviado hacia la producción de biocombustibles, en lugar de utilizarse en aplicaciones de consumo directo. Los desechos que resultan del procesamiento o consumo de la biomasa, también podrían ser convertidos directamente en biocombustibles si los procesos de conversión adecuados se encuentran disponibles y son económicamente viables [17].

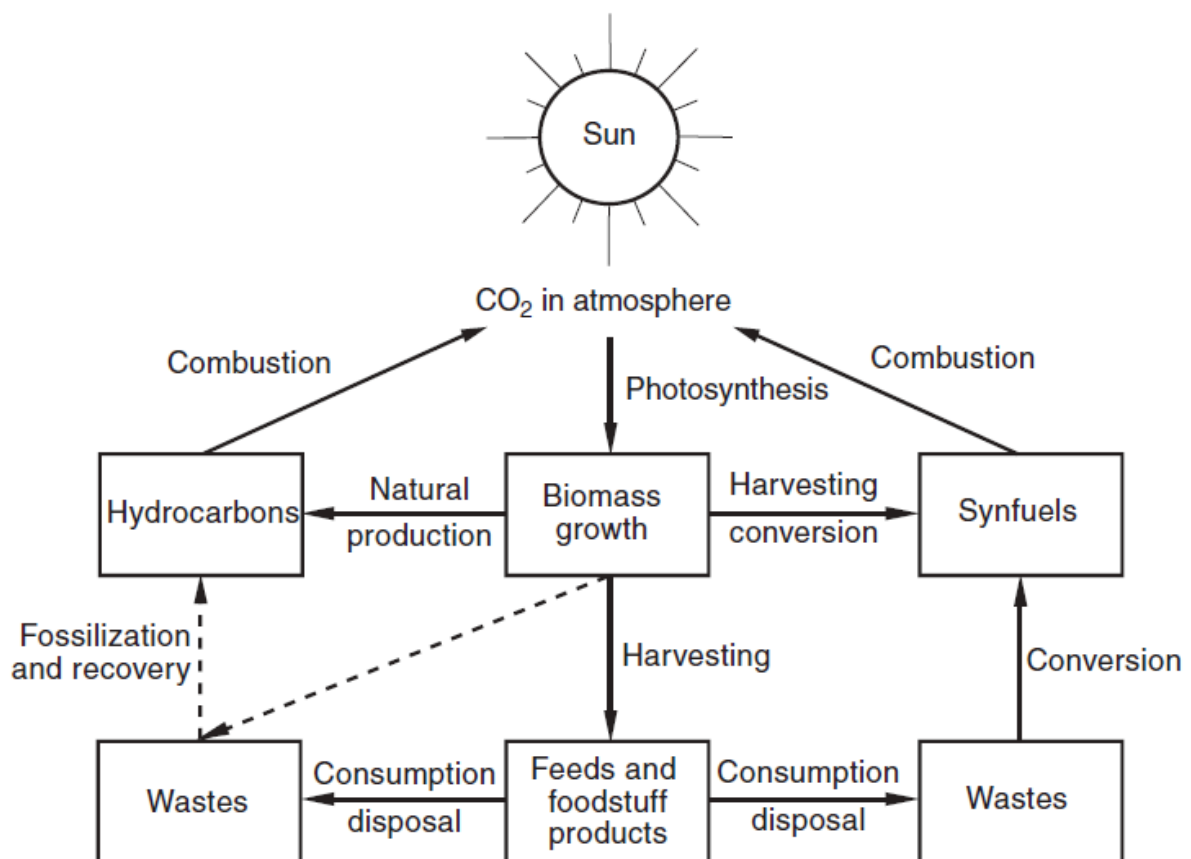


Figura I.16: Usos de la biomasa como fuente de energía [17].

La biomasa es una fuente de carbono abundante y renovable, que a lo largo de la historia ha sido utilizada principalmente como alimento o en combustión directa como fuente de calor. Pero en el último periodo, motivado principalmente por las disminuciones de las reservas de petróleo y el cambio climático como consecuencia del consumo de este, se ha puesto el foco en la biomasa como una de las principales alternativa de los combustibles fósiles.

I.3.2. Biomasa como alternativa a los combustibles fósiles

Como se indicó previamente, los combustibles fósiles provienen básicamente de la biomasa, la que durante millones de años y bajo ciertas condiciones, ha envejecido naturalmente y convertido (fossilización) en petróleo, gas y carbón. Con la cantidad de combustibles fósiles cada vez menos abundantes, o por lo menos más difícil y costoso de extraer de la tierra, se ha convertido en primera necesidad buscar medios alternativos para la producción de nuevos combustibles de una manera que también contribuya a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero: CO_2 y CH_4 . Los combustibles derivados de la biomasa resultan una alternativa atractiva a los combustibles fósiles no renovables ya que se pueden sintetizar a partir de recursos abundantes y renovables, y porque su combustión tiene balance cero de CO_2 , Figura I.17. La historia de la energía a partir de la biomasa [18], muestra que la producción de energía biológica es de ninguna manera revolucionaria, y que tiene el potencial para volver de nuevo como un importante proveedor de energía para el mundo desarrollado, así como a los países en desarrollo donde permanece indispensable hoy en día. La razón por la cual los biocombustibles clásicos (madera y paja) fueron reemplazados por el carbón, el petróleo y el gas tiene mucho que ver con

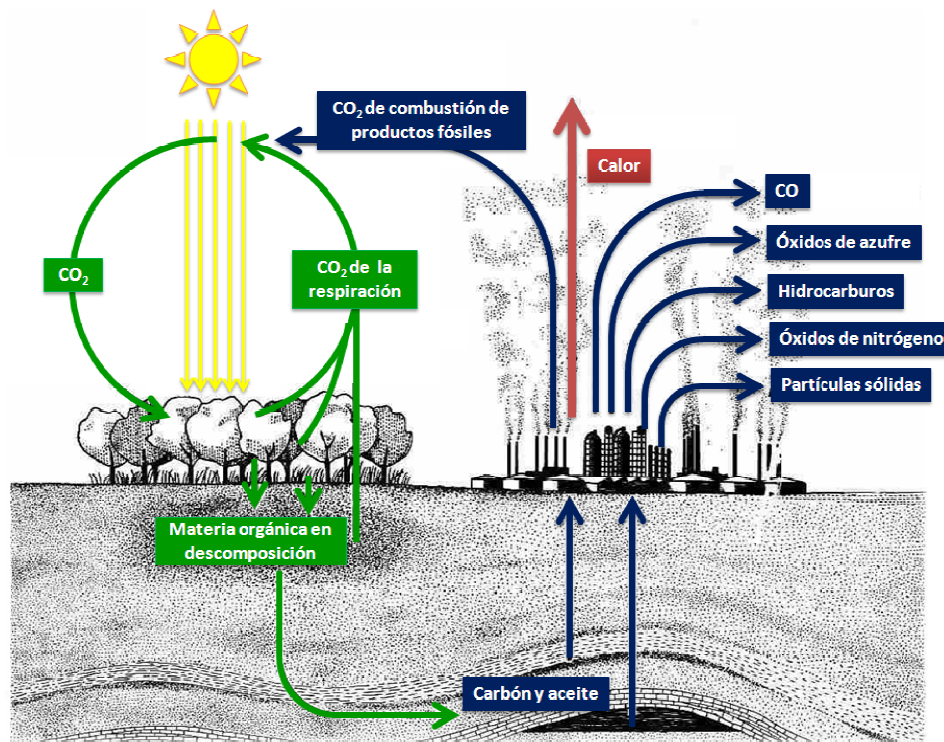


Figura I.17: Ciclo de CO_2 .

la concentración más alta en la fuente en términos de la disponibilidad (combustible por unidad de superficie) y la densidad de energía de los combustibles (contenido de energía por unidad de peso o volumen), así como óptimas propiedades físicas tales como densidad, volatilidad, e hidrofobicidad, todo lo cual permite su eficiente almacenado, distribución y combustión. Sin embargo, obtener combustibles derivados de la biomasa con adecuadas propiedades físicas y de combustión que les permita formar parte de la matriz de combustibles líquidos para el transporte, es un desafío. Con los procesos de conversión de biomasa, estamos acelerando o pasando por alto el proceso de fosilización de la naturaleza, para producir el producto deseado en cuestión de segundos o minutos en lugar de millones de años. Para poder hacer esto debemos recurrir a la catálisis.

Antes de poder diseñar un proceso alternativo para utilizarlo en la actualidad en la obtención de combustibles líquidos, debemos comprender cuáles son las

diferencias que existen dependiendo de la materia prima de partida: petróleo ó biomasa, Figura I.18. El petróleo se procesa en instalaciones altamente integradas denominadas refinerías. En estas instalaciones, una gran parte del crudo que se extrae (70 - 80 %) termina como combustibles líquidos de hidrocarburos. Pero, la

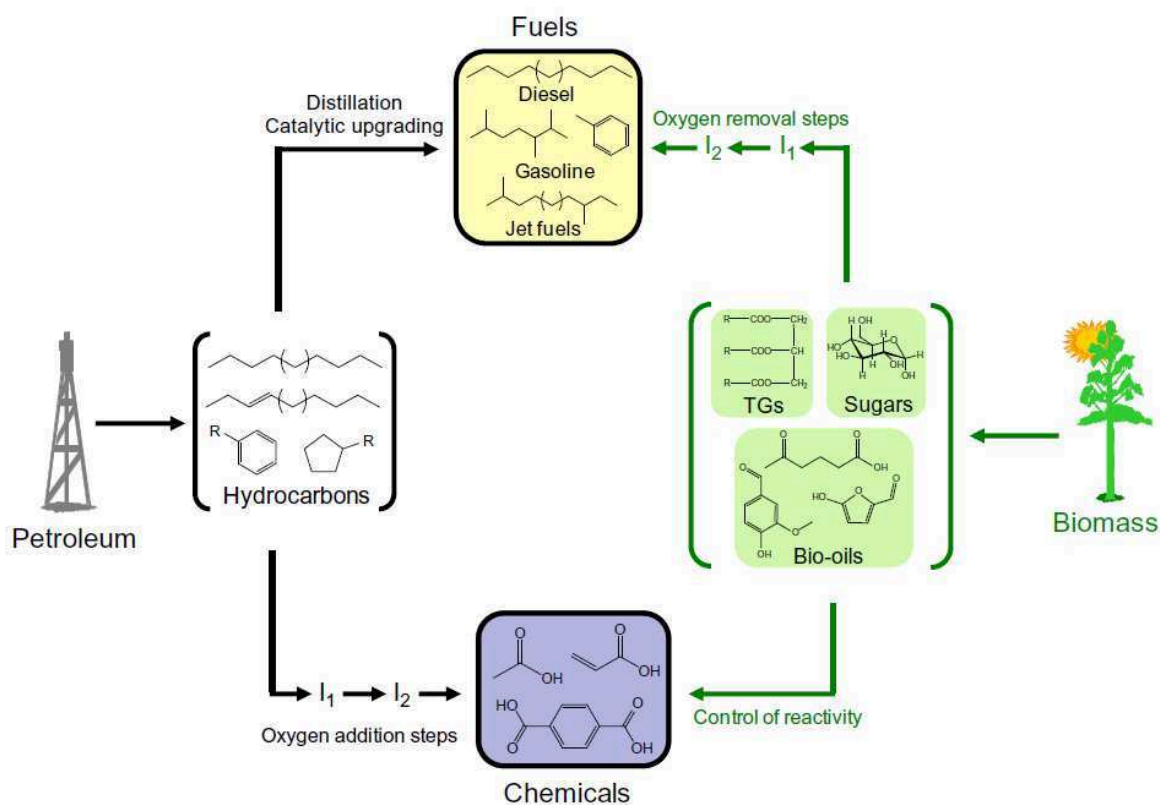


Figura I.18: Diagrama comparativo del procesamiento del petróleo y la biomasa hacia químicos ó combustibles líquidos [19].

viabilidad económica de las refinerías de petróleo se logra en parte a través de la producción simultánea de grandes volúmenes de combustibles para transporte “de bajo valor”, junto con menores volúmenes de productos químicos y productos a base de carbono “de mayor valor”. Siguiendo un enfoque similar, el centro de la futura industria basada en la biomasa será la biorefinería. Muchas de las tecnologías diseñadas en la industria petroquímica implican la utilización de un catalizador sólido como una etapa esencial, y se espera que esta tendencia se mantenga para muchas

operaciones de biorefinería. Sin embargo, como se muestra en la Figura I.18, los enfoques catalíticos empleados tradicionalmente para convertir el petróleo en combustibles y productos químicos no son válidos para procesar la biomasa, dada la naturaleza química diametralmente opuesta de ambos recursos. Mientras las materias primas típicas de biomasa (azúcares, triglicéridos, *bio-oil*, etc.) por lo general, presentan en su composición un gran número de grupos oxigenados, las de petróleo son en gran parte hidrocarburos sin funcionalizar [19]. Esta naturaleza química diferente en las relaciones Oxígeno/Carbono e Hidrógeno/Carbono se puede observar claramente en el diagrama de Van Krevelen [20], Figura I.19, que es un buen punto de partida para una mejor comprensión de los procesos implicados en la conversión de la biomasa.

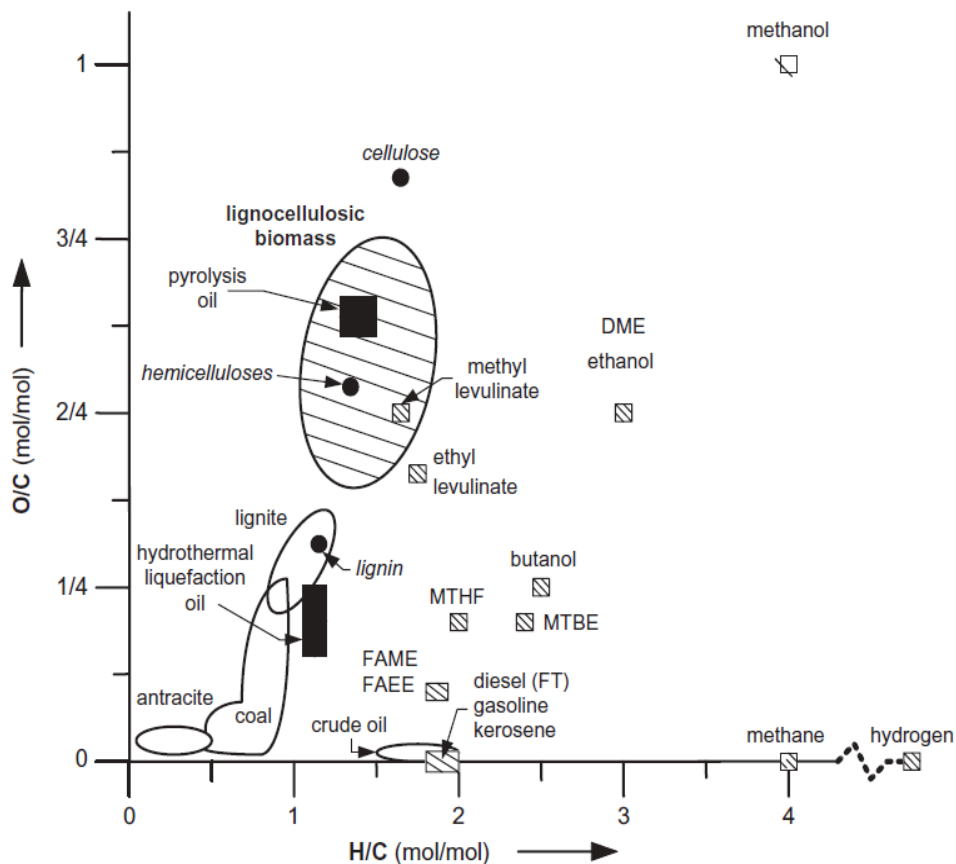


Figura I.19: Diagrama de "Van Krevelen" [20].

La carga de oxígeno presente en la materia prima es determinante a la hora de elegir una estrategia de procesamiento adecuada, Tabla I.1. Por ejemplo, la composición química del petróleo y de los combustibles líquidos de hidrocarburos es muy similar [21,22], la producción de los combustibles a partir del petróleo es un proceso relativamente simple: destilación fraccionada seguida de métodos de mejoramiento de octanaje (craqueo, reformado, alquilación, polimerización e isomerización). Por otro lado, la producción catalítica de combustibles líquidos a partir de biomasa representa un cambio químico profundo, y se requiere un gran número de pasos de eliminación de oxígeno para convertir moléculas funcionalizadas en hidrocarburos libres de oxígeno. En este sentido, una variedad de reacciones, incluyendo deshidratación, hidrogenación, condensación aldólica, descarbonilación/descarboxilación y CO hidrogenólisis se pueden aplicar para reducir el contenido de oxígeno en materias primas de biomasa.

Tabla I. 1: Proporción de carbono, hidrógeno y oxígeno en combustibles [21,22].

Materia prima	Relación atómica			% en peso		
	C	H	O	C	H	O
Biomasa (Madera)	1	1,5	0,7	49	6	45
Petróleo	1	1,75	<0,03	85	12	3
Hidrocarburos	1	2	0	85	15	0
Carbón	1	1	<0,1	85	6	9
Metano	1	1	0	75	25	0

En resumen, las investigaciones en catálisis enfrentan nuevos retos en la eficiente conversión de componentes altamente funcionalizados de la biomasa, a combustibles líquidos. La eficiencia en esta transformación requiere reacciones de eliminación de oxígeno selectivas para obtener “moléculas plataforma” (por ejemplo, alcoholes, ácidos, cetonas, y especies furánicas). Estas moléculas plataforma tienen

grupos funcionales deseables a partir de los cuales se pueden establecer las estrategias de biorefinería. Un segundo reto importante para la conversión catalítica de la biomasa es la necesidad de operar en presencia de una fase acuosa/condensada, creando así un ambiente hostil para la mayoría de los catalizadores convencionales que se han desarrollado principalmente para el procesamiento de petróleo en fase gaseosa. Un tercer desafío para el uso eficaz de los catalizadores sólidos en la conversión de biomasa es el control de reacciones secundarias competitivas que conducen a la formación de coque. La formación de coque es importante en muchos procesos de conversión de biomasa, como la hidrólisis de celulosa, deshidrataciones de azúcar, y las reacciones de conversión de furano a productos deseados. Este depósito de carbón en la superficie de los catalizadores sólidos heterogéneos conduce a la desactivación del mismo, que se convierte en un gran problema especialmente si los catalizadores sólidos no pueden ser sometidos a las condiciones (por ejemplo, calcinación) que se requieren para la eliminación de los depósitos de coque durante la regeneración del catalizador [23].

I.3.3. Combustibles derivados de biomasa

En la sección 1.3.2 se analizó el potencial que presenta la biomasa para ser una de las alternativas a los combustibles fósiles, como una parte importante de las soluciones a los problemas energéticos debatidos en la actualidad. Los combustibles obtenidos a partir de la conversión de la biomasa habitualmente se los clasifica como de primera y segunda generación, Figura I.20.

Los combustibles de primera generación son producidos a partir de biomasa comestible. La materia prima para esta clase de combustibles varía dependiendo de la región, por ejemplo:

- *Materias primas para producción de Biodiesel:* soja (Argentina), girasol (EEUU), colza (Europa), palma (Colombia y Malasia). Aunque con menor uso, también pueden considerarse las grasas animales y aceites vegetales reciclados.
- *Materias primas para producción de Etanol:* maíz (EEUU), caña de azúcar (Brasil), remolacha (Europa).

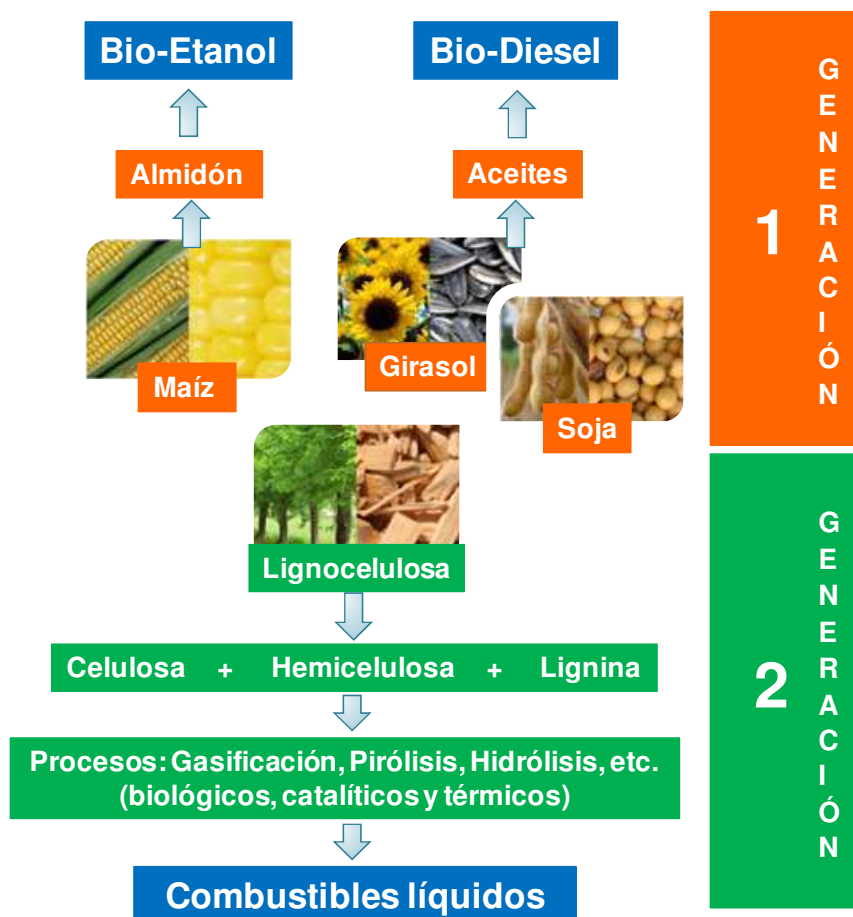


Figura I.20: Combustibles derivados de la biomasa.

Las tecnologías utilizadas para transesterificar aceites a biodiesel, o fermentar y destilar azúcares a etanol, son bien conocidas y han sido perfeccionadas a lo largo de muchos años de desarrollo.

El debate sobre estos combustibles se centra principalmente en que su materia prima es también alimento, y su utilización afecta el precio de la comida. Además, este tipo de biomasa requiere de suelos fértiles y abundante agua. En Argentina, a diferencia de otras regiones, los suelos son de calidad para el cultivo de alimentos y se utiliza principalmente soja. Del poroto de soja se extrae un 12-18 % de aceite que se utiliza para producir biodiesel, el resto se procesa como harina o *expeller* de soja que puede utilizarse como alimento humano o animal. Lo que se intenta reflejar en el párrafo anterior es que la materia prima utilizada para producir biodiesel en Argentina es en realidad un sub-producto de la soja. En EEUU, esta situación es más grave porque se utiliza maíz y girasol como materias primas. Al maíz se le extrae el almidón, posteriormente se hidroliza para obtener los correspondientes azúcares, que se fermentan y destilan a etanol. Para este caso, el maíz que se derivó a la producción de etanol, no produce alimentos. Estas es una de las causas por la que, principalmente en EEUU, se dio un gran incentivo para la investigación de combustibles de segunda generación.

Los combustibles de segunda generación, son aquellos que utilizan biomasa no comestible. Denominada normalmente como biomasa lignocelulósica. Esta clase de materia prima (desperdicios de madera, aserrín, rastrojos de distintos cultivos, pasto varilla y otros), no tiene actualmente aplicación en el campo de la alimentación y en general no tienen un valor comercial. Sin embargo, muchas de estas materias primas han sido utilizadas a lo largo de la historia como fuentes de energía por combustión directa.

En el presente, la conversión de biomasa lignocelulósica hacia diferentes combustibles (segunda generación) es un área de constante investigación y desarrollo. Son muy pocos los procesos aplicados en la actualidad que tienen un cierto impacto en la matriz de los combustibles renovables. Pero todas las estrategias poseen una etapa en la que se obtienen moléculas plataforma, a partir de las cuales se pueden obtener finalmente los combustibles y compuestos químicos de valor agregado. En la mayoría de los casos, las moléculas plataforma son carbohidratos, compuestos monofuncionales (cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, entre otros), especies furánicas y mezclas de estas. Todas estas poseen menos de seis átomos de C, ya que derivan de los monosacáridos que constituyen la celulosa y la hemicelulosa. En el Capítulo II, se enfocará el análisis sobre la biomasa lignocelulósica y las estrategias actuales para obtener combustible de segunda generación.

I.4. Objetivos de la Tesis

El objetivo general de la tesis es obtener combustibles líquidos de segunda generación destinados al sector del transporte y en particular para aviación, es decir, tipo *jet-fuel*. La presente propuesta consiste en obtener estos combustibles a partir de la conversión de derivados de la biomasa lignocelulósica, en un proceso de tecnología amigable con el medioambiente y que minimice el consumo de hidrógeno aportado por una fuente externa.

En particular, se busca implementar reacciones que permitan la conversión de moléculas plataforma derivadas de azúcares y polioles, tales como alcoholes y

cetonas de C4-C6, en combustibles líquidos de C9-C18+. La transformación de la molécula plataforma seleccionada se debe llevar a cabo en fase gaseosa, utilizando un reactor de flujo e involucrando reacciones consecutivas de deshidrogenación - condensación aldólica – deshidratación - hidrogenación, promovidas por sólidos con propiedades bifuncionales metálicas y ácido-básicas. El propósito es obtener selectivamente compuestos monofuncionales (alcoholes y cetonas) e hidrocarburos líquidos de mayor peso molecular que los reactivos. Además, se procura desarrollar catalizadores sólidos que sean capaces de promover selectivamente en un único reactor todas las etapas de síntesis mencionadas, evitando la formación de otros productos indeseables.

Además se busca lograr el dominio de la química superficial involucrada a efectos de poder predecir el efecto de las distintas variables que afectan la actividad catalítica y la selectividad del catalizador y poder introducir mejoras. Por lo tanto, se pretende identificar los caminos de reacción que conducen a la formación de combustibles líquidos de C9-C18+ y a otros productos de menor interés. Del mismo modo, se busca dilucidar el rol desempeñado por las diferentes especies químicas superficiales (metálicas, ácidas o básicas) del catalizador en la síntesis de estos compuestos y la participación de estas especies en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción.

I.5. Bibliografía

- [1] Key World Energy STATISTICS 2013, U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy.

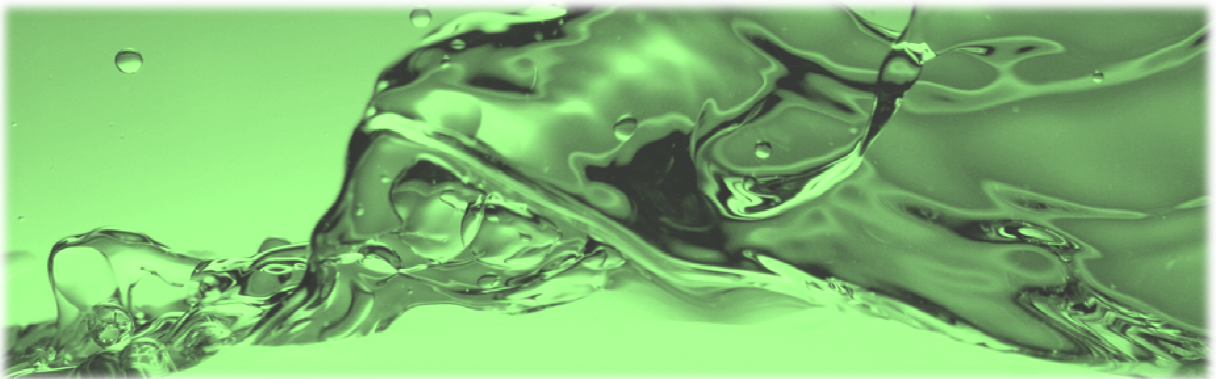
-
- [2] U.S. and World Population Clock, U.S. Census Bureau, U.S. Department of Commerce. Último acceso Agosto de 2014: <http://www.census.gov/popclock/>
- [3] International Energy Outlook 2013, U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy.
- [4] Balances Energéticos 2012, Secretaría de Energía, Ministerio de Planificación Federal Inversión Pública y Servicios de la República Argentina. Fecha de publicación: Diciembre 2013.
- [5] Secretaría de Energía, Ministerio de Planificación Federal Inversión Pública y Servicios de la República Argentina. <http://www.energia.gov.ar/>
- [6] J. O'Neill, A. Stupnytska, Global Economics Paper No: 192, Goldman Sachs Global Economics, Commodities and Strategy Research (2009).
- [7] M.K. Hubbert, Nuclear energy and the fossil fuels. Shell Development Company, Publication No. 95, 1-40 (1956).
- [8] Short-Term Energy Outlook – March 2014, U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy.
- [9] Country Analysis Briefs: Argentina – July 2012, U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy.
- [10] E.A. López Anadón, Las cifras del petróleo y del gas. 50 años de Petrotecnia, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, Buenos Aires: IAPG, (2010) 1-64, ISBN: 9789879139554.
- [11] Gas Fact Sheet – Gas Resource Types. Department of Mines and Petroleum, Government of Western Australia. www.dmp.wa.gov.au/onshoregas
- [12] Shale oil and shale gas resources are globally abundant. Today in Energy – January 2014, U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy.

- [13] N. Di Sbroiavacca, Shale Oil y Shale Gas en Argentina. Estado de situación y prospectiva. Departamento de Economía Energética. Fundación Bariloche, (2013). <http://faeaweb.uncoma.edu.ar/files/SHALE%20OIL%20AND%20GAS/>
- [14] S. Lechtenböhmer, M. Altmann, S. Capito, Z. Matra, W. Weindorf, W. Zittel, Impacts of shale gas and shale oil extraction on the environment and on human health. Directorate General for Internal Policies, Policy Department A: economic and Scientific Policy. European Parliament, Brussels, (2011). IP/A/ENVI/ST/2011-07. <http://www.europaeecologie.eu/IMG/pdf/shale-gas-pe-464-425-final.pdf>
- [15] A Land Out of Time : A Documentary. <http://www.alandoutoftime.com/>
- [16] S.K. Ritter, Lignocellulose: A Complex Biomaterial. Chemical & Engineering News, 86 (2008) 15. <http://cen.acs.org/articles/86/i49/Lignocellulose-Complex-Biomaterial.html>
- [17] D.L. Klass, Encyclopedia of Energy, 1 (2004) 193.
- [18] C.W. Lewis, Biomass, 1 (1981) 5.
- [19] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, J.H. Clark, Chapter 17. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. Elsevier. K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker, (Eds), (2013) 557, ISBN: 9780444563309.
- [20] P. O'Connor, Chapter 1. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. Elsevier. K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker, (Eds), (2013) 1, ISBN: 9780444563309.
- [21] M. Balat, G. Ayar, Energy Sources, 27 (2005) 931.
- [22] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, Appl. Catal. Gen., 397 (2011) 1.

-
- [23] E. Gürbüz, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Román-Leshkov, Y., Chapter 8. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. Elsevier. K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker, (Eds), (2013) 261, ISBN: 9780444563309.

CAPÍTULO II

Antecedentes bibliográficos



CAPÍTULO II: Antecedentes bibliográficos

II.1. Introducción.....	4
II.2. Biomasa lignocelulósica.....	4
II.2.1. Conversión de lignocelulosa hacia compuestos de mayor valor agregado	6
II.3. Valorización de carbohidratos derivados de la biomasa lignocelulósica.....	9
II.3.1. Estrategias para la conversión de carbohidratos a combustibles líquidos.....	11
II.4. Selección de la molécula plataforma de estudio y estado del arte según se desprende de la bibliografía consultada	17
II.5. Valorización de 2-hexanol. Desafíos de la Tesis.....	22
II.6. Bibliografía.....	30

Índice de Tablas

Tabla II.1: Proporción de celulosa, hemicelulosa, lignina y otros componentes, para las distintas fuentes de biomasa vegetal.	6
Tabla II.1: Resultados bibliográficos para conversión de C6K.....	21

Índice de Figuras

Figura II.1: Estrategias para la conversión de biomasa lignocelulósica en biocombustibles líquidos.	7
Figura II.2: Conversión directa de celulosa para obtener carbohidratos hidrogenados (Sorbitol y Manitol).	9

Figura II.3: Representación molecular de los distintos combustibles líquidos utilizados en el sector transporte.....	10
Figura II.4: Síntesis de alcanos líquidos a partir de azúcares.	12
Figura II.5: Conversión primaria de carbohidratos a alcanos y compuestos monofuncionales.	14
Figura II.6: Reacciones de acoplamiento C-C.	16
Figura II.7: Etapas de reacción involucradas en la síntesis de MIBK a partir de 2-propanol sobre catalizadores bifuncionales metal-base	19
Figura II.8: Distribución de productos obtenidos por condensación aldólica de cetonas y alcoholes derivados de carbohidratos sobre $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$, con co-alimentación de H_2 a 573 K y 5 bar.....	20
Figura II.9: Posibles etapas de reacción involucradas en la conversión de C6OL a combustibles líquidos..	23

II.1. Introducción

Como se explicó en el capítulo anterior, el objetivo general de esta Tesis es obtener combustibles líquidos de segunda generación, aptos para el transporte, a partir de derivados de la biomasa lignocelulósica. Se presentan aquí entonces, las principales características de este recurso y la estrategia elegida para su conversión en combustibles.

Como paso previo a las etapas experimentales, se efectuó un análisis crítico de la principal bibliografía relacionada con los objetivos de la Tesis a los fines de seleccionar los compuestos monofuncionales derivados de la biomasa lignocelulósica, tales como cetonas y alcoholes lineales de hasta seis átomos de carbono sobre la cual enfocar el trabajo de Tesis. Se propuso luego estudiar la transformación de dichos compuestos en combustibles líquidos por reacciones tándem de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación. Luego se continuó el análisis de la bibliografía a los fines de seleccionar las formulaciones catalíticas iniciales potencialmente más viables para el proceso en estudio. De este modo se pudo determinar el estado del arte en que se encuentra el tema de Tesis al momento actual, como así también poder evaluar el interés que reviste el mismo dentro del marco científico-tecnológico

II.2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica juega el rol principal dentro de los combustibles de segunda generación. La lignocelulosa es el componente más importante de la

biomasa vegetal, cada año se forman alrededor de 200,000 millones de toneladas de ésta en el mundo [1]. La misma está compuesta de tres polímeros:

- **Celulosa:** es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares.

- **Hemicelulosa:** es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por azúcares de cinco carbonos (D-xilosa y L-arabinosa) y seis carbonos (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico, los azúcares están unidos por enlaces β -1,4 y ocasionalmente por enlaces β -1,3.

- **Lignina:** es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por grupos propil fenólicos que da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa).

La composición y proporciones de estos polímeros varían en las distintas fuentes de biomasa dependiendo de la especie, edad y etapa de crecimiento de la planta. La Tabla II.1 proporciona una visión general de las relaciones entre los polímeros que conforman la lignocelulosa, para distintas fuentes de biomasa de origen vegetal [2].

Tabla II.1: Proporción de celulosa, hemicelulosa, lignina y otros componentes, para las distintas fuentes de biomasa vegetal [2].

Biomasa vegetal	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Otros ^a (%)
Rastrojo de maíz	37	28	18	17
Caña de azúcar	39	25	23	13
Paja de trigo	33	23	17	27
Álamo híbrido	43	20	27	10
Pasto varilla (<i>Panicum virgatum</i>)	34	28	19	19
Pino	42	20	30	8
Madera de álamo	44	18	22	16
Algodón	89	5	0	6

^aOtros incluyen: aminoácidos, ácidos alifáticos, proteínas, grasas, aceites, ceras, resinas, cenizas y pigmentos.

II.2.1. Conversión de lignocelulosa hacia compuestos de mayor valor agregado

Los procesos hidrolíticos y termoquímicos son dos de las estrategias más usadas en la conversión de biomasa lignocelulósica hacia diferentes combustibles [2,3,4], Figura II.1. En las vías termoquímicas se procesa toda la lignocelulosa a alta temperatura o presión. Los procesos más utilizados son: pirólisis, gasificación y licuefacción. Estos métodos son preferidos habitualmente por su simplicidad y bajo costo. La descomposición térmica de la biomasa produce intermediarios valiosos como bio-oil y gas de síntesis (mezcla de gases CO:H₂). A partir de estos intermediarios se puede continuar su valorización hacia combustibles líquidos mediante procesamientos químicos/catalíticos como síntesis de Fischer-Tropsch, hidrodeoxigenación, entre otros. Por otro lado, la hidrólisis es un proceso por el cual

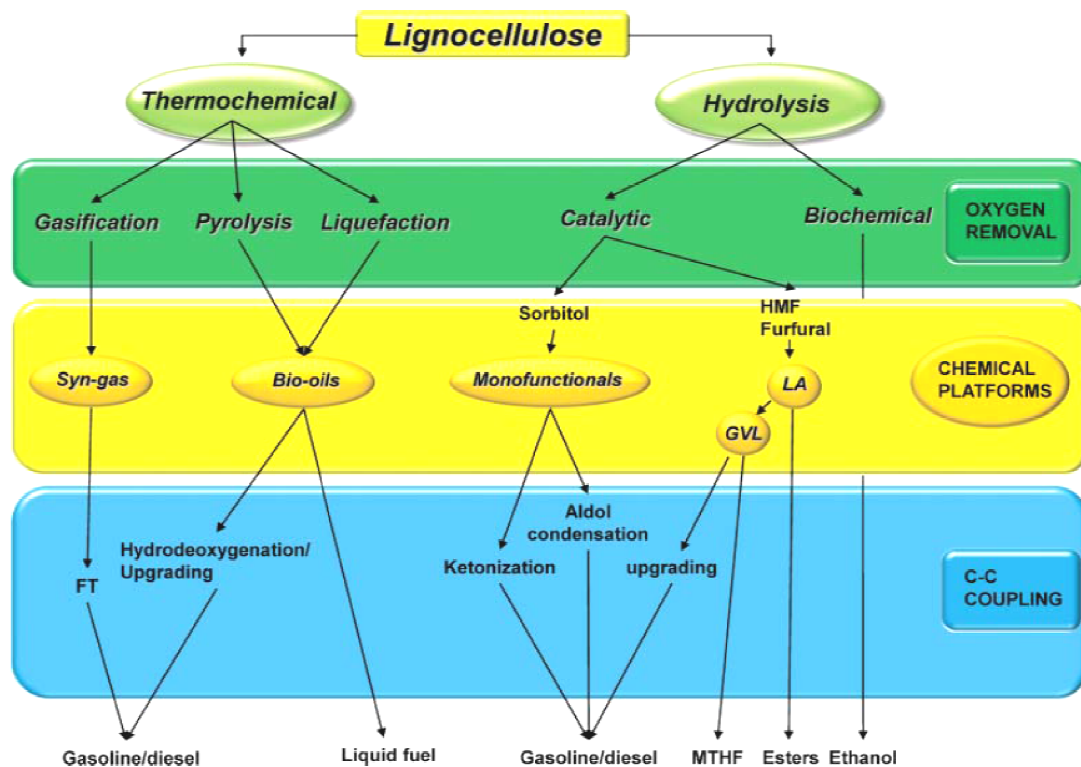


Figura II.1: Estrategias para la conversión de biomasa lignocelulósica en biocombustibles líquidos [4].

se logra el fraccionamiento de la lignocelulosa en azúcares y lignina. Estos compuestos pueden ser procesados selectivamente a través de cualquiera de las vías biológicas o químicas. En general, la hidrólisis de la biomasa es más compleja y costosa que la conversión termoquímica. No obstante, las estrategias hidrolíticas son más selectivas y permiten obtener moléculas plataforma tales como Furfural, 5-Hidroximetilfurfural (HMF), Ácido Levulínico (LA), γ -Valerolactona (GVL), Etilenglicol, Glucosa, Sorbitol, y otras, que ofrecen una infinidad de posibilidades de conversión hacia compuestos de mayor valor agregado.

La celulosa es un polímero cristalino muy resistente a la hidrólisis, por esto es probable que la acidez juegue un papel importante como promotora de la despolimerización. Aparte de los métodos tradicionales por hidrólisis ácida,

investigaciones recientes plantean el uso de catalizadores bifuncionales para transformar de forma directa la celulosa en productos químicos de interés [5]. La hidrólisis ácida de la celulosa se combina con la hidrogenación de las hexosas (glucosa, manosa), obtenidas a temperaturas y presiones altas, para producir hexitales tales como sorbitol y manitol, Figura II.2. Los primeros ensayos realizados con catalizadores de metales preciosos soportados demostraron que los metales Pt y Ru son los más eficaces para este proceso [6,7]. Algunos de los sistemas catalíticos ensayados como Pt/C [8], Pt/ γ -Al₂O₃ [9,10], Ru/C [11], y Ru sobre nanotubos de C [12,13], no poseen una fuerte acidez de Brønsted. Sin embargo, en la mayoría de estos estudios, se estima que la acidez podría ser generada por la disociación del agua presente en la materia prima. Postulaciones sobre el mecanismo de reacción han sugerido que la función metálica puede inducir directamente la etapa de activación inicial de la hidrólisis de celulosa, mediante el aumento del *pool* de H⁺ por disociación heterolítica de H₂ en la superficie del metal. Por otro lado, la presencia de hexitales, que son termoestables hasta al menos 473 K, permite temperaturas de reacción altas y conversiones rápidas, siempre que, la glucosa que es más termolábil se hidrogene rápidamente. En referencia a esto último, los catalizadores de Ru soportado sobre carbono (Ru/C) presentan una actividad y selectividad superior a la presentada por Pt/C, para la segunda etapa, la reacción de hidrogenación de la glucosa a sorbitol. Dependiendo de la estrategia empleada, la selectividad de los productos puede variar de hexitales a etilenglicol. El rendimiento de carbohidratos hidrogenados podría mejorarse si se aumenta la presión de hidrógeno del sistema. Sin embargo, queda evaluar si esto es económicamente admisible para un futuro escalado industrial de los procesos. Todas estas investigaciones sobre conversión directa de celulosa muestran que es posible obtener una mezcla de carbohidratos

(glucosa, sorbitol, manitol y otros) con altos rendimientos. Estos antecedentes habilitan a desarrollar estrategias para producir combustible líquidos a partir de carbohidratos derivados directamente de la biomasa lignocelulósica.

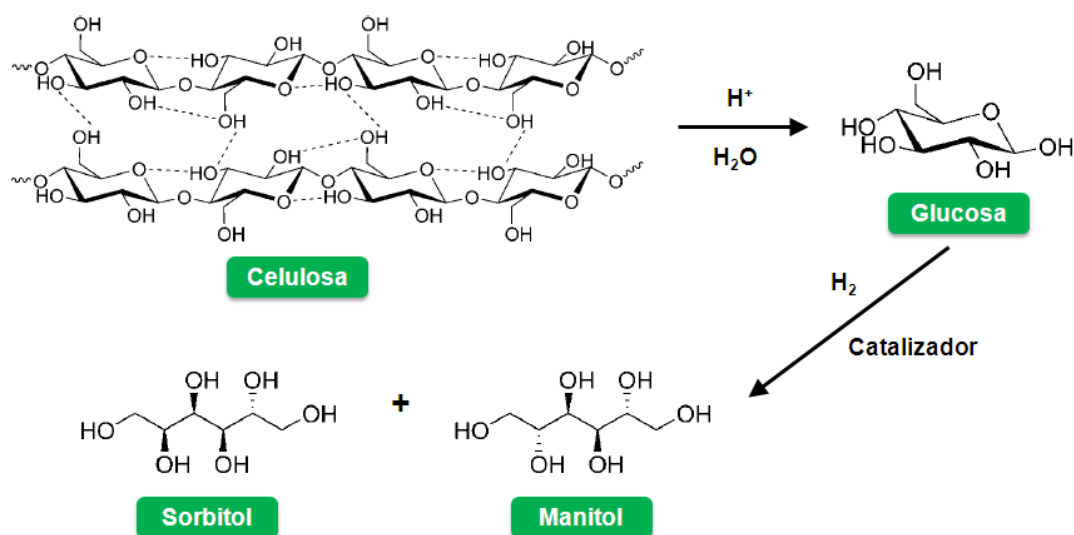


Figura II.2: Conversión directa de celulosa para obtener carbohidratos hidrogenados (Sorbitol y Manitol).

II.3. Valorización de carbohidratos derivados de la biomasa lignocelulósica

Actualmente, los carbohidratos derivados de la biomasa – glucosa, sorbitol, manitol y otros - aparecen como un potencial recurso para su conversión en combustibles. Los carbohidratos obtenidos son moléculas de C5 o C6 con un alto contenido de oxígeno (estequiometría C:O=1:1). Esta composición química contrasta con la correspondiente a los combustibles líquidos usados en el transporte, que son moléculas con mayor número de átomos de carbono (por ejemplo, C5-C12 para la

gasolina, C9-C16 para combustible de aviación, y C10-C20 para aplicaciones diesel) y no contienen oxígeno [14], Figura II.3.

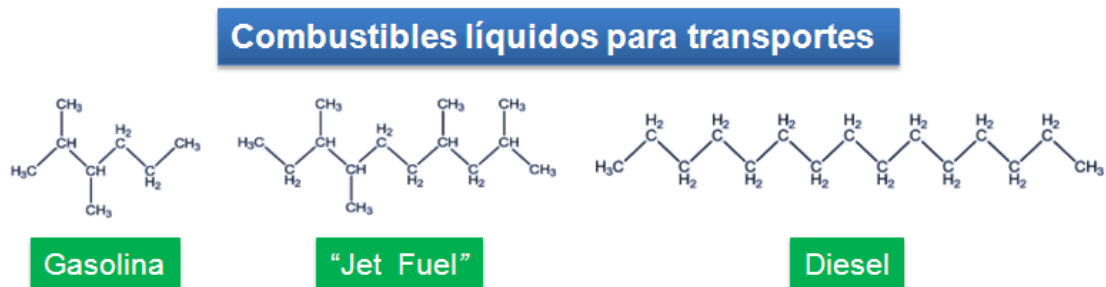


Figura II.3: Representación molecular de los distintos combustibles líquidos utilizados en el sector transporte.

Si se parte de carbohidratos, deberán removerse de la molécula todos o casi todos los átomos de oxígeno. La etapa de eliminación de oxígeno aumenta la densidad de energía en la molécula y, al mismo tiempo, logra la reducción de la reactividad química generando intermediarios menos reactivos que se procesan más fácilmente a los productos finales y con altos rendimientos. El oxígeno se elimina en forma de H₂O y/o especies de CO_x (CO y CO₂) por reacciones de: C-O hidrogenólisis, deshidratación, hidrogenación y descarboxilación/descarbonilación. Este paso comprende el consumo de grandes cantidades de hidrógeno que es caro y generalmente deriva de fuentes fósiles [15]. Seguidamente, para obtener moléculas que sirvan como combustibles líquidos, la eliminación de oxígeno debe estar acompañada por reacciones de isomerización que formen hidrocarburos ramificados que puedan ser usados en la gasolina y/o reacciones de acoplamiento (formadoras de enlace C-C) que aumenten el peso molecular y produzcan compuestos que puedan ser usados en diesel y combustibles de aviones. Entre las reacciones formadoras de enlace C-C más estudiadas para esta aplicación se pueden

mencionar: condensación aldólica de compuestos de carbonilo, cetonización de ácidos carboxílicos, oligomerización de alquenos, y alquilaciones de hidrocarburos. Por otra parte, la principal desventaja de estas metodologías es que los costos actuales de producción de combustibles derivados de la biomasa no son competitivos con el costo del petróleo, a consecuencia de los altos costos vinculados con el procesamiento de la biomasa y que el bajo valor de la materia prima lignocelulósica no puede compensar. En conclusión, para garantizar la viabilidad económica del proceso, esta transformación química idealmente debe llevarse a cabo con el uso mínimo de hidrógeno provisto por una fuente externa y con un número limitado de reactores y etapas de purificación/separación.

II.3.1. Estrategias para la conversión de carbohidratos a combustibles líquidos

Durante la última década se han planteado diversas estrategias para convertir carbohidratos en combustibles. Como se mencionó previamente, estos procesos de múltiples etapas comienzan con la hidrólisis ácida de los polisacáridos tales como celulosa, hemicelulosa y almidón para producir monosacáridos como glucosa, fructosa y xilosa. La primer estrategia comienza con la conversión de estos azúcares por deshidratación sobre catalizadores ácidos para obtener derivados del furano como furfural (Fur) y 5-hidroximetilfurfural (HMF) [16 , 17] que pueden subsecuentemente reaccionar con cetonas (acetona) por condensación aldólica, seguida por hidrodeoxigenación para formar alcanos de C9 a C15 a ser usados en diesel o combustible de aviones [18,19].

En 2008, en un trabajo desarrollado por West *et al.* [20], se presenta esta estrategia de forma integrada en la que partiendo de fructosa y acetona se obtienen directamente alcanos. Como se indica en la Figura II.4, esta estrategia involucra 4 etapas, para lo cual se utilizaron cuatro reactores (uno por etapa) de forma secuencial y sin procesos de separación/purificación complejos entre los mismos. El primer paso es la conversión de carbohidratos en compuestos que contienen grupos carbonilo (C=O), tales como furfurales, cetonas, y aldehídos. La formación de Fur y HMF se obtiene por deshidratación de xilosa y fructosa, respectivamente, catalizada por ácido. El tratamiento posterior de los compuestos carbonílicos produce alcanos por reacciones consecutivas de condensación aldólica, hidrogenación y

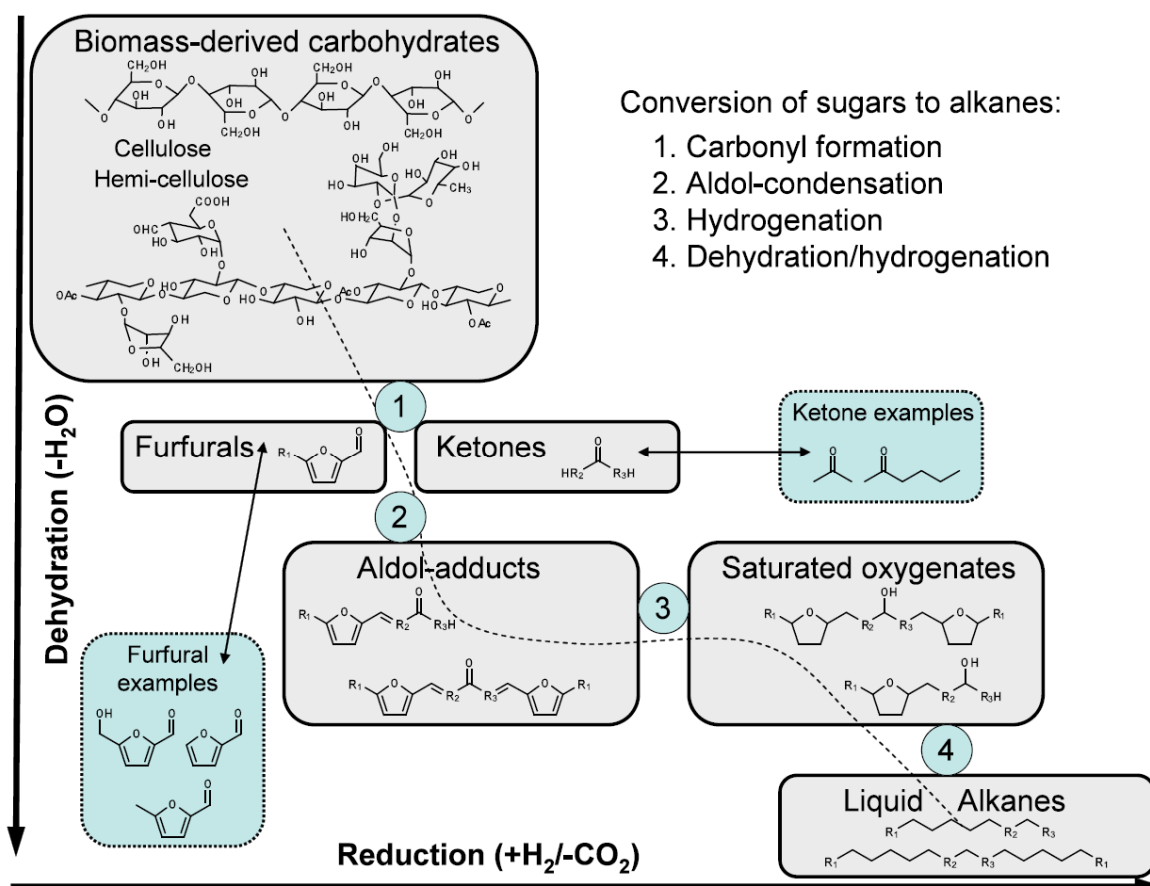


Figura II.4: Síntesis de alcanos líquidos a partir de azúcares [20].

deshidratación/hidrogenación. El rendimiento global de carbono para la conversión de fructosa en hidrocarburos de C7-C15 fue de 58-69 % para los sistemas de HMF-acetona, mientras que el rendimiento global de carbono de diversos furfurales a alcanos de C7-C15 fue de 79-94 %.

En secciones anteriores se detalló que partiendo de la celulosa y combinando etapas de hidrólisis ácida e hidrogenación por catálisis bifuncional, se obtienen altos rendimientos a carbohidratos hidrogenados como el sorbitol. Recientemente, el sorbitol ha sido seleccionado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos como una de las 10 moléculas de carbohidratos derivados de biomasa más propicias para ser utilizadas en la producción de combustibles y/o productos químicos [21]. En concordancia con esto, la segunda estrategia [22] comienza con la remoción de oxígeno del sorbitol o de una mezcla de glucosa-sorbitol sobre catalizadores de Pt-Re/C, Figura II.5. Esta conversión primaria de los carbohidratos produce una mezcla hidrófoba de compuestos monofuncionales tales como cetonas, alcoholes secundarios, ácidos carboxílicos y compuestos oxigenados heterocíclicos, todos ellos de entre cuatro y seis átomos de carbono (C4-C6). La conversión de sorbitol por reacciones de hidrodeoxigenación también ha sido ampliamente estudiada en estos últimos años sobre catalizadores de Pt/SiO₂-Al₂O₃ [23,24,25].

En la segunda etapa, a partir de la mezcla hidrófoba derivada de los carbohidratos, se pueden seguir diferentes alternativas para obtener combustibles líquidos para ser destinados al sector del transporte. En primer lugar, si la mezcla hidrófoba es previamente enriquecida en alcoholes por hidrogenación de las cetonas, se puede convertir en compuestos aromáticos (componentes de la gasolina) a presión atmosférica sobre HZSM-5 [26]. Por otro lado, cada tipo de molécula plataforma en la mezcla orgánica se puede convertir, a través de diferentes reacciones de

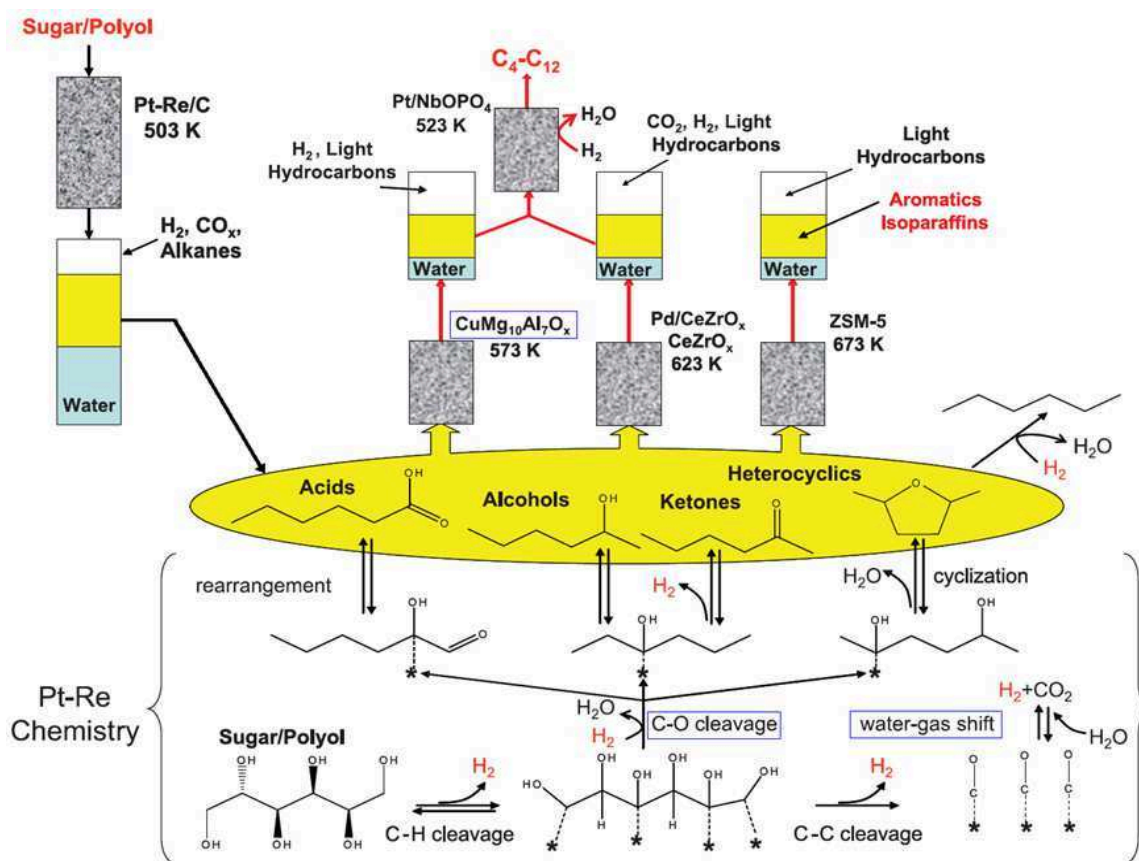


Figura II.5: Conversión primaria de carbohidratos a alcanos y compuestos monofuncionales [Modificada de ref. 22].

acoplamiento C-C, en especies de mayor peso molecular, oxigenadas o no, que luego pueden continuar su transformación a hidrocarburos [22,27], Figura II.6:

- Cetonización:** en la que dos ácidos carboxílicos reaccionan para formar una cetona lineal ($2n - 1$ átomos de C), una molécula de CO_2 y agua. Esta reacción es normalmente catalizada por óxidos inorgánicos tales como CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CeZrO_x ; a temperaturas moderadas (573-773 K) y presión atmosférica [15,28,29]. Una ventaja de este tipo de reacción es que durante la transformación se produce una reducción simultánea del contenido de oxígeno del ácido (H_2O y CO_2) y sin uso de hidrógeno externo. Esta

reacción adquiere especial importancia cuando la mezcla orgánica es rica en ácidos carboxílicos, que es el caso cuando el carbohidrato de partida es la glucosa.

- **Condensación aldólica/deshidratación/hidrogenación:** en la que dos cetonas o alcoholes reaccionan para formar una cetona ramificada más pesada ($2n$ átomos de C), como principal producto. Las cetonas o alcoholes pueden someterse a esta secuencia de reacciones sobre catalizadores bifuncionales como CuMgO_x , $\text{CuMg}_{10}\text{Ce}_2\text{O}_x$, $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$, Pd/ZrO_2 , Pd/CeZrO_x [30,31,32] (donde el óxido interviene en la condensación aldólica y el metal hidrogena el aducto de aldol insaturado) para producir compuestos de mayor número de átomos de carbono con bajo nivel de ramificación, como los necesarios para aplicaciones *jet-fuel* y diesel.
- **Oligomerización de alquenos:** en la que dos o más moléculas se agregan para formar una estructura más compleja formada por subunidades independientes. La oligomerización de α -alquenos pequeños, se ha estudiado en la literatura, utilizando catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos [33, 34, 35]. Los alquenos terminales más grandes muestran ser menos reactivos que los α -alquenos de cadena corta sobre catalizadores sólidos ácidos. Recientemente, se ha estudiado la oligomerización de alquenos no terminales de C9 sobre Amberlyst-70 obteniéndose altos rendimientos a C18-C27 [36]. Previo a la etapa de oligomerización, se produce la deshidratación sobre Amberlyst-70 de la cetona de C9 (5-nonanona) a los correspondientes alquenos. La 5-nonanona se obtiene a partir de la conversión de γ -

Valerolactona, un producto de la conversión de carbohidratos derivados de la biomasa [29].

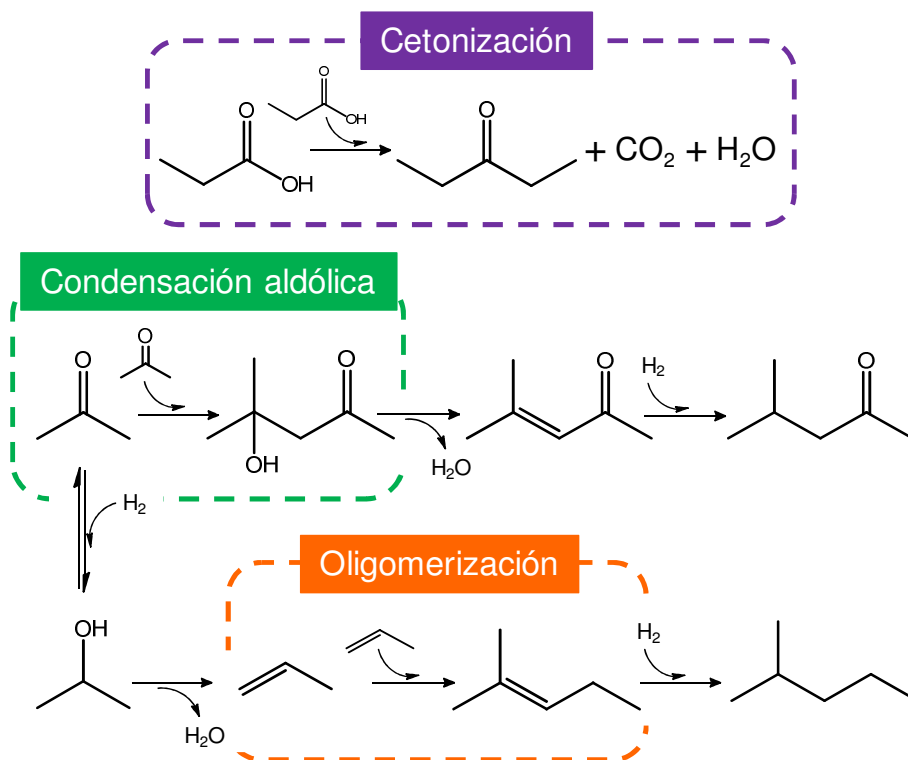


Figura II.6: Reacciones de acoplamiento C-C.

Una de las ventajas de la segunda estrategia, es que se producen cetonas directamente derivadas de la biomasa, que pueden reaccionar con el HMF por acoplamiento C-C, reemplazando a la acetona de la primera estrategia. Además, ni siquiera se requiere de la producción previa de HMF ya que en este proceso se forman otras cetonas que pueden formar nuevos enlaces C-C por auto condensación aldólica. Por otro lado, hay otros dos aspectos significativos para ser considerados:

- Durante la etapa inicial de la segunda estrategia, una fracción del azúcar o poliol alimentado se reforma sobre Pt-Re/C para suministrar el hidrógeno

requerido para desoxigenar parcialmente el resto de la alimentación y obtener los compuestos monofuncionales. Es decir, gran parte del hidrógeno utilizado para la remoción del oxígeno es aportado *in-situ* mediante la reacción de *Water-Gas Shift*. Esto es afín a lo planteado previamente en cuanto a la viabilidad económica del proceso de conversión de biomasa: la necesidad de un uso mínimo de hidrógeno provisto por una fuente externa.

- El producto líquido obtenido en la primera etapa, es una mezcla definida de “moléculas plataforma” que pueden reaccionar directamente por acoplamiento C-C, seguido por hidrodeoxigenación para formar hidrocarburos aptos para ser usados como combustibles. A diferencia del *bio-oil* que es obtenido al convertir la biomasa por pirólisis a temperaturas superiores a 770 K. El *bio-oil* de pirólisis es una mezcla de más de 300 compuestos altamente oxigenados y puede contener hasta 50 % en peso de H₂O.

II.4. Selección de la molécula plataforma de estudio y estado del arte según se desprende de la bibliografía consultada

Para desarrollar los objetivos de esta Tesis, planteados en el Capítulo I, se selecciono como molécula plataforma de estudio el alcohol 2-hexanol (C6OL), representativa de la mezcla hidrófoba de compuestos monofuncionales obtenida en la estrategia de ref. [22], que se muestra en la Figura II.5. Partiendo de C6OL por medio de una deshidrogenación catalizada por sitios metálicos se obtiene la cetona de C6,

2-hexanona (C6K). Luego por reacciones tándem de condensación aldólica/deshidratación/hidrogenación, en presencia de un catalizador sólido bifuncional metal-base o metal-ácido, se pueden obtener combustibles líquidos como alcoholes, cetonas e hidrocarburos de mayor peso molecular (C9-C18+).

En la literatura, las reacciones de condensación aldólica han sido ampliamente estudiadas, principalmente aquellas en las que se utilizan catalizadores básicos [37 , 38], mientras que aquellas que combinan etapas de condensación aldólica/deshidratación/hidrogenación han sido estudiadas sobre catalizadores bifuncionales metal-base [30,39,40].

En las transformaciones combinadas de deshidrogenación/condensación aldólica/deshidratación/hidrogenación, el reactivo (alcohol o cetona) suele alimentarse mezclado con hidrógeno molecular. En el caso de que el reactivo de partida sea un alcohol, estas reacciones comienzan por una etapa previa de deshidrogenación sobre el sitio metálico mediante la cual se obtiene una cetona. La cetona reactivo o formada a partir del alcohol sufre condensación aldólica sobre el sitio básico, donde se produce la duplicación de la cadena carbonada. El compuesto aldólico obtenido (una hidroxicetona) es rápidamente deshidratado originando una cetona α,β -insaturada que finalmente es hidrogenada en su doble enlace C-C sobre el sitio metálico dando una cetona saturada del doble de átomos de carbono que la original. Una sobre-hidrogenación, reducirá también el enlace carbonílico de esta cetona, dando un alcohol saturado. Luego por deshidratación/hidrogenación de los alcoholes obtenidos en la etapa anterior, se obtienen los correspondientes hidrocarburos. En el proceso a utilizar, todas las etapas de reacción secuenciales involucradas deshidrogenación/condensación aldólica/deshidratación/hidrogenación, deben llevarse a cabo en un único reactor y sobre un único catalizador bifuncional capaz de

promover todas ellas. Este proceso se esquematiza en la Figura II.7, para el caso de la conversión de 2-propanol en metil isobutil cetona (MIBK) y metil isobutil carbinol (MIBC), sobre un catalizador bifuncional $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ donde también se incluyen deshidrataciones indeseables del reactivo a olefinas [30].

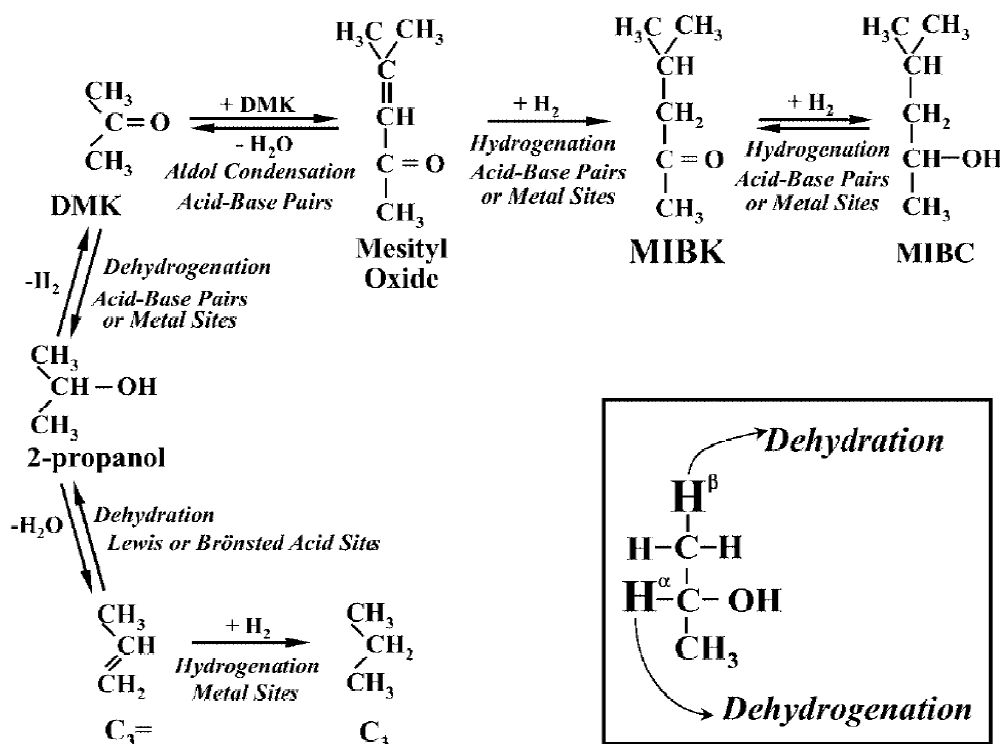


Figura II.7: Etapas de reacción involucradas en la síntesis de MIBK a partir de 2-propanol sobre catalizadores bifuncionales metal-base [30]

Dumesic *et al.* han demostrado [22] utilizando los catalizadores bifuncionales metal-base del tipo $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ previamente desarrollados por Di Cosimo *et al.* [30,39,40], que éstos son aptos para la conversión por condensación aldólica de cetonas y alcoholes derivados de azúcares. La distribución de productos obtenida para la conversión de la mezcla hidrófoba de ref. [22] sobre $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$, se muestra en la Figura II.8. Antes de someter la mezcla a la conversión por condensación aldólica, la misma se trató con NaOH para hidrolizar los ésteres y neutralizar los

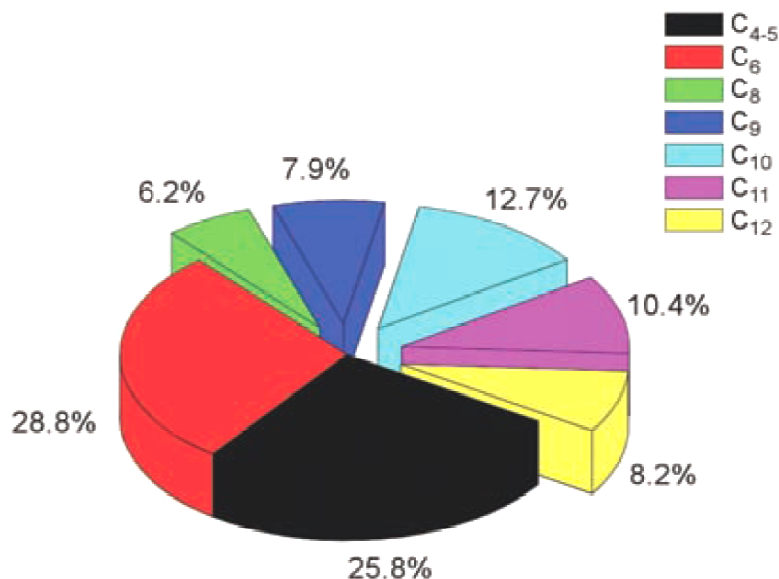


Figura II.8: Distribución de productos obtenidos por condensación aldólica de cetonas y alcoholes derivados de carbohidratos sobre $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$, con co-alimentación de H_2 a 573 K y 5 bar, [Modificada de ref. 22].

ácidos orgánicos que en pequeñas cantidades producen la desactivación del catalizador básico $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$. La distribución de productos que se obtuvo se puede dividir entre compuestos livianos y de condensación. Las especies livianas que contienen entre cuatro y seis átomos de carbono y uno o ningún átomo de oxígeno (alcoholes de C₄, alcoholes y cetonas de C₅-C₆, tetrahidrofuranos, tetrahidropiranos, pentano y hexano) constituyen el 55 % de los productos. Los autores asocian el alto rendimiento a productos livianos con la baja velocidad de la auto-condensación aldólica de tres cetonas, debida a efectos estéricos y electrónicos. El resto (45 %), corresponde a productos de condensación que contienen entre 8 y 12 átomos de carbono y uno o ningún átomo de oxígeno. Estos compuestos de C₈-C₁₂ contienen principalmente una sola ramificación de carbono y son adecuados para la conversión a componentes del diesel. El contenido de oxígeno de los productos de condensación producidos en el proceso antes mencionado, es inferior comparado con los productos

obtenidos para conversión de acetona con furfural e HMF. Esto reduce la escala del proceso posterior de deshidratación/hidrogenación para obtener los correspondientes hidrocarburos.

Como ha sido explicado en la sección previa, se han estudiado diferentes estrategias para obtener combustibles líquidos, partiendo de moléculas plataforma de C4-C6 y mezclas definidas de estas [4,27,41], todas ellas representativas de la mezcla de compuestos monofuncionales hidrófobos obtenidos por conversión de carbohidratos derivados de biomasa. Estas investigaciones, partiendo de un número acotado de moléculas plataforma, permiten entender la química del proceso, desarrollar las mejores formulaciones catalíticas y buscar las condiciones apropiadas de atmósfera, presión, temperatura, etc. para posteriormente realizar el escalado sobre la mezcla hidrófoba original. Por ejemplo, partiendo de C6K, el primer producto de la reacción que se propone estudiar, y utilizando formulaciones catalíticas metal-ácidas y metal-básicas, se obtienen resultados interesantes en cuanto a selectividades a C12 [27,42,43]. Algunos de estos resultados se muestran en Tabla II.2. Estas estrategias necesitan altas presiones como requerimiento termodinámico

Tabla II. 2: Resultados bibliográficos para conversión de C6K [27,42,43].

Reactivos	Catalizador	Temperatura (K)	Atm.	X _{C6K} (%)	WHSV _{C6K} (h ⁻¹)	Selectividad (%)		
						C12	C18	Otros
C6K	0,25 wt.% Pd/CeZrO _x	623	H ₂	58	1,9	83	5	12
C6K	1,45 wt.% Pd/CeZrO _x	623	H ₂	85	1,9	57	2	41
C6K	CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	573	H ₂	86	1,0	91	9	-
C6K + 10 mol % C6OL	CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	573	H ₂	90	1,0	89	11	-

para la conversión de la cetona en estudio. Además, deben desarrollarse en una atmósfera rica en hidrógeno de modo de permitir que las reacciones de hidrogenación necesarias para obtener los correspondientes alcoholes e hidrocarburos se lleven a cabo.

II.5. Valorización de 2-hexanol. Desafíos de la Tesis

Existen pocos estudios previos sobre la valorización de C6OL [27] hacia combustibles líquidos que puedan ser usados como referencia. La escasa bibliografía informa sobre los posibles caminos de reacción que puede seguir la 2-hexanona [27,42,43], que es el primer producto obtenido en la etapa de deshidrogenación del C6OL, cuando se emplean catalizadores sólidos en fase gaseosa y temperaturas moderadas (573 - 623 K).

Como se mencionara previamente, cuando la molécula de partida es una cetona, las limitaciones termodinámicas hacen que se requieran presiones superiores a la atmosférica y un ambiente de reacción rico en H₂ para obtener por condensación aldólica el producto saturado. Contrariamente, al trabajar con 2-hexanol como molécula de partida se puede trabajar en atmósfera inerte (N₂) aprovechando las propiedades del 2-hexanol como donante de hidrógeno y de esta manera hacer posible la reacción sin tener que suministrar hidrógeno desde la fase gas. Además la reacción se puede plantear a presión atmosférica porque ésta ocurre con aumento del número de moles. Esto último constituye una mejora tecnológica sustancial, en cuanto a operación y economía del proceso, a lo ya conocido en el área.

Tampoco se dispone de información respecto al efecto de las diferentes variables de operación (temperatura, tiempo de contacto del reactivo, presión parcial del reactivo, etc.) sobre el desempeño catalítico del sistema cuando se opera a partir de C6OL.

De este modo, dentro de los objetivos específicos de esta Tesis está el estudio de los temas antes mencionados, no tratados en la literatura, que permiten el desarrollo de catalizadores activos y selectivos para la conversión de C6OL hacia combustibles líquidos de entre 9 y más de 18 carbonos.

En los siguientes capítulos de esta Tesis se realizará un análisis detallado de los caminos de reacción involucrados y de las variables operativas que determinan los mismos. De forma preliminar y a modo de presentación de la complejidad del sistema reaccionante en estudio, se presentan en la Figura II.9, en forma esquemática, la secuencia de reacciones involucradas:

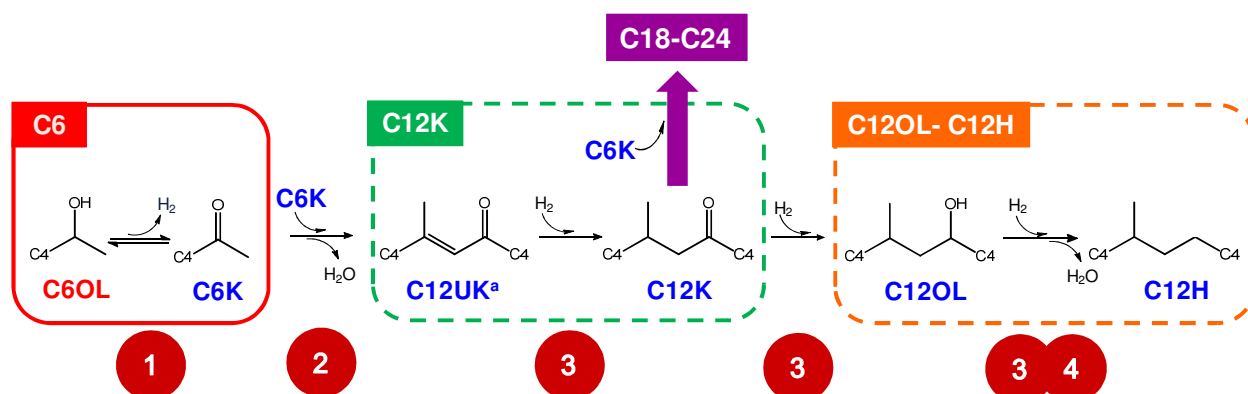


Figura II.9: Posibles etapas de reacción involucradas en la conversión de C6OL a combustibles líquidos. **CnOL** (alcoholes), **CnK** (cetonas), **CnH** (hidrocarburos), **CnUK** (cetonas α,β -insaturada), siendo n el número de átomos de carbono entre 6 y 24.

- **Etapas 1:** Deshidrogenación del alcohol (C6OL) a la correspondiente cetona (C6K).

- **Etapas 2:** Auto-condensación aldólica de la C6K formada para dar una cetona α,β -insaturada (C12UK) del doble de átomos de carbono que la inicial.

- **Etapas 3:** Hidrogenación selectiva del enlace C=C de la C12UK para dar la cetona saturada C12K. Las hidrogenaciones de enlace C=C y C=O pueden continuar para formar el correspondiente alcohol C12OL y en conjunto con la *Etapas 4* obtener el hidrocarburo C12H.

- **Etapas 4:** Deshidratación de C12OL.

En base al análisis bibliográfico presentado y a investigaciones previas llevadas a cabo en el grupo de trabajo [30,39,44,45,46,47], a continuación se profundiza en el análisis de la secuencia de reacciones y las propiedades fisicoquímicas requeridas en las formulaciones catalíticas para alcanzar los desafíos propuestos para esta Tesis.

La reacción de deshidrogenación de C6OL puede llevarse a cabo mediante el empleo de catalizadores metálicos soportados ó catalizadores de metales fuertemente básicos. En presencia de catalizadores ácidos o metal-ácidos el C6OL puede ser deshidratado al hidrocarburo insaturado de C6 (C6UH), y posteriormente hidrogenado en presencia de sitios metálicos dando como producto hexano (C6H).

La reacción de auto-condensación aldólica de la cetona formada en la etapa 1, C6K, para dar C12UK es típicamente catalizada por bases, pero también puede proceder mediante catálisis ácida. Cuando la reacción se desarrolla en presencia de catalizadores básicos se forma primero el producto de auto-condensación aldólica, la diacetona alcohol, la cual en fase gas y altas temperaturas se deshidrata muy rápidamente a C12UK. A partir de C12UK y en presencia de una tercera molécula de C6K, la reacción de condensación aldólica puede proseguir en presencia de catalizadores básicos para obtener moléculas de mayor número de átomos de carbono (C18-C24).

La hidrogenación selectiva del enlace C=C, con respecto al enlace C=O, en C12UK puede llevarse a cabo mediante el uso de catalizadores metálicos soportados ó catalizadores óxidos de metales fuertemente básicos, al igual que la hidrogenación consecutiva del enlace C=O de la C12K para generar el correspondiente alcohol saturado (C12OL).

Luego por deshidratación del alcohol (C12OL) obtenido en la etapa anterior, se obtiene el correspondientes hidrocarburo insaturado (C12UH). La reacción puede continuar con la hidrogenación del C=C, para dar el hidrocarburo saturado (C12H).

Entonces, el camino que seguirá la reacción dependerá de las propiedades físico-químicas del catalizador utilizado. Poder obtener un catalizador que sea capaz de romper los enlaces C-O de los alcoholes de C12-C18+ para obtener el correspondiente hidrocarburo por reacciones de deshidratación, pero sin producir la deshidratación del reactivo (C6OL a C6H), es uno de los desafíos que se planteó en esta Tesis. Un catalizador que sea capaz de promover los caminos de reacción presentados en la Figura II.9, debería presentar en su formulación un íntimo contacto entre la función metálica, responsable de catalizar las etapas de deshidrogenación e

hidrogenación, y la función ácido-básica, que promueve las etapas de condensación aldólica y deshidratación. La síntesis de un material de estas características es otro de los objetivos de esta Tesis.

En la presente Tesis se presenta el estudio de la secuencia de reacciones de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación, que llevan a la obtención de oxigenados o hidrocarburos de C₉-C₁₈+. Se hizo hincapié en dilucidar la naturaleza del sitio activo en cada etapa, teniendo en cuenta que este conjunto de reacciones tándem se lleva a cabo en un único reactor y sobre un único catalizador capaz de promover todas ellas. Para ello, se estudió por separado el efecto de la función ácida, básica o metálica sobre el desempeño catalítico y sobre la distribución de productos. Para ello, se emplearon catalizadores del tipo CuMg₁₀Al₇O_x (catalizador bifuncional metal-básico) similares a los previamente desarrollados y ensayados en nuestros laboratorios en la transformación de alcoholes y polioles a productos de alto valor agregado, involucrando algunas o todas las etapas de la secuencia de reacciones mencionada. Dumesic *et al.* [22], basándose en los resultados previos de Di Cosimo *et al.* [30,39,40,46], extendió la aplicación de estos catalizadores a la obtención de compuestos de C₈-C₁₂ por condensación aldólica de cetonas y alcoholes (C₄-C₆) derivados de carbohidratos (Sección II.4).

Se seleccionaron catalizadores que contienen cobre en la formulación debido a sus conocidas propiedades catalíticas en la conversión de alcoholes a compuestos carbonílicos tales como aldehídos y cetonas a baja temperatura y por su habilidad para remover átomos de hidrógeno de moléculas de alcoholes sin romper significativamente los enlaces C-C y C-O del alcohol, como en cambio lo hacen metales como Pd y Pt [30,39,44,45,46]. Como se aclaró previamente, la ruptura del enlace C-O del alcohol es indeseable en la etapa inicial (C₆OL a C₆H), pero anhelada

en las etapas posteriores (C12OL a C12H ó C18OL a C18H), luego de haberse producido la extensión de la cadena carbonada por condensación aldólica. Otras de las razones por las cuales se escoge el Cu es su menor costo con respecto a los metales nobles.

La función ácido-básica necesaria principalmente en la etapa de condensación aldólica está ligada al mayor o menor aporte que puedan realizar los cationes (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{4+}) presentes en los óxidos simples o mixtos [30,44,48,49]:

- El catión Al^{3+} genera sitios ácidos Lewis de mediana fuerza y también sitios ácidos débiles.
- El catión Ce^{4+} genera sitios ácidos y básicos de fuerza media.
- El catión Mg^{2+} genera sitios fuertemente básicos, sitios de fuerza media y débil.

Como fue explicado anteriormente, para evitar la reacción de deshidratación inicial de C6OL a C6H, se debe utilizar un catalizador con bajo contenido de sitios ácidos. La fuerza ácido-básica de los catalizadores puede controlarse mediante la relación M_I/M_{II} , donde M_I y M_{II} son cationes ácidos de Lewis (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{4+}) [50,51].

En base a lo expuesto en los Capítulos I y II, se listan a continuación algunos de los aspectos más relevantes investigados y discutidos en la Tesis:

- i. Se investigó la síntesis de combustibles líquidos destinados al transporte, mediante la transformación de 2-hexanol como modelo de “molécula plataforma” derivada de azúcares y polioles, de acuerdo con la estrategia discutida previamente [22].

- ii. Se implementó un proceso catalítico que es capaz de trabajar en un reactor de flujo continuo, a presión atmosférica, temperatura de reacción moderada (573 K) y sin el uso de solventes. El mismo involucra reacciones consecutivas de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación, sobre diferentes catalizadores mono y bifuncionales conteniendo diferentes cargas metálicas y propiedades ácido-básicas. Los productos principales obtenidos son cetonas, alcoholes e hidrocarburos de entre 9 y 24 átomos de carbonos (C9-C24), poco ramificados y aptos para ser utilizados como combustibles líquidos tipo *jet fuels* (C9-C18+).

- iii. Se prepararon, caracterizaron y ensayaron diferentes catalizadores que permitieron establecer la naturaleza bifuncional del proceso catalítico, así como el rol desempeñado por cada sitio activo en las diferentes etapas de reacción. Se determinó la etapa limitante de la velocidad del proceso bifuncional y el sitio catalítico involucrado en la misma. Los catalizadores utilizados incluyeron óxidos simples (MgO, CeO₂, Al₂O₃), óxido mixto (MgO-CeO₂) y óxidos mixtos binarios (Cu-Mg, Cu-Ce, Cu-Al, Cu-Si) y ternarios (Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Ce) que contienen cobre. Los catalizadores MgO, Al₂O₃ y Cu-Si se emplearon para individualizar los sitios catalíticos con propiedades básicas, ácidas y metálicas, respectivamente. Mientras que, los catalizadores Cu-Mg y Cu-Al fueron utilizados para representar típicamente el comportamiento de catalizadores bifuncionales metal-base y metal-ácido, respectivamente. La caracterización fisicoquímica de estos materiales se realizó por diversas técnicas tendientes a determinar la superficie específica (por el método de BET), la reducibilidad y dispersión de las especies metálicas (TPR y

descomposición de N_2O), las propiedades ácido-básicas (TPD de CO_2 y TPD de NH_3), las fases cristalinas presentes en los óxidos (DRX), entre otras.

- iv. Se dilucidaron los diferentes caminos de reacción que conducen a la formación de compuestos oxigenados (cetonas y alcoholes) e hidrocarburos de C₉-C₂₄ y a otros productos de menor relevancia. También se examinó el efecto de co-alimentar H_2 al reactor sobre la actividad del catalizador, la distribución de productos y el contenido de oxígeno presente en la mezcla de productos. A este efecto, se realizaron diferentes experiencias catalíticas utilizando óxidos mixtos Cu-Mg-Al, en las cuales se varió el tiempo de contacto y la atmósfera de reacción (N_2 e H_2). Además se ensayó una serie de catalizadores Cu-Mg-Al con diferente abundancia relativa de sitios metálicos y ácido-básicos, propiedades obtenidas a partir de modificar la relación molar de los iones metálicos (Cu^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}) en la formulación del óxido mixto Cu-Mg-Al.
- v. Se estudió el fenómeno de desactivación que presentaron los catalizadores Cu-Mg-Al en las diferentes atmósferas de reacción (N_2 e H_2) y se postularon las especies involucradas en el decaimiento de la actividad del catalizador.
- vi. Finalmente, se enunciaron las conclusiones obtenidas y se plantearon las tareas futuras que surgieron a partir de la investigación desarrollada en la Tesis. La concreción de las mismas permitirá ampliar el conocimiento sobre el proceso catalítico bifuncional investigado.

II.6. Bibliografía

- [1] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Jr Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, 311 (2006) 484.
- [2] E.I. Gürbüz, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Y. Roman-Leshkov, Chapter 8. *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. Elsevier. K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker (Eds), (2013) 557, ISBN: 9780444563309.
- [3] E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, Chapter 10. *Catalysis for the Conversion of Biomass and Its Derivatives*. Edition Open Access, M. Behrens, A.K. Datye (Eds), (2013) 293, ISBN: 9783844242829
- [4] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 12 (2010) 1493.
- [5] S. Van de Vyver, J. Geboers, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *ChemCatChem*, 3 (2011) 82.
- [6] A. Fukuoka, P. Dhepe, WO 2007/100052, (2007).
- [7] A. Fukuoka, P. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 5161.
- [8] H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P.L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chem.*, 13 (2011) 326.
- [9] V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiac, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Top. Catal.*, 53 (2010) 1254.
- [10] V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiac, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Green Chem.*, 11 (2009) 2052
- [11] C. Luo, S. Wang, H.C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7636.

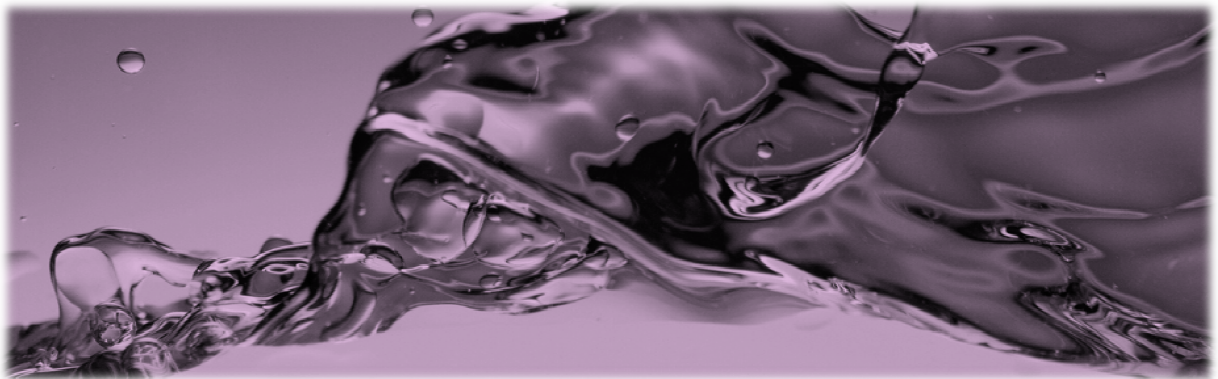
-
- [12] W. Deng, M. Liu, X. Tan, Q. Zhang, *J. Catal.*, 271 (2010) 22.
- [13] W. Deng, X. Tan, W. Fang, Q. Zhang, Y. Wang, *Catal. Lett.*, 133 (2009) 167.
- [14] J.C. Serrano-Ruiz, J.M. Campelo, R. Luque, A.A. Romero, Chapter 15. *Green Chemistry for Environmental Remediation*. John Wiley & Sons. R. Wiley Sanghi, V. Singh (Eds), (2012) 451, ISBN: 9781118287729.
- [15] J.C. Serrano-Ruiz, A. Pineda, A.M. Balu, R. Luque, J.M. Campelo, A.A. Romero, J.M. Ramos-Fernández, *Catalysis Today*, 195 (2012) 162.
- [16] J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 9 (2007) 342.
- [17] Y. Roman-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Science*, 312 (2006) 1933.
- [18] J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Catalysis Today*, 123 (2007) 59.
- [19] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, *Science*, 308 (2005) 1446.
- [20] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, J.A. Dumesic, *ChemSusChem*, 1 (2008) 417
- [21] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.*, 12 (2010) 539.
- [22] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Science*, 322 (2008) 417.
- [23] N. Li, G.W. Huber, *J. Catal.*, 270 (2010) 48.
- [24] L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, *Catal. Today*, 189 (2012) 117.
- [25] L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, E. Guillon, D. Duprez, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 68 (2013) 841.
- [26] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, *Ind Eng Chem Res*, 43 (2004) 2610.
- [27] R.M. West, E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Catal. Today*, 147 (2009) 115.

- [28] C.A. Gaertner, J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 266 (2009) 71.
- [29] J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, R.M. West, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Environmental* 100 (2010) 184.
- [30] J.I. Di Cosimo, G. Torres, C.R. Apesteguia, *J. Catal.*, 208 (2002) 114.
- [31] E.I. Gürbüz, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 12 (2010) 223.
- [32] E.L. Kunkes, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 266 (2009) 236.
- [33] A. Klerk, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 3887
- [34] M. Marchionna, M. Di Girolamo, R. Patrini, *Catal. Today*, 65 (2001) 397.
- [35] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic, *Science*, 327 (2010) 1110.
- [36] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 12 (2010) 992.
- [37] G.S. Salvapati, K.V. Ramanamurty, M. Janardanarao, *J. Molec. Catal.*, 54 (1990) 9.
- [38] S. Lippert, W. Bauman, K. Thomke, *J. Molec. Catal.*, 69 (1991) 199.
- [39] G. Torres, C.R. Apesteguia, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal., A* 317 (2007) 161.
- [40] G. Torres, *Síntesis de metil isobutil cetona en una única etapa a partir de 2-propanol*, Tesis doctoral, UNL, Agosto de 2007.
- [41] J.Q. Bond, D.M. Alonso, J.A. Dumesic. Chapter 5. *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. John Wiley & Sons. E. Wyman (Ed), (2013) 566, ISBN: 9780470972021.
- [42] E.L. Kunkes, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 266 (2009) 236.
- [43] E.I. Gürbüz, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Environmental*, 94 (2010) 134.

-
- [44] V.K. Díez, P.A. Torresi, P.J. Luggren, C.A. Ferretti, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today*, 213 (2013) 18.
- [45] P.A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A*, 458 (2013) 119.
- [46] P.A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren, J.I. Di Cosimo, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014), 3203.
- [47] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.*, 178 (1998) 499.
- [48] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 222 (2004) 87.
- [49] C.A. Ferretti, A. Soldano, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Chem. Eng. J.*, 161 (2010) 346.
- [50] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.J.L. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.*, 190 (2000) 261.
- [51] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *J. Catal.* 215 (2003) 220.

CAPÍTULO III

Experimental



CAPÍTULO III: Experimental

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados.....	6
III.1.1. Gases.....	6
III.1.2. Solventes	6
III.1.3. Precursores metálicos	6
III.1.4. Reactivos empleados en reacción	7
III.1.5. Otros reactivos	7
III.1.6. Soportes y catalizadores comerciales.....	7
III.2. Preparación de catalizadores	8
III.2.1. Método de precipitación y coprecipitación	8
III.2.1.1.Descripción del equipo empleado en la preparación de catalizadores por el método de precipitación	11
III.2.1.2.Descripción de la metodología empleada en la preparación de los catalizadores	13
III.2.2. Método de quimisorción-hidrólisis.....	15
III.2.2.1.Descripción experimental del método de quimisorción-hidrólisis	16
III.2.3. Preparación de MgO de alta superficie específica.....	18
III.2.3.1.Descripción experimental de la preparación	18
III.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores.....	20
III.3.1. Descripción del equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores	21

III.3.2. Descripción experimental de la descomposición y estabilización de los precursores catalíticos	24
III.4. Caracterización de los catalizadores	24
III.4.1. Análisis de la composición química	25
III.4.1.1.Fundamentos de la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS)	26
III.4.1.2.Descripción experimental del método	28
III.4.2. Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores por adsorción física de N ₂	29
III.4.2.1.Fundamentos del método BET	29
III.4.2.2.Descripción experimental del método	33
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)	34
III.4.3.1.Fundamentos de la técnica de XRD	34
III.4.3.2.Condiciones experimentales del método de XRD	36
III.4.3.3.Identificación de especies cristalinas: Método de Fink.....	37
III.4.3.4.Cálculo del tamaño aparente del cristal	39
III.4.3.5.Cálculo del parámetro de red.....	40
III.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR)	41
III.4.4.1.Descripción experimental de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR)	42
III.4.4.2.Determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico.....	44
III.4.4.3.Fundamentos de la técnica.....	45
III.4.4.4.Descripción experimental del método	47

III.4.4.5.Cálculo de la dispersión de la fase de cobre metálica y del tamaño de partícula del cobre metálico	51
III.4.5. Desorción a temperatura programada (TPD).....	53
III.4.5.1.Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD de CO ₂): Determinación del número de sitios básicos superficiales	53
III.4.5.1.1.Descripción del equipo de TPD de CO ₂	54
III.4.5.1.2.Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	55
III.4.5.2.Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃): Determinación del número de sitios ácidos superficiales	59
III.4.5.2.1.Descripción del equipo de TPD de NH ₃	59
III.4.5.2.2.Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	60
III.5. Bibliografía	65

Índice de Tablas

Tabla III. 1: Catalizadores preparados por el método de precipitación.....	14
Tabla III. 2: Catalizador de cobre soportado sobre sílice preparado por el método de quimisorción-hidrólisis.	18
Tabla III. 3: Tratamientos térmicos de los óxidos simples MnOx.	19
Tabla III.4: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPR.	44
Tabla III.5: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de oxidación con N ₂ O.....	50
Tabla III.6: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de NH ₃	60

Índice de Figuras

Figura III.1 Equipo utilizado en la preparación de catalizadores por precipitación.	12
Figura III.2 Procedimiento empleado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de quimisorción-hidrólisis.	17
Figura III.3 Equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores catalíticos.	23
Figura III.4 Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.	36
Figura III.5 Equipo para la realización de TPR.	43
Figura III.6 Equipo empleado en la determinación de la dispersión de Cu ⁰	48
Figura III.7 Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO ₂	57
Figura III.8 Curva de calibrado del TPD de CO ₂	58
Figura III.9 Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH ₃	62

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados

III.1.1. Gases

- Hidrógeno, H₂, pureza 4,5, marca INDURA.
- Nitrógeno, N₂, pureza 4,5, marca INDURA.
- Aire, suministrado por un compresor mecánico.
- Helio, He, pureza 5,0, marca INDURA.
- Argón, Ar, pureza 5,0, marca INDURA.
- Oxido nitroso, N₂O, pureza 99,9 %, marca SCOTT.
- Mezcla H₂/Ar, concentración de H₂ (5,0 ± 0,1) % volumen, marca INDURA.
- Mezcla NH₃/He, concentración de NH₃ (1,01 ± 0,1) % vol., marca INDURA.

III.1.2. Solventes

- Acetona pro-análisis marca Cicarelli.
- Agua desionizada y destilada producida en un equipo purificador OSMOION - APEMA.
- Piridina pro-análisis marca Anedra.

III.1.3. Precursores metálicos

- Nitrato de magnesio hexahidratado, Mg(NO₃)₂.6H₂O, pureza 99,0 %, marca Merck.
- Nitrato de cobre trihidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O, pureza 98,0 %, marca Anedra.
- Nitrato de aluminio nonahidratado, Al(NO₃)₃.9H₂O, pureza 98,5 %, marca Merck.
- Nitrato de ceria hexahidratado, Ce(NO₃)₂.6H₂O, pro-análisis purísimo, marca Fluka.

III.1.4. Reactivos empleados en reacción

- 2-hexanol, C6OL, pureza $\geq 98,0$ %, marca ALDRICH.

III.1.5. Otros reactivos

- 2-hexanona, C6K, pureza $\geq 98,0$ %, marca ALDRICH.
- Acetona, C3K, pureza 99,8 %, marca Merck.
- 2-propanol, C3OL, pureza 99,5 %, marca Merck.
- Acido clorhídrico, HCl, solución acuosa al 36,5-38,0 % pro-análisis, marca Cicarelli.
- Acido sulfúrico, H₂SO₄, 95,0-98,0 % pro-análisis, marca Cicarelli.
- Carbonato de potasio, K₂CO₃, pro-análisis, marca Cicarelli.
- Hidróxido de amonio, NH₄OH, solución acuosa al 32,0 % pro-análisis, marca Cicarelli.
- Hidróxido de potasio, KOH, pureza 85,0 % pro-análisis, marca Cicarelli.
- Nitrato de cerio hexahidratado, pro-análisis, marca Aldrich.

III.1.6. Soportes y catalizadores comerciales

- Oxido de aluminio, γ - Al₂O₃ CK 300, 99.0 % (Sg = 230 m²/g), marca Cyanamid Ketjen.
- Oxido de magnesio, MgO, (0,2 % Na, 0,005 % Fe, Sg = 27 m²/g), marca Carlo Erba.
- Oxido de cerio, CeO₂ HSA5, (Sg=260 m²/g), marca Rodhia.
- Oxido de cobre, CuO, 98,0 %, marca Cicarelli.
- Sílice coloidal, SiO₂, Aerosil 380, pureza 99,8 % (Sg = 380 m²/g), marca Evonik Industries.

III.2. Preparación de catalizadores

Los aspectos más relevantes involucrados en la elección de la técnica de preparación de un catalizador son la simplicidad y reproducibilidad del método, y la homogeneidad, estabilidad y bajo costo del catalizador obtenido.

Los catalizadores sólidos estudiados en esta tesis fueron preparados por los métodos de quimisorción-hidrólisis, hidratación, precipitación y coprecipitación. En todos los casos los precursores preparados fueron descompuestos térmicamente para dar origen a los correspondientes catalizadores finales.

EL catalizador de cobre soportado sobre sílice se preparó por intercambio iónico empleando la técnica llamada “quimisorción-hidrólisis” (CH). El MgO de alta superficie fue preparado por hidratación de MgO comercial y posterior descomposición térmica de dicho precursor. Los catalizadores preparados por precipitación y coprecipitación fueron: el óxido mixto MgO-CeO₂ y los óxidos binarios (Cu-Mg, Cu-Ce, Cu-Al) y ternarios (Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Ce) que contienen cobre.

Los fundamentos teóricos de las técnicas empleadas para la síntesis de los catalizadores antes mencionados, como así también el equipamiento utilizado para tal fin se describen a continuación.

III.2.1. Método de precipitación y coprecipitación

La precipitación (P) es la operación por la cual es posible obtener un sólido homogéneo a partir de una solución acuosa. Particularmente, el método de coprecipitación (C), muy frecuentemente empleado en la preparación de catalizadores

másicos del tipo de los óxidos mixtos, consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos que se encuentran en solución acuosa.

Durante el desarrollo de esta técnica experimental se pone en contacto una solución acuosa de sales de los cationes metálicos a coprecipitar con una solución acuosa del reactivo precipitante ($K_2CO_3 + KOH$) a un determinado pH. Así, se obtiene un precipitado (hidroxicarbonato básico) que contiene todos los cationes metálicos en la misma estructura. Este método se puede utilizar para preparar un precipitado cristalino o policristalino en el que los cationes metálicos se encuentran distribuidos homogéneamente en la estructura. Esto aumenta la probabilidad de obtener un catalizador en el que los cationes metálicos estén en íntimo contacto, lo cual resulta importante en reacciones que requieren catálisis bifuncional, como es el caso de esta Tesis.

El proceso para obtener estos precipitados comprende dos etapas: nucleación y crecimiento cristalino. La nucleación consiste en la aparición del germen sólido de los cristales en el licor madre, el que puede ser homogéneo o heterogéneo. En la nucleación homogénea los gérmenes son formados a partir de una solución pura y por interacción entre iones o moléculas que inician una cristalización irreversible, formando aglomerados bajo condiciones de supersaturación.

Las variables más importantes que afectan la homogeneidad del precipitado son: pH, temperatura, agitación, orden de agregado de reactivos, sobresaturación relativa, etc. Es importante en este método de preparación tener una agitación vigorosa para alcanzar una buena homogeneización del medio, de lo contrario se pueden obtener partículas de sólido de diferente composición. La elección del pH óptimo de precipitación también juega un rol importante ya que cada catión metálico, requiere un valor diferente de pH para que la precipitación sea cuantitativa, razón por

la cual se hace necesario adoptar un valor de pH óptimo que permita lograr un precipitado lo más homogéneo posible.

La sobresaturación relativa, es una variable importante a tener en cuenta, y se define como:

$$\frac{Q-S}{S} \quad (\text{Ec. III.1})$$

donde: Q es la concentración real;

S es la solubilidad.

En efecto, la sobresaturación determina las características cristalinas del precursor a obtener [1] ya que, una baja sobresaturación ($Q - S$), implica la formación de partículas cristalinas grandes (precursores cristalinos), mientras que una alta sobresaturación ($Q - S$), conlleva a la formación de partículas chicas y desordenadas (precursores amorfos).

El orden de agregado de los reactivos, es otra variable sumamente importante a considerar ya que el mismo determina la homogeneidad o heterogeneidad del precipitado a obtener. Si se realiza el agregado de la solución que contiene los cationes metálicos sobre la solución precipitante puede ocurrir una precipitación simultánea de los mismos, aumentando la probabilidad de obtener un precipitado homogéneo. Por otro lado, el agregado de la solución precipitante sobre la solución que contiene los cationes metálicos puede producir una precipitación fraccionada de los mismos, incrementando la probabilidad de obtener un precipitado heterogéneo [2].

Una vez que el precipitado se ha formado, se procede a las etapas de decantación, filtración y lavado. El lavado del precipitado tiene como propósito:

- i. Reemplazar el licor madre en los poros y espacios interpartícula con agua pura, de modo de eliminar solutos iónicos o moleculares indeseables.
- ii. Desorber por dilución ciertos iones o moléculas que se encuentran adsorbidos sobre la superficie del sólido o mezclados con él.
- iii. Intercambiar ciertos iones indeseables por otros iones que son fácilmente descompuestos por calcinación.

III.2.1.1. Descripción del equipo empleado en la preparación de catalizadores por el método de precipitación

Los precursores de los óxidos simples o mixtos obtenidos por el método de precipitación fueron preparados empleando el equipo que se muestra en la Figura III.1. El mismo está compuesto por un reactor de vidrio (1) en el que se lleva a cabo la precipitación de forma semicontinua. Dicho reactor se encuentra inmerso en un baño termostático (2) que permite al sistema mantener la temperatura constante a 338 K.

El ingreso de las soluciones reaccionantes se realiza por medio de la tapa del reactor. La solución precipitante ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) se introduce al reactor a través de una jeringa impulsada por medio de una bomba dosificadora (3) la cual permite regular el caudal de alimentación. Este equipo cuenta además con un sistema de agitación mecánica accionado por un motor con regulador de velocidad (4); un termopéachímetro digital (5) con sonda de temperatura y electrodo sensor de pH (6); un controlador de pH (7) con relé incorporado que permite fijar como consigna el valor

del pH de operación y una válvula solenoide (8) que se encuentra conectada al controlador de pH y a la ampolla de alimentación de reactivo (9).

En función del valor del pH registrado, la alimentación de la solución de las sales de los cationes metálicos al reactor es regulada por medio de la válvula

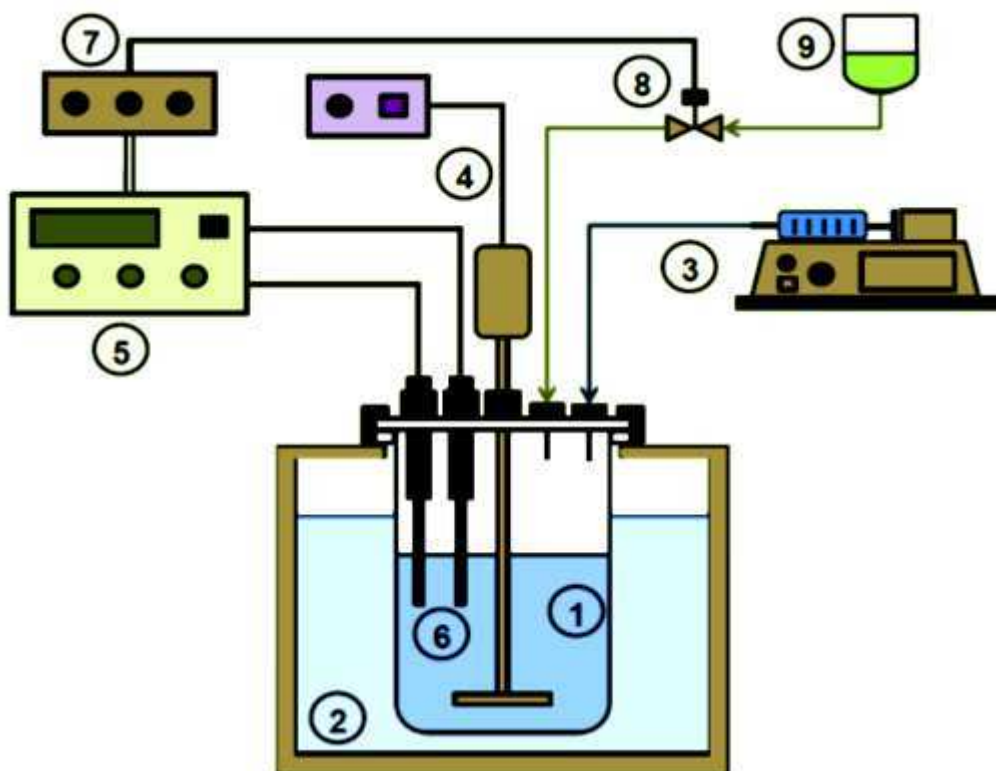


Figura III.1 Equipo utilizado en la preparación de catalizadores por precipitación.

Partes del equipo:

1. Reactor de vidrio con tapa de teflón
2. Baño termostático (Dalvo)
3. Bomba dosificadora (Sage Instruments, modelo 341 A)
4. Sistema de agitación mecánica
5. Termo-peachímetro digital (Altronix, modelo TPX)
6. Sonda de temperatura y electrodo sensor de pH
7. Controlador de pH
8. Válvula solenoide
9. Ampolla de alimentación de reactivo

solenoides. Inicialmente, la incorporación de la solución básica precipitante ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) al interior del reactor de vidrio, incrementa el valor del pH hasta que se alcanza el valor de consigna que se fijó en el controlador de pH ($\text{pH}=10,0$). Posteriormente, por medio del controlador de pH se acciona la válvula solenoide que habilita el ingreso de la solución ácida de las sales de los cationes metálicos desde la ampolla de alimentación hasta lograr que el pH descienda. Cuando el pH alcanza un valor inferior al de consigna, se interrumpe el agregado de la solución de cationes metálicos desde la ampolla de alimentación por medio del controlador de pH, el cual deshabilita la válvula solenoide.

El pH se incrementa nuevamente debido a la incorporación continua de la solución precipitante permitiendo que se vuelva a repetir el ciclo descrito anteriormente hasta que las dos soluciones se agoten simultáneamente.

Los precipitados obtenidos al final de la experiencia se dejaron envejecer en sus aguas madres. Posteriormente se filtraron en vacío y se lavaron con agua destilada. Finalmente, los precipitados se secaron en estufa para su posterior calcinación en aire.

III.2.1.2. Descripción de la metodología empleada en la preparación de los catalizadores

Por este método de precipitación se prepararon el óxido mixto MgO-CeO_2 y diferentes óxidos mixtos bifuncionales $\text{ZCuM}_I(\text{M}_{II})$ conteniendo diferentes cargas de Cu y donde M_I y M_{II} son cationes metálicos tales como Mg^{2+} , Al^{3+} , o Ce^{4+} . Para tal fin, se pusieron en contacto en cada caso las correspondientes soluciones acuosas conteniendo los nitratos de los cationes metálicos con una solución precipitante de

KOH + K₂CO₃ a un pH básico constante igual a 10,0. Este procedimiento fue realizado en el equipo descrito en el punto III.2.1.1 de esta Tesis. Ambas soluciones

Tabla III. 1: Catalizadores preparados por el método de precipitación.

Nombre	Z ^a	Z ^b	Condiciones de descomposición y calcinación
Catalizadores ZCuM_I(M_{II}) donde M_I y M_{II} = Mg, Al, Ce y Z = % P de Cu			
0.3CuMgAl	0,5	0,3	Aire (25 ml/min) T _{amb} (5 K/min) – 473 K (1 h) 473 K (5 K/min) – 773 K (7 h)
0.6CuMgAl	0,9	0,6	
1.2CuMgAl	1,0	1,2	
1.8CuMgAl	2,0	1,8	
4.1CuMgAl	4,2	4,1	
8.0CuMgAl	7,8	8,0	
8.7CuMgAl	8,0	8,7	
15.1CuMgAl	15,0	15,1	
32.7CuMgAl	35,0	32,7	
61.2CuMgAl	70,0	61,2	
9.8CuMg	8,0	9,8	Aire (25 ml /min) T _{amb} (5 K/min) – 473 K (1 h) 473 K (5 K/min) – 723 K (5 h)
6.4CuAl	7,1	6,4	Aire (25 mL /min) T _{amb} (5 K/min) – 773K (8 h)
7.4CuCe	8,0	7,4	Aire (25 ml/min) T _{amb} (5 K/min) – 373 K (2 h) 373 K (5 K/min) – 723 K (5 h)
Óxido mixto sin cobre			
MgO-CeO₂	--	--	Aire (25 ml /min) T _{amb} (5 K/min) – 373 K (2 h) 373 K (5 K/min) – 773 K (8 h)

^a contenido de Cu nominal; ^b contenido de Cu determinado por AAS;

se adicionaron simultáneamente mediante goteo continuo a 400 ml de agua destilada que se mantuvo a temperatura constante (338 K) en un reactor semicontinuo agitado. Los precipitados obtenidos en cada caso, se dejaron envejecer durante 1 h a 338 K en sus aguas madres. Posteriormente se filtraron en vacío y se lavaron con 2 litros de agua destilada y desionizada a 338 K para remover las aguas madres de los poros del precipitado y eliminar los iones K^+ , procedentes del reactivo precipitante, hasta lograr que los mismos no sean detectados en el filtrado. Finalmente, los precipitados se secaron en estufa a 353 K durante 48 h para su posterior calcinación en aire a temperaturas entre 723-773 K.

Los catalizadores preparados por el método de precipitación se presentan a modo de resumen en la Tabla III.1, donde también se detallan las condiciones experimentales de descomposición y calcinación de los mismos.

III.2.2. Método de quimisorción-hidrólisis

La actividad y selectividad de un catalizador metálico soportado dependen en gran medida de la estructura fisicoquímica del mismo y de los componentes activos (metales) dispersos sobre la superficie del soporte empleado. Estas propiedades están influenciadas por el método de preparación utilizado.

La dispersión metálica es un factor importante y cobra interés en los catalizadores metálicos soportados preparados por quimisorción-hidrólisis (CH). Con este método se logra un mayor control sobre la dispersión y distribución de las especies activas aunque el porcentaje metálico está gobernado por la concentración de sitios de adsorción en el soporte óxido por lo que la cantidad de fase activa está limitada por el mismo. Esta limitación depende en gran medida del tipo de soporte, del

estado de la superficie (número y naturaleza de grupos funcionales y propiedades ácido-básicas) del mismo y de la solución de impregnación (pH, tipo y concentración del precursor metálico, existencia de iones en competencia). Básicamente, este método de preparación consiste en remplazar un ión unido a la superficie de un soporte por otra especie iónica.

Mediante esta técnica se preparó un catalizador de cobre soportado sobre SiO_2 , ZCuSiO_2 [3,4], con carga metálicas (Z) de 8,5 % en P. Para ello, el soporte (sílice) que contiene grupos silanoles (Si-OH) fue sumergido en un volumen de solución de cationes Cu^{2+} acomplexado ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) que excede el volumen de poro del soporte. Dicho complejo de cobre interacciona con los silanoles del soporte, desplazando los iones H^+ del mismo que pasan a la solución [5]. Mediante esta metodología se logran excelentes dispersiones de cobre sobre la superficie de la sílice [6,7].

III.2.2.1. Descripción experimental del método de quimisorción-hidrólisis

Las distintas etapas involucradas en la preparación del catalizador 8.5CuSiO_2 se esquematizan en la Figura III.2.

Inicialmente, el SiO_2 seco (Evonik Aerosil 380, $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$) se puso en contacto con 25 ml de solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a pH constante e igual a 9,0. Para la preparación de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se tuvo en cuenta la masa de Cu necesaria para obtener el % P de Cu deseado en el catalizador. El pH constante se logró mediante el agregado de una solución amoniacal al 2,5 % en volumen, la que posibilitó la formación del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y además cargó negativamente la

superficie del sólido sustrayendo H^+ de los silanoles del soporte. Posteriormente, se agregó gota a gota 2 L de agua destilada con el fin de hidrolizar el complejo de cobre $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ formado y posibilitar la deposición del metal en forma dispersa. Luego, la solución fue filtrada al vacío, lavada con 2 L de agua destilada y el sólido fue secado en estufa a 363 K entre 48-72 horas. La muestra fue tamizada de manera de obtener la fracción 35-80 mesh. Finalmente, el sólido fue tratado térmicamente en flujo de aire a 623 K durante 5 horas.

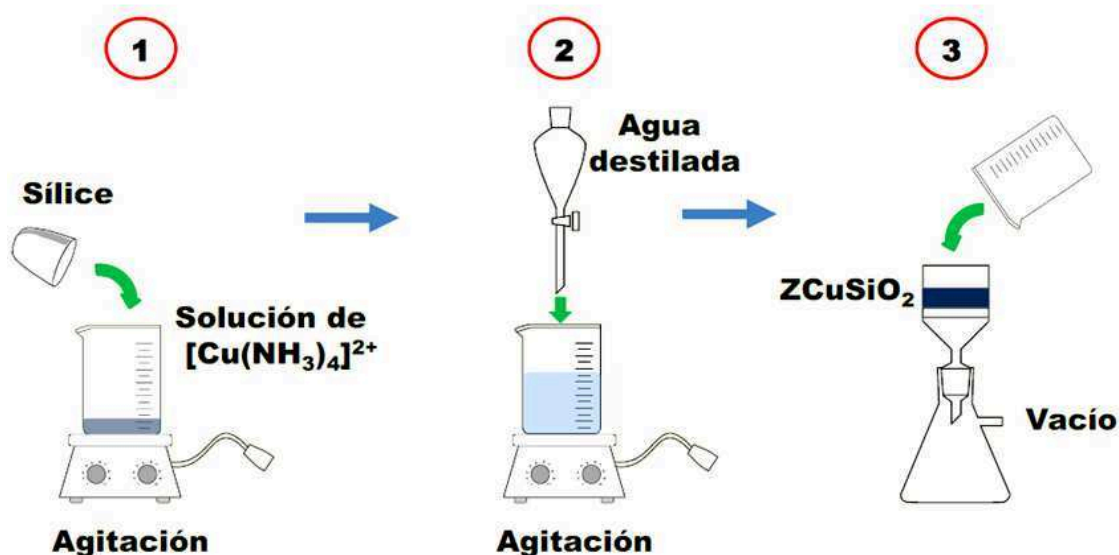


Figura III.2 Procedimiento empleado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de quimisorción-hidrólisis.

Etapas de preparación:

1. Mezcla SiO_2 con solución de $Cu(NO_3)_2$ a $pH = 9,0$
2. Hidrólisis con agua destilada y desionizada
3. Filtrado y lavado

A modo de resumen, en la Tabla III.2 se presenta el catalizador empleado en esta Tesis que se preparó por este método.

Tabla III. 2: *Catalizador de cobre soportado sobre sílice preparado por el método de quimisorción-hidrólisis.*

Nombre	Z ^a	Z ^b	Condiciones de descomposición y calcinación
Catalizador ZCuSiO₂			
8.5CuSiO₂	8,0	8,5	Aire (50 ml /min) T _{amb} (10 K/min) – 623 K (5 h)

^a contenido de Cu nominal; ^b contenido de Cu determinado por AAS

III.2.3. Preparación de MgO de alta superficie específica

El MgO de alta área superficial fue preparado por hidratación de MgO comercial con agua destilada [8]. Por medio de este procedimiento se obtiene Mg(OH)₂, que luego es descompuesto por calcinación para obtener el óxido correspondiente. El MgO resultante presenta una superficie tal que puede llegar a quintuplicar la del material de inicio, con propiedades texturales adecuadas para favorecer su desempeño catalítico.

III.2.3.1. Descripción experimental de la preparación

Para preparar el MgO de alta superficie específica se siguió el siguiente procedimiento:

- i. Se pesaron 25,0 g de MgO comercial en un vaso de precipitados. Se agregó lentamente 250 ml de agua destilada bajo agitación magnética a temperatura ambiente.

- ii. Se elevó la temperatura de la mezcla a 353 K mediante el empleo de un sistema calefactor y se mantuvo a dicha temperatura con agitación durante 4 h hasta evaporación cuantitativa del agua.
- iii. El exceso de agua se eliminó por secado de la muestra en estufa a 353 K durante 12 h. Al final de esta etapa la muestra se presenta en la forma de hidróxido de magnesio.
- iv. El óxido de magnesio finalmente fue obtenido por descomposición térmica del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en flujo de nitrógeno a 773 K.

En la Tabla III.3 se presentan los tratamientos térmicos empleados para el MgO rehidratado y los catalizadores comerciales Al_2O_3 y CeO_2 .

Tabla III. 3: *Tratamientos térmicos de los óxidos simples M_nO_x .*

Nombre	Condiciones de descomposición y calcinación
Catalizadores M_nO_x (M= Mg, Al, Ce)	
MgO^a	N ₂ (50 ml /min) T _{amb} (5 K/min) – 373 K (2 h) 373 K (5 K/min) – 623 K (2 h) 623 K (5 K/min) – 773 K (18 h)
Al₂O₃	Aire (50 ml/min) T _{amb} (10 K/min) – 773 K (5 h).
CeO₂	Aire (50 ml /min) T _{amb} (10 K/min) – 373 K (2 h) 373 K (10 K/min) – 723 K (18 h)

^a *luego de rehidratar el MgO comercial.*

III.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores

Durante la preparación de un catalizador, el principal objetivo de los tratamientos térmicos es transformar el precursor en el catalizador final, de manera tal que el mismo posea las características químicas, texturales y estructurales deseadas. Aunque no hay una definición universalmente aceptada para las diferentes etapas en los tratamientos térmicos, podría decirse que estos provocan la transformación del precursor en dos etapas consecutivas: calcinación y estabilización.

- **Calcinación:** Durante esta etapa, efectuada en atmósfera oxidante, se producen varias transformaciones tales como la descomposición del precursor con la formación de una especie oxidada, la reacción del óxido formado con el soporte y la sinterización de las especies oxidadas formadas. Por lo tanto, esta etapa puede afectar la dispersión y distribución del metal. La reducibilidad se verá afectada sólo en el caso en que se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido y el soporte.

La descomposición térmica o calcinación del precursor en atmósfera y temperatura controlada, es de suma importancia, ya que durante dicho proceso se produce la creación de las propiedades texturales, debido principalmente a la pérdida de H_2O , CO_2 , NO_x o moléculas complejas solvatadas en forma de gases. Esta etapa térmica, provoca modificaciones estructurales considerables y es afectada por la naturaleza del precursor, siendo el precursor óptimo aquel que permita obtener por descomposición térmica la textura ideal (superficie específica, diámetro y volumen de poro). Este proceso debe llevarse a cabo a temperaturas y velocidades de calentamiento relativamente bajas, de manera

que los cambios estructurales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados, evitando transformaciones perjudiciales tales como el colapso de la estructura porosa [9].

- **Estabilización:** Esta etapa se lleva a cabo con la finalidad de estabilizar la estructura y textura del catalizador. Este proceso se realiza inmediatamente después de la calcinación, y transcurre manteniendo la temperatura final de dicha etapa por un período de tiempo dado [10]. El tiempo, la temperatura de calcinación y la atmósfera de tratamiento son las variables más importantes a tener en cuenta.

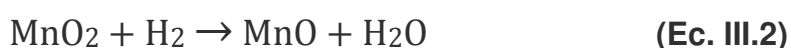
Debido a que esta etapa tiene como fin organizar y estabilizar las fases sólidas obtenidas en la etapa de descomposición térmica, es que se deja al sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera de permitir que el mismo evolucione hacia el equilibrio.

III.3.1. Descripción del equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores

El equipo empleado para la descomposición y estabilización de los precursores preparados se muestra en la Figura III.3. Como puede observarse, el equipo permite realizar dos tratamientos térmicos en paralelo. El sistema de gases cuenta con un sistema de filtros destinados a evitar la entrada de partículas de polvo y aceite al equipo. La entrada de los gases aire y nitrógeno, se realiza mediante un manifold. Además, la línea de aire está provista de un cartucho de vidrio conteniendo zeolita (5) que permite eliminar las posibles trazas de agua que pueda contener el aire, mientras que la línea de nitrógeno está provista de cartuchos de vidrio de zeolita (5) y MnO (6),

con el fin de eliminar trazas de agua y de oxígeno, respectivamente, que podrían estar presentes en el nitrógeno. Los cartuchos de zeolita y MnO son regenerados periódicamente de la siguiente manera:

- **Regeneración de zeolita:** Este proceso se realiza en vacío a una temperatura de 623 K durante 6 h. De esta manera, se procura eliminar el agua retenida por la zeolita. Una vez finalizada la regeneración, se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente en vacío.
- **Regeneración del MnO:** Este proceso se realiza en atmósfera reductora a una temperatura de 623 K durante 6 h. Esto se logra mediante el pasaje continuo de un flujo de hidrógeno (25 ml/min) a través del cartucho que contiene las especies más oxidadas (Mn_2O_3 y MnO_2). Durante la regeneración del MnO se observa un cambio de color, desde marrón (oxidado) a color verde claro (reducido, MnO), Ecuación III.2:



Tanto la línea de aire como la de nitrógeno, están provistas de llaves de corte (2) que permiten cortar el flujo de nitrógeno o aire a sus respectivos rotámetros (4) y a través de los cuales es posible regular los caudales volumétricos. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en reactores (9) de vidrio o cuarzo, de lecho fijo, colocados en el interior de un horno (7). La medición y el control de la temperatura se realizó empleando un sensor de temperatura tipo termocupla ubicada en el interior del reactor, conectada a un controlador-programador de temperatura (8).

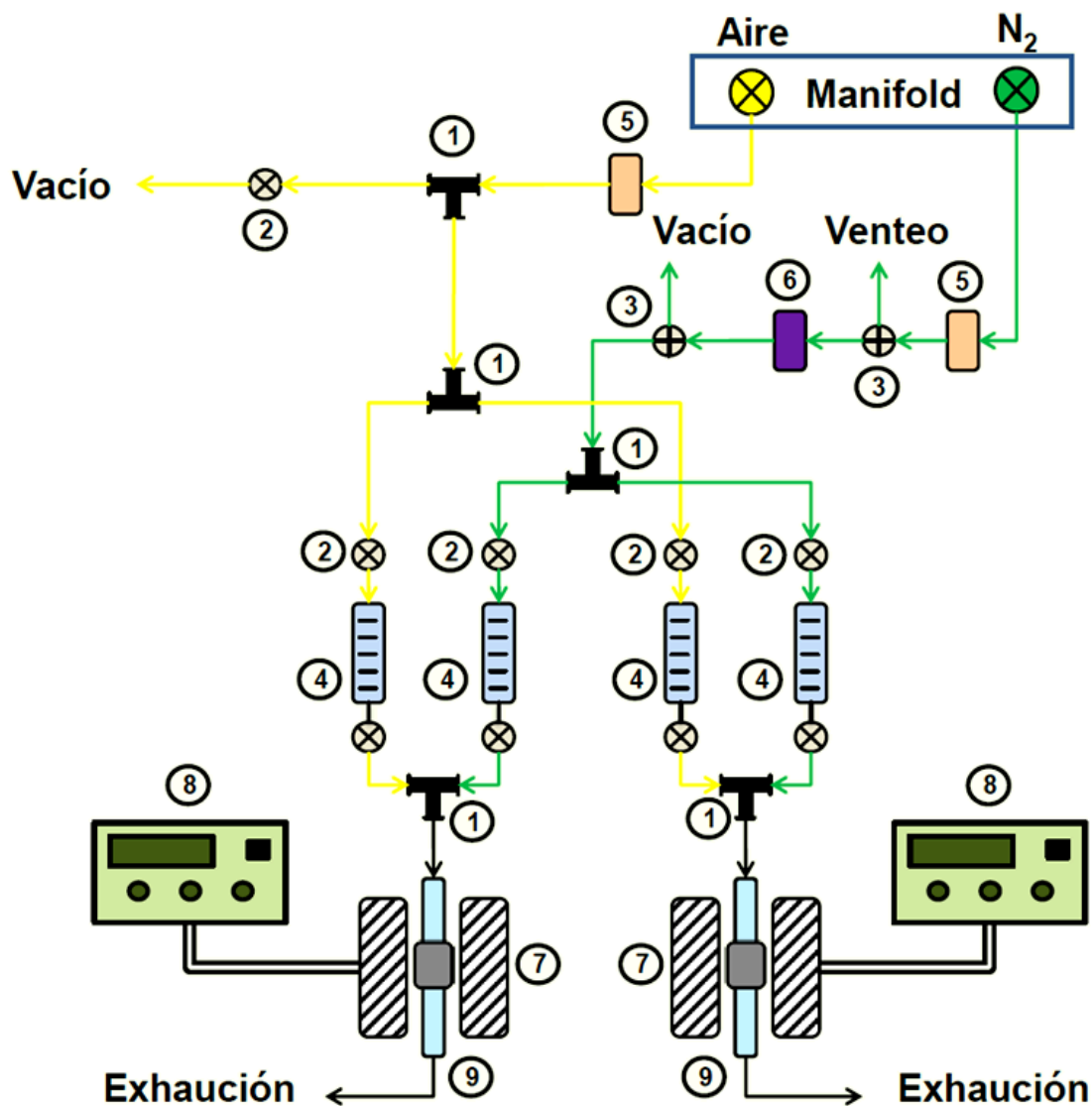


Figura III.3 *Equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores catalíticos.*

Partes del equipo:

1. uniones metálicas tipo T
2. llaves de corte
3. válvula de tres vías
4. rotámetros
5. cartuchos de zeolita
6. cartucho de MnO
7. hornos
8. controladores de temperatura
9. reactores de vidrio y/o cuarzo

III.3.2. Descripción experimental de la descomposición y estabilización de los precursores catalíticos

Los precursores de los catalizadores obtenidos mediante los métodos descritos anteriormente, fueron calcinados en el equipo que se describe en el ítem III.3.1.

Inicialmente, se coloca una masa conocida del material a ser descompuesto dentro del reactor (9), el cual es ubicado dentro del horno del equipo (7). Posteriormente, se hace circular aire o nitrógeno a 25-50 ml/min, y se da inicio a la rampa de calentamiento previamente estipulada (5-10 K/min) desde el programador de temperatura. Una vez alcanzada la temperatura de estabilización del sólido se extiende el tratamiento térmico durante 5-18 h y finalmente se deja enfriar en flujo de gas hasta que se alcance la temperatura ambiente. Tanto el gas empleado en la calcinación y estabilización del catalizador, como así también la programación de temperatura utilizada en cada caso fueron detalladas previamente en las Tablas III.1, III.2 y III.3.

III.4. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores preparados, calcinados y estabilizados empleando los métodos descritos en los puntos III.2 y III.3 de esta Tesis fueron caracterizados empleando distintas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, las cuales brindaron información acerca de las propiedades texturales, estructurales, fisicoquímicas y ácido-básicas de los mismos.

Las técnicas empleadas fueron:

- i. **Espectroscopía de absorción atómica (AAS)** para determinar el contenido de Cu, Mg y Al en los distintos catalizadores.
- ii. **Adsorción de N₂ a 77 K empleando el método BET**, para establecer las propiedades texturales (superficie específica, distribución de tamaño de poro, volumen de poro).
- iii. **Difracción de rayos X (XRD)** para la identificación estructural.
- iv. **Quimisorción de N₂O** para la determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico.
- v. **Reducción a temperatura programada (TPR)** para medir el grado de reducibilidad de las partículas de Cu.
- vi. **Desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂** para la determinación de propiedades básicas.
- vii. **Desorción a temperatura programada (TPD) de NH₃** para la determinación de propiedades ácidas.

III.4.1. Análisis de la composición química

Los contenidos de Cu, Mg y Al presentes en los catalizadores preparados fueron determinados por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), empleándose un espectrómetro Perkin-Elmer 3110.

III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Cuando se suministra una determinada cantidad de energía a un átomo en su estado fundamental (estado energético que llamaremos E_0), esta energía es absorbida por el átomo, de tal forma que se incrementa el radio de giro de sus electrones de la capa externa, pasando el átomo a un nuevo estado energético E_1 al que se denomina estado excitado.

La cantidad de energía necesaria para llevar un átomo de su estado fundamental al excitado la llamamos energía de excitación E , y será:

$$E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (\text{Ec. III.3})$$

donde: h es la constante de Planck;

ν es la frecuencia de la onda electromagnética.

Una sustancia absorbe radiación electromagnética sólo cuando la energía de dicha radiación corresponde a la energía necesaria para ocasionar algún cambio químico en la molécula. Estos cambios pueden ser electrónicos (cambio en la energía de los electrones distribuidos alrededor de los átomos de la molécula), vibracionales (cambios en la separación promedio de los núcleos de dos o más átomos), y rotacionales (rotación de un dipolo químico). Se necesita una energía más alta para que se efectúen transiciones electrónicas que la que se necesita para que se efectúen transiciones rotacionales o vibracionales. Por lo tanto, las transiciones

electrónicas son ocasionadas por acción de la luz visible y ultravioleta, en tanto que los cambios rotacionales y vibracionales son ocasionados por absorción de luz infrarroja o de mayor longitud.

Cuando un átomo excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental, éste cede una energía cuantitativamente idéntica a su energía de excitación, emitiendo una radiación a longitudes de onda determinadas. La representación gráfica de la intensidad de emisión de estas radiaciones, en función de la longitud de onda, se llama espectro de emisión. Estudiando los espectros de emisión de todos los elementos del sistema periódico, se observa que presentan los máximos de energía a diferentes longitudes de onda.

Si se mide la energía que emiten los átomos a su longitud de onda característica, se obtendrá un análisis cuantitativo o cualitativo denominado espectroscopia de emisión. Experimentalmente, se demuestra que la intensidad de emisión de cada elemento, a su longitud de onda característica, es mayor, cuanto mayor sea su concentración [11]. Así, cuando sobre una nube de átomos en estado fundamental (gases de la llama) incide una radiación de frecuencia definida, se absorbe una cantidad de energía por unidad de tiempo y volumen que es proporcional al número de átomos libres por unidad de volumen, es decir, es proporcional a la concentración de esos átomos en la muestra. Los aparatos diseñados para realizar esta medida son los espectrofotómetros de absorción atómica los cuales se basan en la ley de Lambert-Beer.

La ley de Beer establece que la cantidad de luz o energía absorbida por una solución es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. La relación matemática de la ley de Beer es la siguiente:

$$A = a b C \quad (\text{Ec. III.4})$$

donde: a es el coeficiente de extinción molar;
 b es el espesor de la celda;
 C es la concentración de la muestra.

La ley de Beer es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado. En sentido estricto, dicha ley es aplicable únicamente a energía radiante monocromática.

III.4.1.2. Descripción experimental del método

Para poder realizar dicha determinación, el sólido a ser analizado debe encontrarse disuelto, por lo que las muestras fueron digeridas según el siguiente procedimiento:

- i. Determinación del contenido de Cu, Mg y Al en los catalizadores preparados por las técnicas de coprecipitación y quimisorción-hidrólisis: estas muestras fueron sometidas a un tratamiento de digestión mediante el agregado de ácido clorhídrico al 36,5-38,0 % en volumen hasta disolución total. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 ml. Finalmente la solución se analizó por AAS.

La cuantificación se efectuó por el método de curva de calibrado. El contenido de metal Z (% en peso), para un enrase del digerido en 50 mL, se calculó utilizando la Ecuación III.5:

$$Z (\% \text{ en peso}) = \frac{C \text{ PM } V}{W} \quad (\text{Ec. III.5})$$

donde: C es la concentración determinada por AAS (mol/L);
PM es el peso atómico del metal (g/mol);
W es la masa de muestra digerida (g);
V es el volumen final de enrase (L).

III.4.2. Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores por adsorción física de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron a partir de los datos de isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, por medio del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

III.4.2.1. Fundamentos del método BET

El método BET es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N₂) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77 K para el N₂) [12]. La obtención del volumen de monocapa (V_m) y el cálculo a partir de éste último del área específica de la muestra fue realizado automáticamente por el programa del equipo, mediante la aplicación la ecuación BET.

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [13]:

- i. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas.
- ii. No hay heterogeneidad superficial, es decir, no existe adsorción preferencial sobre ningún punto de la superficie.
- iii. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- iv. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para todas las demás.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico utilizado por Langmuir, sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias que son resueltas suponiendo que:

- Los calores desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación.
- La primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto equivale a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante son similares al estado líquido.

Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual (Ecuación III.6):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. III.6})$$

- donde: V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm y 273 K) a una presión parcial P de adsorbato;
- P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K;
- V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa;
- P/P_0 es la presión relativa;
- C es la constante relacionada con la energía de adsorción neta según la Ecuación III.7:

$$C = \exp\left[\frac{E_A - E_C}{R T}\right] \quad (\text{Ec. III.7})$$

- donde: E_A es el calor de adsorción;
- E_C es el calor de condensación o licuefacción;
- R es la constante de los gases ideales;
- T es la temperatura absoluta.

Al estar la constante C relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida, su valor es un índice de la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0,05 y 0,3. Representando $P/[V(P_0 - P)]$

versus P/P_0 y teniendo en cuenta la Ec.III.6 se obtiene una recta, cuya pendiente es $[(C - 1)/V_m C]$ y cuya ordenada al origen es $[1/(V_m C)]$. De esta manera, si se define a la pendiente como α y a la ordenada al origen como β , se obtiene:

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m C} \quad (\text{Ec. III.8})$$

$$\beta = \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ec. III.9})$$

A partir de estas dos constantes obtenidas experimentalmente es posible determinar el valor del volumen de la monocapa (V_m) por medio de la Ecuación III.10:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{Ec. III.10})$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora el valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores que definen α y β junto con la superficie específica dada por la Ecuación III.11:

$$S_g = \frac{V_m N_0 \sigma}{v_m W} \quad (\text{Ec. III.11})$$

donde: S_g es la superficie específica (m^2/g);
 V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa (ml);

- V_m es el volumen molar = 22400 ml/gmol;
- N_0 es el número de Avogadro = $6,03 \cdot 10^{23}$ moléculas/gmol;
- W es la masa de muestra (g)
- σ es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($16,2 \text{ \AA}^2$ a 77 K).

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ en la Ec. III.11 se obtiene finalmente la Ecuación III.12 que permite determinar la superficie específica por el método BET:

$$S_g = 4,35 \frac{V_m}{W} \quad (\text{Ec. III.12})$$

III.4.2.2. Descripción experimental del método

Las mediciones de superficie específica (S_g) y distribución de tamaño de poro por fisisorción de nitrógeno a 77 K se realizaron en un sortómetro Autosorb Quantachrome 1-C. Las muestras fueron desgasadas previamente a 523 K en vacío durante dos horas con el fin de remover el CO_2 y la humedad adsorbida por los mismos.

Con el objeto de medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas durante la determinación de la isoterma de adsorción, se introdujeron sucesivas cargas de gas (N_2) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando transcurrir el tiempo suficiente (0,5 min) para lograr el equilibrio en cada punto. De esta forma se obtuvo la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Durante las mediciones no se utilizó corrección por temperatura automática y el tiempo de evacuación empleado fue de 30 minutos. La obtención del volumen de

monocapa (V_m) y el cálculo del área específica de la muestra a partir de la misma, fueron realizados automáticamente por el software del equipo, utilizando la ecuación BET.

En todos los casos, las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se obtuvieron en forma completa, considerándose la rama de adsorción y desorción, en donde la cantidad de puntos experimentales utilizados fueron doce.

Por otro lado, en los casos en que resultó posible, se utilizó el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [14] para la determinación de la distribución de tamaño de poros. Este método se basa en un modelo de poro cilíndrico, empleándose los datos obtenidos de las isothermas de adsorción y desorción.

III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)

Para caracterizar las fases cristalinas presentes en los precursores y catalizadores sólidos empleados en esta tesis, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X.

III.4.3.1. Fundamentos de la técnica de XRD

La técnica de difracción de rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Para esto se asume que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X incidentes. La

intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ .

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Por otro lado, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del mismo y de la longitud de onda del haz. Mientras que la intensidad de los haces difractados por dicho cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por lo cual, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [15]. Esto permite determinar todas las fases cristalinas presentes en la muestra de una manera directa comparando el difractograma de rayos X de la misma con los patrones de XRD pertenecientes a muestras bien conocidas. Es por esta razón, que la difracción de rayos X es una herramienta valiosa para la determinación de la estructura cristalina de materiales y precursores catalíticos, pudiéndose aplicar también en la caracterización de metales y aleaciones [16].

En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Los localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la Ecuación III.13:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Ec. III.13})$$

donde: θ ángulo de difracción (grados).
 d_{hkl} distancia entre los planos cristalinos (Å).
 λ longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å).
 n orden de reflexión (número entero).

En la Figura III.4 se presenta una descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo separados por Δd . Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

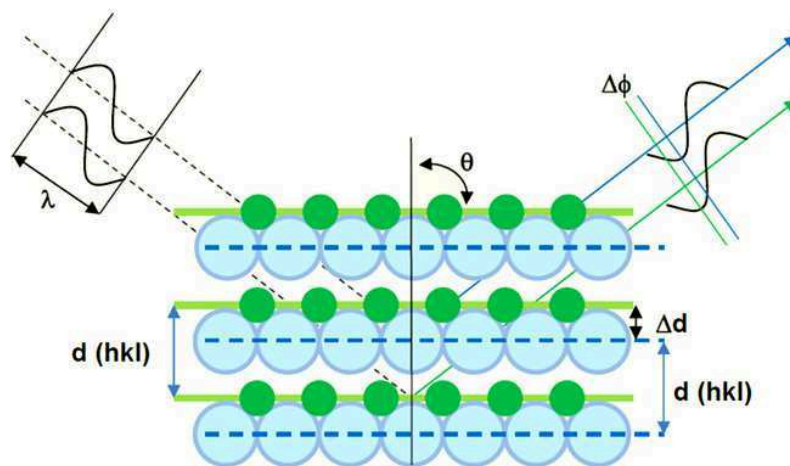


Figura III.4 Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.

III.4.3.2. Condiciones experimentales del método de XRD

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. Las muestras, finamente pulverizadas, se colocaron

en un portamuestras de vidrio y se compactaron adecuadamente de manera de obtener una capa homogénea de material. La radiación monocromática empleada en el difractómetro fue $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ y con un filtro de Ni.

La forma de proceder en las experiencias consistió en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos (10°) hasta valores altos ($70\text{-}80^\circ$). La radiación difractada fue recogida por el detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Los difractogramas obtenidos proporcionan la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X a partir de los cuales se pueden identificar las especies cristalinas presentes en las muestras, a los fines de poder determinar la estructura cristalina de las mismas.

La determinación de la estructura cristalina de una especie se efectuó mediante el cálculo de los índices de Miller correspondientes a cada plano caracterizado por su distancia interplanar (d), mientras que el cálculo del tamaño aparente de cristal se calculó haciendo uso de la ecuación de Debye-Scherrer.

III.4.3.3. Identificación de especies cristalinas: Método de Fink

Para la correcta interpretación de los difractogramas e identificación de las especies cristalinas presentes en las diferentes muestras se empleó el método de Fink [17], el cual consta de los siguientes pasos:

- i. A partir del difractograma de rayos X obtenido para la muestra analizada, determinar los valores de los ángulos de reflexión (2θ).
- ii. Calcular los valores de (d/n) aplicando la Ley de Bragg, donde (d/n) es el espaciamiento de un plano ficticio de índices de Miller (n_h, n_k, n_l) en lugar de (h, k, l) , es decir un plano que no tiene existencia real pero que permite omitir el

orden de reflexión (n) y simplificar así la interpretación de los datos de difracción de rayos X.

- iii. Ordenar en sentido decreciente los valores de (I/I_0) , colocándole a cada uno de ellos los valores de (d/n) correspondientes.
- iv. Elegir el mayor valor de (I/I_0) y el que le sigue, asignándole al valor (d/n) del mayor como d_s .
- v. Buscar el grupo de patrones de XRD cuyo intervalo incluya a d_s .
- vi. Buscar entre los patrones los que tienen al (d/n) que le sigue a d_s .
- vii. Comparar el resto de los valores de (d/n) de la muestra analizada con los de los patrones seleccionados del manual para verificar coincidencia.
- viii. Comparar las intensidades relativas (I/I_0) y la fórmula química para ver si hay acuerdo con la muestra analizada.
- ix. Buscar la tarjeta ASTM correspondiente (dato en el manual de Fink) para comparar los datos de la tarjeta con los observados experimentalmente y además poder hallar otro tipo de información como ser los índices de Miller.

En caso de contar con más de una especie cristalina, el procedimiento a seguir es similar al descrito, pero ahora se deben repetir los pasos anteriores con ciertas variantes:

1. Repetir los pasos de i a viii.
2. Cuando se tiene más de una fase cristalina, algunos picos del difractograma no coincidirán con los del patrón de difracción identificado, teniéndose que repetir

los pasos de iv a ix del procedimiento anterior, pero empleándose los valores de (d/n) remanentes.

III.4.3.4. Cálculo del tamaño aparente del cristal

El cálculo del tamaño aparente del cristal se realizó utilizándose la fórmula de Debye -Scherrer [18], la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la ecuación III.14:

$$L = \frac{B \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. III.14})$$

donde:

- L tamaño aparente del cristal (Å).
- λ longitud de onda de la radiación utilizada (Å).
- θ ángulo de difracción (grados).
- $\Delta(2\theta)$ ancho de pico de difracción a la altura media (radianes).
- B constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9.

El valor de L es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a la familia de planos cuyo ángulo de reflexión es θ . El ancho medio de la línea se puede definir de dos maneras:

- i. **Ancho medio $\Delta(2\theta)$** : es el dominio angular definido para las abcisas que corresponden a los valores iguales a la mitad de la intensidad máxima (I_{MAX}) de una línea de difracción.

- ii. **Ancho medio integral $\Delta(2\theta)$** : si $I(2\theta)$ es la función que define el perfil de una línea, se define como ancho integral a la relación:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\int I(2\theta).d\theta}{I_{MAX}} \quad (\text{Ec. III.15})$$

III.4.3.5. Cálculo del parámetro de red

Considerándose una estructura cristalina cúbica, el parámetro de red (a) se calculó por medio de la Ecuación III.16, obteniéndose el valor de la distancia interplanar de la red (d) a través de la ecuación de Bragg (Ec. III.17) [17]:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Ec. III.16})$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen } \theta} \quad (\text{Ec. III.17})$$

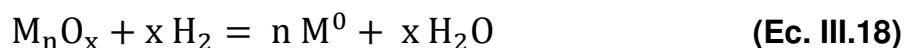
donde:

- a parámetro de red (Å).
- d distancia interplanar de la red (Å).
- h,k,l valores de los planos de Miller.
- θ ángulo de difracción (grados).
- λ longitud de onda de la radiación utilizada (Å).

III.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada de catalizadores es una herramienta valiosa para la caracterización de óxidos metálicos soportados y másicos, la cual ha cobrado gran importancia en catálisis heterogénea desde su primera aplicación por Robertson *et al.* [19]. La misma consiste en exponer a una muestra sólida a una corriente de gas reductor mientras se incrementa en forma controlada la temperatura del sistema.

Generalmente el gas reductor es H₂ (diluido en un gas inerte) y el análisis se basa en el registro del consumo de H₂ como una función de la temperatura. Cuando el óxido (M_nO_x) se reduce, ocurre la siguiente reacción:



De la experiencia se obtiene una curva continua correspondiente a la señal del detector en función de la temperatura. Los picos en esta curva se asocian a la reducción de diferentes especies o componentes químicos del sólido. Las posiciones de los picos en el perfil están influenciadas por la naturaleza química y el entorno de las especies presentes, mientras que las áreas de dichos picos resultan proporcionales a la concentración de los diferentes componentes presentes en el sólido. De esta manera, es posible determinar la presencia de diferentes especies catalíticas oxidadas en un mismo sólido cuando se obtienen más de una señal de reducción. Aunque la técnica no proporciona información directa sobre la especie que está siendo reducida, de acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se

puede inferir de qué especies se trata si se dispone de curvas de TPR de materiales de referencia obtenidas en iguales condiciones experimentales.

Esta técnica permite el análisis de la reducibilidad de la función metálica y del grado de interacción de los metales con el soporte expresada mediante un valor de temperatura representativo de la señal obtenida. Sin embargo, no provee una medida directa de la estructura química o del estado químico.

Como se detalla en el trabajo de Hurst *et al.* [20], con esta técnica, también se puede estudiar el efecto de otras variables sobre la reducibilidad de los óxidos, como son la composición química, el método de preparación, influencia del soporte, pretratamientos efectuados, etc. Como los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, para obtener información comparable sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras se debe trabajar en las mismas condiciones experimentales. Para ello, los parámetros experimentales a tener en cuenta son:

- i. Concentración de H_2 en la mezcla reductora.
- ii. Caudal de la mezcla reductora.
- iii. Velocidad de calentamiento.
- iv. Cantidad inicial de especies reducibles.

III.4.4.1. Descripción experimental de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR)

Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron sobre los catalizadores conteniendo cobre preparados en esta Tesis en un equipo como el que

se muestra en la Figura III.5. Para ello, cada muestra fue pretratada térmicamente en atmósfera de Ar a 623 K durante 1 h con el fin de eliminar sustancias adsorbidas. Para esto se cargó el reactor (7) con una masa estipulada del catalizador (40-300 mg), procurando emplear en todos los casos una masa similar de Cu (10 mg). Luego se colocó el reactor dentro del horno (5) y por medio del controlador de flujo másico (4) se admitió un flujo de Ar de 50 mL/min. El horno dispone de una termocupla

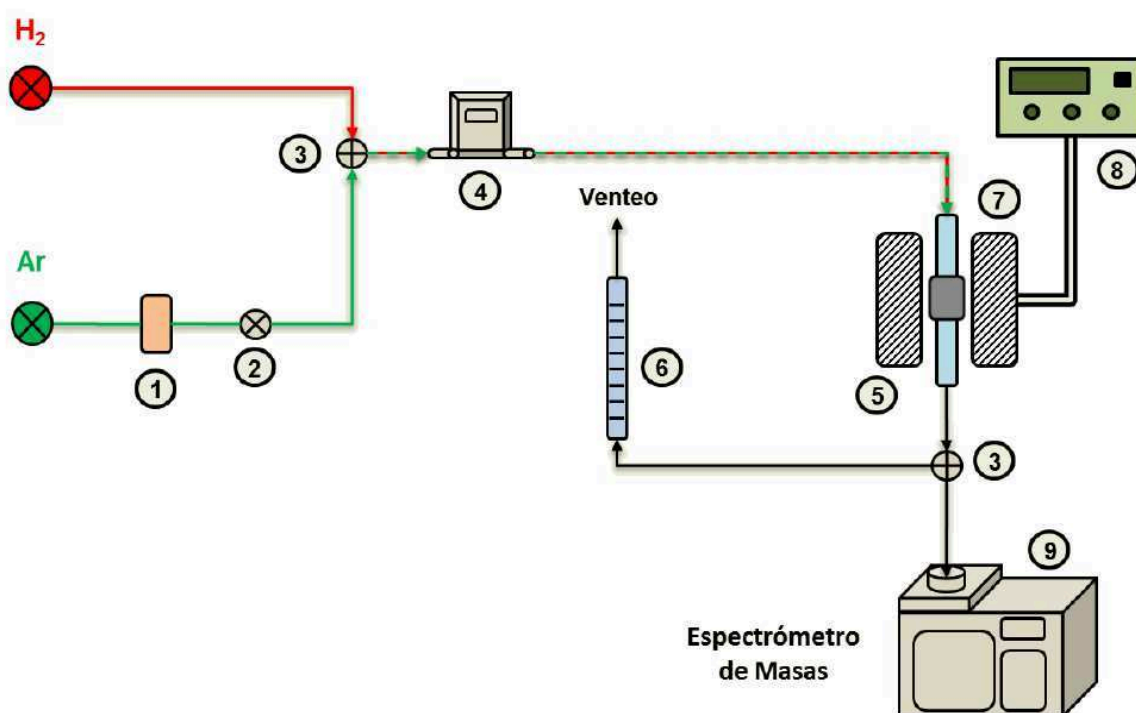


Figura III.5 Equipo para la realización de TPR.

Partes del equipo:

1. cartuchos de zeolita
2. llaves de corte
3. válvula de tres vías
4. controlador de flujo másico
5. horno
6. caudalímetro de burbuja
7. reactor de cuarzo
8. controladores de temperatura
9. espectrómetro de masas

acoplada a un controlador de temperatura (8), que registra la temperatura del sistema. Terminado el pretratamiento, se dejó enfriar la muestra en Ar hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, se realizó la reducción a temperatura programada (TPR), empleando una corriente gaseosa reductora de 5,0% H₂/Ar (50 ml/min) y aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1073 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

A través de un sistema de adquisición de datos acoplado al espectrómetro de masas (9) se confeccionó un registro de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar en función del tiempo. Las señales de los fragmentos identificadas mediante la relación masa/carga (m/z), se muestran en la Tabla III.4.

Alcanzada la temperatura final, se dio por finalizada la experiencia y se guardó la información de las intensidades de las distintas señales en función del tiempo en una planilla de cálculo para su posterior procesamiento. Finalmente, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y se pesó la masa final del catalizador.

Tabla III.4: *Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPR.*

Masa/Carga (m/z)	Asignación
2	H ₂
14	N ₂
18	H ₂ O
28	N ₂
32	O ₂
40	Ar

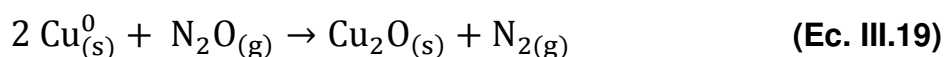
III.4.4.2. Determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico

La determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico en los catalizadores 8.5CuSiO₂ y ZCuM₁(M₁₁), definida como la relación entre los átomos de

cobre superficiales y el número total de átomos de cobre, se realizó empleando el método de titulación con N_2O a 363 K.

III.4.4.3. Fundamentos de la técnica

Desde hace décadas existe en la literatura discrepancias acerca de cuál es el adsorbato más adecuado para la determinación de la dispersión de cobre en catalizadores sólidos empleando métodos de quimisorción [21,22]. Algunos de los gases que han sido empleados en experimentos de quimisorción son H_2 , O_2 y CO . Sin embargo, la metodología que ha sido empleada con más frecuencia para determinar la dispersión y el área superficial de cobre metálico en catalizadores sólidos es la que involucra la adsorción de N_2O . El mismo logra oxidar los átomos de Cu^0 expuestos en la superficie del catalizador en el rango térmico de 293-393K mediante la siguiente reacción [23]:



De esta manera, conociendo el consumo de N_2O o la cantidad de N_2 producido durante la reacción presentada en la Ecuación III.19, es posible calcular la dispersión de cobre directamente a partir de la estequiometría de la reacción y también el área superficial de cobre definiendo previamente la geometría de los cristales metálicos dispersos en el catalizador.

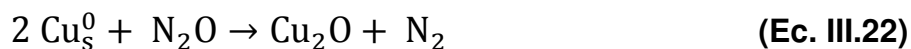
Diferentes métodos han sido desarrollados para determinar la cantidad de N_2O que reacciona con la superficie de cobre metálico:

- **Método volumétrico:** este método consiste en suministrar N₂O con una determinada presión a una muestra previamente desgasada y reducida. Posteriormente se realiza una evacuación del N₂O no quimisorbido y se estima la cantidad de N₂ producida en base a la presión del sistema [24,25].

- **Método de titulación por pulsos de N₂O:** a diferencia del método volumétrico, el método de titulación por pulsos de N₂O es conveniente para realizar mediciones rápidas en condiciones de flujo a presión total constante [22,26]. Durante el desarrollo de este método se introducen pulsos de N₂O en una corriente de gas inerte (He o Ar) que circula en forma continua a través del lecho catalítico. Luego de cada pulso, el gas efluente del reactor que contiene N₂O y N₂ es analizado por espectrometría de masas, continuando el proceso de titulación hasta que no se detecte conversión de N₂O.

- **Método combinado:** este método se basa en determinar el consumo de hidrógeno durante dos experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). La primera reducción (Ec. III.21) se realiza luego de una oxidación completa del Cu⁰ a CuO empleando aire para asegurar que todo el cobre está como Cu²⁺ antes del TPR (Ec. III.20) y la segunda reducción (Ec. III.23), se lleva a cabo luego de una oxidación superficial del Cu⁰ a Cu₂O con N₂O (Ec. III.22) [27,28,29]. Este es el método empleado en la Tesis y las condiciones son elegidas siguiendo los criterios de Monti *et al.* [30] y Malet *et al.* [31].





Resulta de suma importancia en la utilización de esta técnica, la selección de la temperatura a la cual reacciona el N_2O , de manera que se produzca la oxidación de únicamente de la primer capa de Cu^0 superficial de la partícula metálica. El rango de temperatura empleado se encuentra entre 303-363 K. Sin embargo, en dicho rango de temperaturas puede ocurrir una lenta oxidación en multicapas de las partículas de cobre, lo cual puede conducir a una sobrestimación de la dispersión del cobre metálico [27]. A temperaturas superiores a 373 K, la oxidación del Cu^0 utilizando N_2O no se limita a la superficie sino que comienza a cobrar importancia la oxidación total del Cu^0 [25]. Por otro lado, en catalizadores soportados de baja carga de cobre, se pueden presentar valores bajos de dispersión debido a que algunos átomos de Cu^0 no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N_2O [28].

III.4.4.4. Descripción experimental del método

Las experiencias de determinación de la dispersión del Cu^0 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.6. El mismo consta de un manifold con disponibilidad para tres gases: mezcla 5,0% H_2/Ar , Ar y N_2O . El Ar y la mezcla H_2/Ar se emplean para el pretratamiento de las muestras y para procesos de reducción respectivamente, mientras que el N_2O es utilizado para efectuar la oxidación del

cobre superficial. El caudal de Ar y de la mezcla H_2/Ar se regulan por medio de un controlador de flujo másico (5), mientras que el caudal de N_2O se regula por medio de un rotámetro (6).

Además, el equipo consta de un reactor de vidrio (10) donde se llevan a cabo las

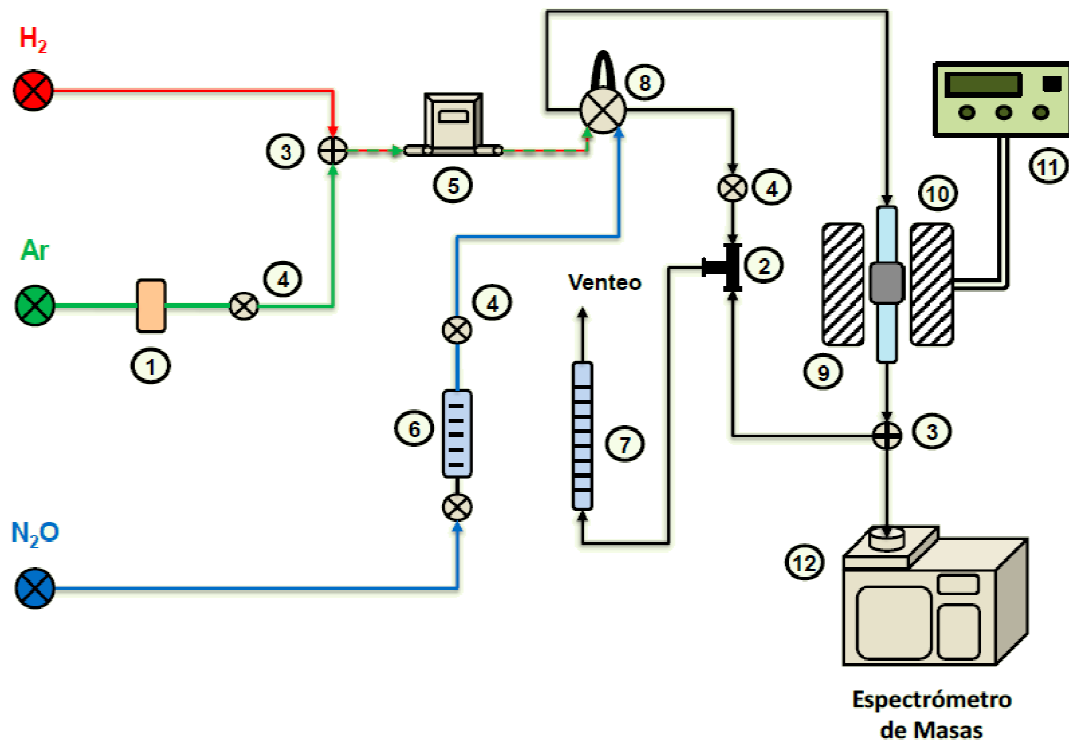


Figura III.6 Equipo empleado en la determinación de la dispersión de Cu^0

Partes del equipo:

1. cartuchos de zeolita
2. uniones metálicas tipo T
3. válvula de tres vías
4. llaves de corte
5. controlador de flujo másico
6. rotámetros
7. caudalímetro de burbuja
8. válvula de muestreo
9. horno
10. reactor de vidrio
11. controladores de temperatura
12. espectrómetro de masas

transformaciones químicas y que opera como reactor continuo con flujo pasante de gas. Dicho reactor es calefaccionado por un horno eléctrico (9) acoplado a un controlador de temperatura (11) que por medio de un sensor de temperatura del tipo termocupla, permite controlar y medir la temperatura en el reactor. La salida del reactor se conecta a través de una válvula de tres vías (3), a la atmósfera durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas (12) cuando se realiza el registro de reducciones y oxidaciones posteriores.

A continuación se describen las etapas consecutivas que se llevaron a cabo para la determinación de la dispersión de cobre metálico:

- i. **Pretratamiento de las muestras:** Consistió en un tratamiento térmico a 623 K durante 1 h en atmósfera de Ar con el fin de eliminar agua y dióxido de carbono adsorbidos. Para esto, se cargó el reactor (10) con una masa estipulada del catalizador. La masa de catalizador empleada en cada determinación varió de acuerdo al contenido de cobre del mismo, procurando introducir la misma masa de cobre (10 mg) en el reactor. Luego se colocó el reactor dentro del horno eléctrico (9) y se admitió un flujo de Ar de 50 ml/min a través del mismo. El calentamiento se realizó por medio del horno eléctrico (9) que posee una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (11), que registra la temperatura del sistema. Acabado el pretratamiento, se dejó enfriar la muestra en Ar hasta temperatura ambiente.

- ii. **Reducción a temperatura programada de los catalizadores basados en Cu:** Se realizó empleando una mezcla reductora de 5,0% H₂/Ar con un

caudal de 50 ml/min. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 653 K, a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y los gases efluentes del reactor fueron arrastrados hacia el espectrómetro de masas (12). A través de un sistema de adquisición de datos acoplado al espectrómetro de masas se elaboró un registro de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar en función del tiempo. Las mismas fueron identificadas mediante la relación masa/carga (m/z) y se muestran en la Tabla III.5. Finalizada la experiencia se dejó enfriar la muestra en corriente de H_2/Ar hasta 363 K.

Tabla III.5: *Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de oxidación con N_2O .*

Masa/Carga (m/z)	Asignación
2	H_2
14	N_2
18	H_2O
28	N_2
32	O_2
40	Ar
44	N_2O

- iii. **Barrido de la mezcla 5,0 % H_2/Ar del sistema:** Se realizó empleando una corriente de Ar de 50 ml/min a 363 K durante 30 minutos.
- iv. **Oxidación superficial del cobre metálico:** Se realizó mediante pulsos de N_2O puro arrastrados por una corriente de Ar de 50 ml/min a 363 K. El caudal de N_2O utilizado fue de 15 ml/min. Con el objeto de seguir la evolución en el tiempo de la oxidación del Cu^0 presente en la muestra, se analizaron los efluentes del reactor utilizando el espectrómetro de masas (Tabla III.5). Los pulsos de N_2O se realizaron hasta la saturación del

catalizador, es decir hasta que no se observó variación en la intensidad de las señales de los fragmentos de N_2 y N_2O .

- v. **Barrido de la mezcla de N_2O del sistema:** Para eliminar N_2O fisisorbido o retenido en las líneas del equipo, se realizó un barrido en corriente de Ar (50 ml/min) a 363 K durante 30 minutos.
- vi. **Reducción a temperatura programada del Cu_2O :** Se realizó empleando la mezcla gaseosa reductora 5,0 % H_2/Ar . El calentamiento se realizó desde 363 K hasta 653 K, a una velocidad de 10 K/min. Para realizar la reducción del Cu_2O y seguir su evolución en el tiempo se empleó el mismo procedimiento descrito previamente (ítem ii). Una vez alcanzada la temperatura final, se dio por finalizada la experiencia y se guardó la información de las intensidades de las distintas señales en función del tiempo para ambos TPR en una planilla de cálculo para su posterior procesamiento.

III.4.4.5. Cálculo de la dispersión de la fase de cobre metálica y del tamaño de partícula del cobre metálico

El consumo de H_2 se obtiene mediante la integración de las dos curvas experimentales de TPR y el uso de una calibración previa con CuO en polvo (Cicarelli, PA). Por lo tanto, en la primer experiencia de TPR, se obtienen el valor de Cu_{TPR}^T (g Cu/g cat.), que representa la cantidad total de especies de cobre reducibles hasta 653 K. El grado de reducción de la muestra a 653 K se define como $Cu_{TPR}^T /$

$Cu_{ASS}^T \times 100$, donde Cu_{ASS}^T es el contenido total de cobre en la muestra, determinado por espectroscopia de absorción atómica (ASS), $Cu_{ASS}^T = Z/100$. El segundo experimento de TPR se lleva a cabo después de la re-oxidación de la superficie de átomos de cobre metálico a Cu_2O utilizando N_2O y una estequiometría de $Cu^S/N_2O = 2$ [28], donde Cu^S es el número de átomos superficiales de Cu (g Cu/g cat.).

La **dispersión** (D) se define como, Ec. III. 24:

$$D = \frac{Cu^S}{Cu_{ASS}^T} = 200 \times A^S \times F \times \frac{PM_{Cu}}{Z} \quad (\text{Ec. III.24})$$

donde: A^S es el área bajo la curva del TPR (Amper s/g cat.);
 F es el factor de calibración (mol de Cu/ Amper s);
 PM_{Cu} es el peso molecular del Cu (g de Cu/mol de Cu)
 Z es el contenido de cobre en el catalizador (% P)

El **número de sitios metálicos superficiales** (n_{Cu}^0) se determina como se muestra en la Ecuación III.25:

$$n_{Cu}^0 (\mu\text{mol/g cat.}) = 157 \times D \times Z. \quad (\text{Ec. III.25})$$

Suponiendo una densidad superficial de Cu de $1,47 \times 10^{19}$ átomos de Cu/m², una densidad de Cu de 8,96 g/cm³ y cristales de Cu con una geometría esférica [29], el área de superficie específica de Cu⁰ se calcula como A_{Cu} (m²/g cat.) = 6,44 D × Z y el tamaño medio de partícula de cobre se determina como L (nm) = 1,04/D.

III.4.5. Desorción a temperatura programada (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) consiste en la quimisorción de un gas (adsorbato) sobre un catalizador sólido a una determinada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del mismo, realizándose luego la desorción del gas quimisorbido mediante el calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada [32]. Durante esta etapa, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo, un detector de ionización de llama (FID) o un espectrómetro de masas (MS).

Debido a que, por lo general, los sitios superficiales sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, el adsorbato interacciona con diferente fuerza con cada uno de ellos. Por esta razón, dependiendo de las características superficiales del sólido a analizar se pueden caracterizar distintos tipos de sitios mediante el empleo de moléculas sonda. De esta manera, para determinar la densidad de sitios básicos (n_b) y ácidos (n_a), así como también la distribución de fuerzas (baja, media y alta) de dichos sitios básicos y ácidos en los catalizadores estudiados, se emplearán las técnicas de desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2) y NH_3 (TPD de NH_3), respectivamente.

III.4.5.1. Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD de CO_2): Determinación del número de sitios básicos superficiales

Para determinar el número de sitios básicos (n_b) presente en la superficie de los

catalizados, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y la distribución de fuerza de dichos sitios básicos, se empleó la técnica de desorción de CO_2 a temperatura programada. La misma consiste en adsorber sobre la superficie del sólido CO_2 y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, al mismo tiempo que se registra la cantidad de gas desorbido.

A través de este procedimiento se realiza una titulación de los sitios básicos presentes sobre la superficie del catalizador utilizándose CO_2 como agente titulante. Se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de CO_2 reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por consiguiente, el número de moles de CO_2 irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de moles de sitios básicos.

III.4.5.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO_2

Las experiencias de TPD de CO_2 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.7. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (10), sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico que dispone de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (11), que registra la temperatura del sistema. El reactor se conecta a una válvula de tres vías (2), la que permite la admisión de N_2 o de la mezcla 3,0 % CO_2/N_2 según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías (2), a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador (13) mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador (13) consiste en un reactor

de flujo cargado con catalizador Ni-Kiieselghur, al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPD e H₂. El CO₂ desorbido de la muestra reacciona con H₂, transformándose en metano, el cual es detectado por el detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310C. Dicha señal es recogida por un sistema de adquisición de datos.

III.4.5.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO₂

El procedimiento seguido para realizar las experiencias de TPD de CO₂ consta de las siguientes etapas:

- i. **Pretratamiento de la muestra:** Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en flujo de nitrógeno, con el fin de eliminar impurezas adsorbidas sobre su superficie (H₂O y CO₂). El pretratamiento consistió en calentar la muestra (30-50 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo de N₂ hasta temperatura ambiente.
- ii. **Adsorción de CO₂ y barrido:** Luego del tratamiento térmico, se procedió a realizar la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente. Esto se llevó a cabo, alimentando al reactor una mezcla de 3,0 % CO₂/N₂, con un caudal de 38 ml/min durante 5 min, logrando la saturación de la superficie del catalizador. Una vez saturada la muestra con CO₂, se eliminó el CO₂ que se encontraba en fase gas y el fisisorbido mediante la circulación de

- nitrógeno (50 ml/min) por el reactor hasta lograr una señal estable en el FID.
- iii. **Desorción de CO₂ a temperatura programada:** Luego de la eliminación del CO₂ excedente o débilmente adsorbido, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min en flujo de nitrógeno (50 ml/min). El CO₂ desorbido durante la experiencia fue convertido en metano por reacción del mismo con H₂ en el reactor metanador y fue detectado en el FID. De esta forma, se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo.
- iv. **Determinación del factor de calibración:** El factor de calibración se determinó realizando experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón (Carbón activado purificado de carozo de durazno, marca Carbonac GA-160, S_g = 900 m²/g). De esta manera, un número de moles conocido de carbón fue oxidado a CO₂ en el reactor (10, en la Fig. III.7) y convertido en metano en el reactor metanador (13), el cual fue analizado en el detector FID.
- v. De dichas experiencias se obtuvieron para cada masa de carbón oxidado, una señal de metano. Luego, por integración de dichas señales se hallaron las correspondientes áreas bajo el perfil de oxidación. Utilizando los datos de las áreas bajo la curva y teniendo en cuenta el número moles de carbón

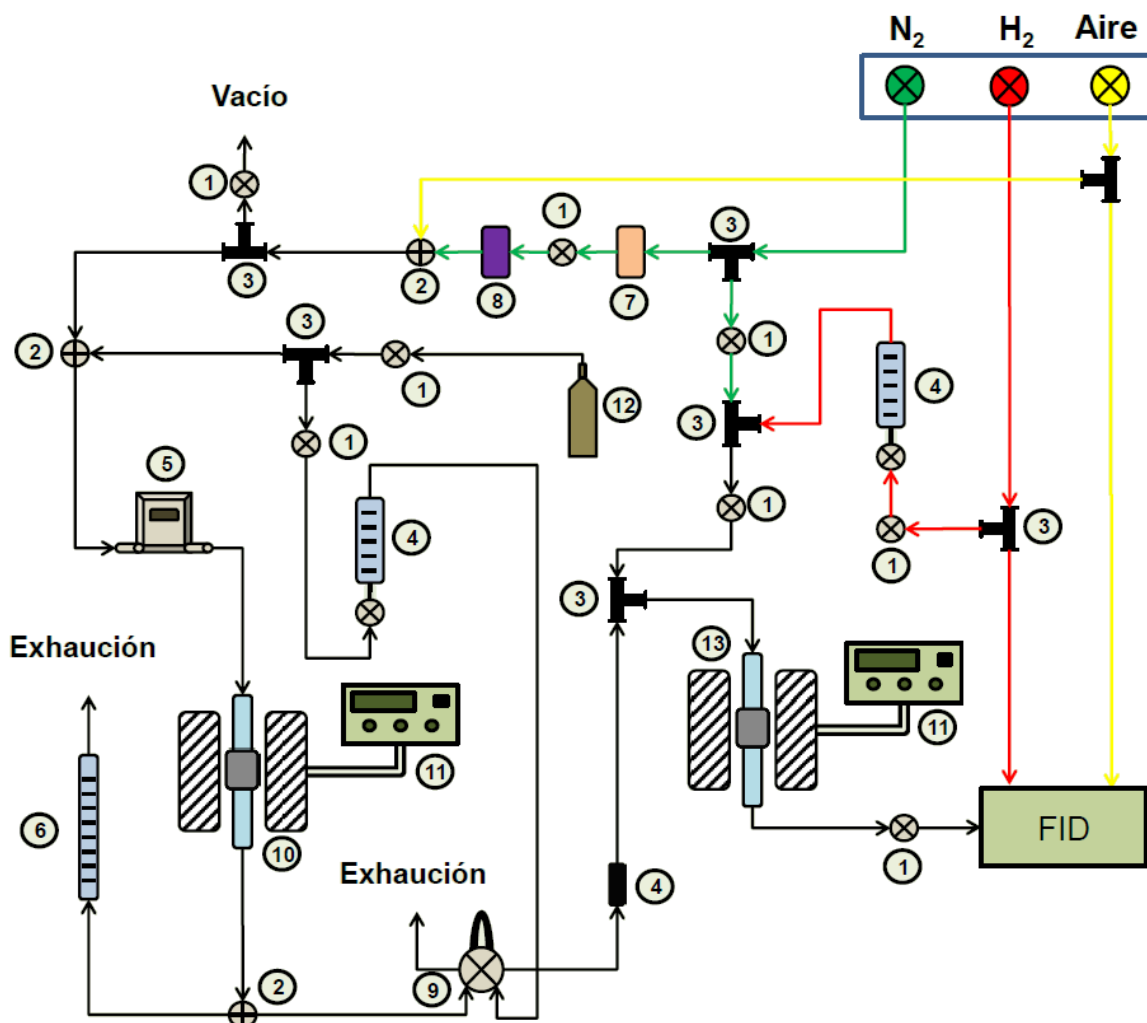


Figura III.7 Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO_2

Partes del equipo:

1. llaves de corte
2. válvula de tres vías
3. uniones metálicas tipo T
4. rotámetros
5. controlador de flujo másico
6. caudalímetro de burbuja
7. cartuchos de zeolita
8. cartucho de MnO
9. válvula de muestreo
10. reactor
11. controladores de temperatura
12. tubo de mezcla gaseosa 3,0 % CO_2/N_2
13. metanador

utilizado en cada experiencia, se construyó la curva de calibrado (Figura III.8). La pendiente de la recta que ajusta los puntos experimentales, es el factor de proporcionalidad entre el área del pico obtenido en el TPO y los correspondientes moles de carbón oxidado. De esta manera, el factor de calibración (f_{CO_2}) expresado en ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$) se obtiene como la inversa de la pendiente de dicha recta.

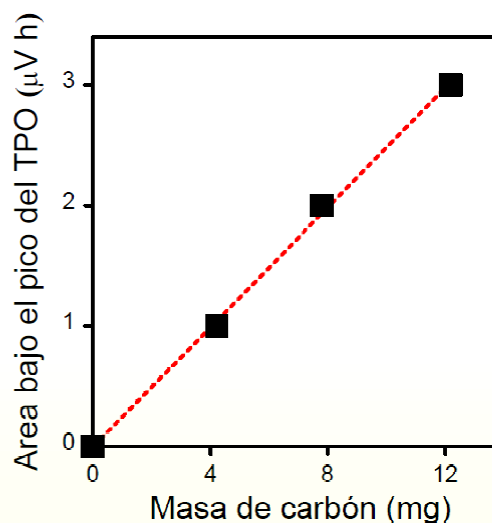


Figura III.8 Curva de calibrado del TPD de CO_2 .

- vi. **Determinación de la densidad de sitios básicos:** A partir de la información obtenida experimentalmente correspondiente a la señal del FID (μV) vs. tiempo (h), se construyeron los perfiles de TPD de CO_2 .

La velocidad de desorción (r_{CO_2}) se calculó por medio de la Ecuación III.26:

$$r_{\text{CO}_2} (\mu\text{mol/h g}) = \frac{S f_{\text{CO}_2} 60}{W} \quad (\text{Ec. III.26})$$

donde: r_{CO_2} es la velocidad de desorción de CO_2 ($\mu\text{mol/h g}$);
 S es la señal obtenida del detector FID durante el TPD de CO_2 (μV);
 f_{CO_2} es el factor de calibración ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$)
 W es la masa del catalizador (g);

Por medio de la integración de dicho perfil se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la densidad de sitios básicos (n_b) por medio de la Ecuación III.27:

$$n_b(\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{\text{CO}_2}}{W} \quad (\text{Ec. III.27})$$

donde: n_b es la densidad de sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$);
 A es el área bajo la curva del perfil de TPD de CO_2 ($\mu\text{V h}$);
 f_{CO_2} es el factor de calibración ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$);
 W es la masa del catalizador (g);

III.4.5.2. Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD de NH_3): Determinación del número de sitios ácidos superficiales

Para determinar la cantidad de sitios ácidos totales (n_a) presentes en la superficie de los catalizados, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y la distribución de fuerza de dichos sitios ácidos, se empleó la técnica de desorción de NH_3 a temperatura programada. La misma consiste en adsorber sobre la superficie del sólido NH_3 y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, al mismo tiempo que se registra la cantidad de gas desorbido en un espectrómetro de masas (Baltzers Omnistar).

III.4.5.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH_3

Las experiencias de TPD de NH_3 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.9. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (7),

sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor (7) es calefaccionado por un horno eléctrico (8) con una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (9). El reactor se conecta a una llave de tres vías (1) que permite la admisión de He o de la mezcla 1,0 % NH₃/He según corresponda. La salida del reactor se conecta a través de otra llave de tres vías (1), a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas (12) que actúa de detector cuando se realiza el TPD de NH₃.

Durante las experiencias de TPD se registró la evolución de las señales de los fragmentos identificados mediante la relación masa/carga (m/z), siendo las asignaciones de las mismas las presentadas en la Tabla III.6.

Tabla III.6: *Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de NH₃.*

Masa/Carga (m/z)	Asignación
4	He
15	NH ₃
16	NH ₃
17	NH ₃ + H ₂ O
18	H ₂ O
28	N ₂

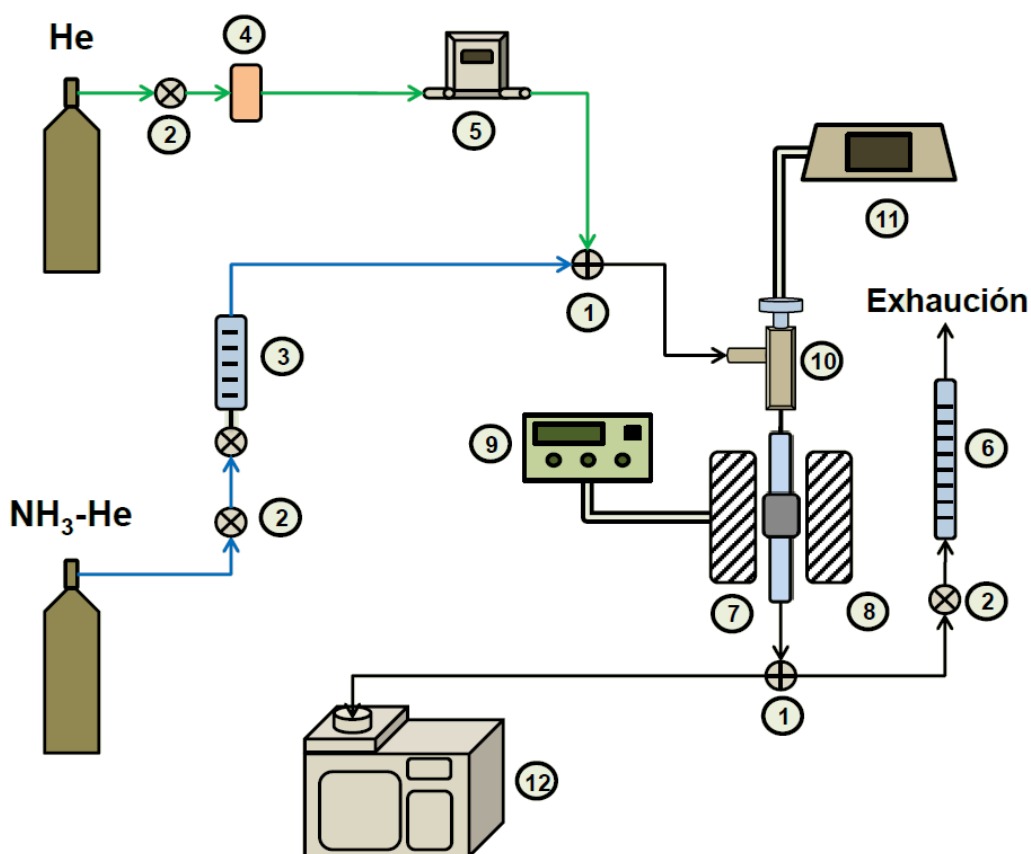
III.4.5.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH₃

El procedimiento para realizar las experiencias de TPD de NH₃ consta de las siguientes etapas:

- i. **Pretratamiento de la muestra a analizar:** Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en corriente de helio. Para esto se procedió a calentar la muestra (100-150 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una

velocidad de calentamiento de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

- ii. **Adsorción de NH₃ y barrido:** Luego del pretratamiento térmico, se realizó la adsorción de NH₃ a temperatura ambiente alimentando el reactor con una mezcla 1,0 % NH₃/He (60 ml/min) durante 20 minutos. Una vez realizada la saturación de la muestra con NH₃, se anuló la circulación de la mezcla NH₃/He y se eliminó el NH₃ excedente o débilmente adsorbido mediante un barrido en corriente de helio (60 ml/min) hasta lograr que la señal del fragmento de relación m/z: 16, característico del NH₃, permaneciera estable en el tiempo.
- iii. **Desorción de NH₃ a temperatura programada:** Luego del barrido en He, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una rampa de calentamiento de 10 K/min, en flujo de helio (60 ml/min). La evolución del NH₃ (m/z 16) desorbido durante la experiencia fue registrada en función del tiempo y la temperatura en el espectrómetro de masas.
- iv. **Determinación del factor de calibración:** El factor de calibración se determinó en base a las intensidades de la señal del fragmento de relación m/z = 16, empleando dos puntos experimentales: el primero cuando se alcanzó la saturación de la muestra y el segundo al finalizar el barrido del NH₃ débilmente adsorbido o en exceso presente en la fase gas.



Espectrómetro de masas

Figura III.9 Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH_3

Partes del equipo:

1. llaves de tres vías
2. llaves de corte
3. rotámetros
4. cartuchos de zeolita
5. controlador de flujo másico
6. caudalímetro de burbuja
7. reactor de cuarzo
8. horno eléctrico
9. controlador de temperatura
10. conector metálico con orificio para termocupla
11. medidor de temperatura
12. Espectrómetro de masas

Para realizar el cálculo del factor de calibración (f_c) se utilizó la Ecuación III.28:

$$f_c = \frac{C_{\text{NH}_3} F_T}{(S_{\text{STD}} - S_z)} \quad (\text{Ec. III.28})$$

- donde: C_{NH_3} es la concentración molar de NH_3 en la mezcla de NH_3/He :
0,0101 moles de NH_3 /moles totales;
- S_{STD} es la señal (Ampere) generada por la mezcla de 1,01 % NH_3/He ;
- S_z es la señal (Ampere) tomada como cero para la señal $m/z = 16$, antes de comenzar la etapa de desorción;
- F_T es el caudal molar total de mezcla 1,01 % v/v $\text{NH}_3\text{-He}$ empleado en la desorción de NH_3 (moles/h)

El valor de F_T se obtuvo empleando la ecuación de los gases ideales:

$$F_T = \frac{F_V P_T}{R T} = (\text{g mol/h}) \quad (\text{Ec. III.29})$$

- donde: F_V es el caudal volumétrico total de la mezcla 1,01 % NH_3/He empleado en la desorción de NH_3 : 3,6 L/h;
- P_T es la presión total: 1 atm (101,3 kPa);
- R es la constante de los gases: 0,082 L atm/mol K;
- T es la temperatura: 298,15 K.

- v. **Determinación de la densidad de sitios ácidos:** A partir de los valores de intensidad de la señal correspondiente al fragmento m/z : 16 en función

del tiempo durante la experiencia de TPD de NH_3 , se construyeron perfiles de TPD de NH_3 .

La velocidad de desorción (r_{NH_3}) se calculó a partir de la Ecuación III.30:

$$r_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol/h g}) = \frac{S f_{\text{NH}_3} 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.30})$$

donde: r_{NH_3} es la velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol/h g}$);
 S es la intensidad de la señal del fragmento de relación $m/z = 16$ (A);
 f_{NH_3} es el factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{A h}$)
 W es la masa del catalizador (g);
 10^6 es el factor de conversión entre μmol y mol.

Por medio de la integración del perfil de TPD de NH_3 se obtuvo el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la densidad de sitios ácidos (n_a) por medio de la Ecuación III.31:

$$n_a (\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{\text{NH}_3} 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.31})$$

donde: n_a es la densidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$);
 A es el área bajo la curva del perfil de TPD de NH_3 (A h);
 f_{NH_3} es el factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{A h}$);
 W es la masa del catalizador (g);
 10^6 es el factor de conversión entre μmol y mol.

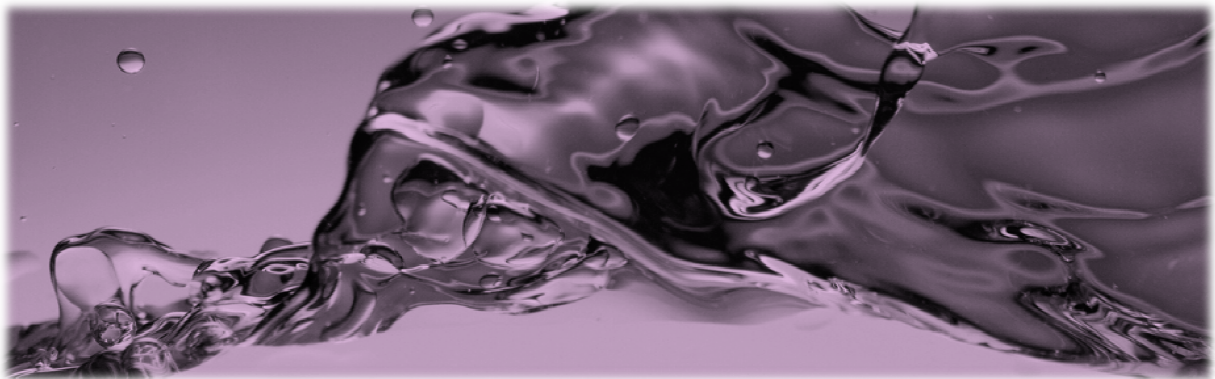
III.5. Bibliografía

- [1] J.F. Le Page, J. Catalyse de Contact., IPF., Ed. Technip. (1978).
- [2] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, Appl. Catal., 137 (1996) 149.
- [3] N. Ravasio, M. Antenori, M. Gargano, P. Mastrorilli, Tetrah. Let., 37 (1996) 3529.
- [4] V. Di Castro, M. Gargano, N. Ravasio, M. Rossi, Studies in Surface Science and Catalysis, 63 (1991) 95.
- [5] M.A. Koheler, J.C. Lee, O.L. Trimm, N.W. Cant, M.S. Wainwright, Appl. Catal., 31 (1987) 309.
- [6] J.C. Lee, D.L. Trimm, M.A. Kohler, M.S. Wainwright, N.W. Cant, Catal. Today, 2 (1988) 643.
- [7] M.A. Kohler, H.E. Curry-Hyde, A.E. Hughes, B.A. Sexton, N.W. Cant, Journal of Catalysis, 108 (1987) 323.
- [8] J. Di Cosimo, V. Díez, C. Apesteguía, Appl. Catal. A: General, 13 (1996) 149.
- [9] T. Holt, A.D. Logan, S. Chakraborti, A. Datye, Appl. Catal., 34 (1987) 100.
- [10] J.F. Le Page, Applied Heterogeneous Catalysis, Ed. Technip., (1979).
- [11] B. Magyar, Guide-Lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1982).
- [12] S. Brunauer, P.H. Enmmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [13] S.J. Gergg, K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, N.Y. (1982).
- [14] J. Simfelt, J. Carter, D.J. Yates, Catal., 24 (1972) 283.
- [15] M. Faraldos, C. Goberna, "Técnicas de análisis y caracterización de materiales" Editorial CSIC, Madrid (2002).

- [16] I.E. Wachs, Butterworth-Heinemann. "Characterization of catalytic materials" (1992).
- [17] Powder Diffraction File, Search Manual: Fink Method, JCPDS, USA (1978).
- [18] L. Azároff, Elements of X-Ray Crystallography, Mc Graw Hill, New York, (1968).
- [19] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, *J. Catal.*, 37 (1975) 424.
- [20] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal.Rev.*, 24 (1982) 233.
- [21] A.A. Vasilevich, G.P. Shapiro, A.M. Alekseev, T.A. Semenova, M.I. Markina, T.A. Vasileva, O.G. Budkina, *Kinet. Catal.*, 16 (1975) 1363.
- [22] J.W. Evans, M.S. Wainwright, A.J. Bridgewater, D.J. Young, *Appl. Catal.*, 7 (1983) 75.
- [23] M.A. Dandekar, M.A. Vannice, *J. Catal.*, 178 (1998) 621.
- [24] R.M. Dell, *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953) 195.
- [25] Th.J. Osinga, B.G. Linsen, W.P. Van Beek, *J. Catal.*, 7 (1967) 277.
- [26] B. Dvorák, J. Pasék, *J. Catal.*, 18 (1970) 108.
- [27] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma, Y. Obata, *J. Catal.*, 196 (2000) 195.
- [28] E.D. Guerreiro, O.F. Gorrioz, J.B. Rivarola, L.A. Arrúa, *Appl. Catal. A.*, 165 (1997) 259.
- [29] G.C. Bond, S.N.J. Namijo, *Catal.*, 118 (1989) 507.
- [30] D.A. Monti, A. Baiker, *J. Catal.*, 83 (1983) 323.
- [31] P. Malet, A. Caballero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84 (1988) 2369.
- [32] J. Anderson, K.C. Pratt, "Introduction to characterization and testing of catalysts", Academic Press, New York (1985).

CAPÍTULO IV

Puesta en marcha de los ensayos catalíticos



CAPÍTULO IV: Puesta en marcha de los ensayos catalíticos

IV.1. Ensayos catalíticos	5
IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica	5
IV.1.2. Descripción experimental	8
IV.1.3. Análisis cromatográfico	9
IV.1.3.1. Condiciones cromatográficas.....	10
IV.1.3.2. Cuantificación cromatográfica.....	13
IV.2. Identificación de compuestos por GC-MS	14
IV.2.1. Ionización electrónica.....	16
IV.2.2. Herramientas utilizadas en la identificación de compuestos por GC/MS	18
IV.2.3. Posibles fragmentaciones de las diferentes especies orgánicas involucradas en la conversión de C6OL	20
IV.3. Determinación de la conversión, selectividad y rendimiento en los ensayos de actividad catalítica	29
IV.4. Ensayo sin catalizador. Reacción térmica	33
IV.5. Repetitividad del ensayo catalítico	34
IV.6. Repetitividad del método de síntesis de catalizadores	37
IV.7. Bibliografía	39

Índice de Tablas

Tabla IV.1: Tiempos de retención y factores de respuesta relativos a n-heptano calculados por el método de número de carbonos efectivo (ECN), para los grupos de sustancias identificadas por GC-MS.	12
Tabla IV.2: Caracterización fisicoquímica realizada sobre el catalizador 8.5CuSiO ₂ .	35
Tabla IV.3: Caracterización fisicoquímica realizada sobre los catalizadores 8.0CuMgAl y 8.7CuMgAl.	38

Índice de Figuras

Figura IV.1: Fotografía del equipo de actividad catalítica.....	6
Figura IV.2: Equipo de actividad catalítica.....	7
Figura IV.3: Cromatograma típico obtenido en los ensayos catalíticos empleando catalizadores bifuncionales metal-básicos.....	11
Figura IV.4: Programación de temperatura del horno cromatográfico.....	11
Figura IV.5: GC/MS Varian Saturn 2000 (izq.) y esquematización del paso de una muestra por los principales componentes de un instrumento de espectroscopia de masas (der.).....	15
Figura IV.6: Formación del ión molecular por ionización de impacto electrónico y posibles fragmentaciones del mismo.....	17
Figura IV.7: Infografía: Cromatogramas obtenidos en el equipo GC-MS (se amplían algunas regiones), captura de la interfaz de usuario del software Mass Spec Calculator Professional 4.09 (MSCP) e informe de MSCP para la molécula nonan-5-one.	19

Figura IV.8: Secuencia de fragmentos esperada para los alcanos lineales.	21
Figura IV.9: Infografía: Espectro de masas de una de las sustancias identificada como C ₁₂ H, análisis teórico de posibles fragmentaciones e informe del software MSCP para la molécula 5-methylundecane.....	23
Figura IV.11: Doble transposición de McLafferty de un ejemplo de C ₁₂ O (7-methylundecan-5-one).....	25
Figura IV.10: Infografía: Espectro de masas de una de las sustancias identificada como C ₁₂ O, análisis teórico de posibles fragmentaciones e informe del software MSCP para la molécula 7-methylundecan-5-one.....	26
Figura IV.12: Formación del fragmento principal en alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Ejemplo realizado con alcoholes de C ₆ , entre los que se incluye el reactivo 2-hexanol.....	28
Figura IV.13: Formación del fragmento [M-18] ⁺ por deshidratación del ión molecular [M] ⁺	28
Figura IV.14: Conversión de C ₆ O en función del tiempo de reacción.....	34
Figura IV.15: Conversión de C ₆ OL y selectividad a los diferentes productos, en función del tiempo de reacción.....	36
Figura IV.16: Conversión de C ₆ O y rendimiento a los diferentes productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción.....	39

IV.1. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos mediante los cuales se investigó la transformación de 2-hexanol (C6OL) en compuestos aptos para ser utilizados como combustibles líquidos para el transporte, involucrando reacciones de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación, se realizaron bajo distintas condiciones operativas con el objeto de investigar el efecto de diversas variables tales como presión parcial del reactivo, temperatura de reacción, naturaleza química del catalizador (metálica, ácida o básica), tiempo de contacto, etc., sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. A continuación se describe el equipamiento y los procedimientos utilizados para llevar a cabo estas experiencias.

IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica

El armado real del equipo de actividad catalítica utilizado durante el desarrollo de la Tesis se muestra en la fotografía indicada como Figura IV.1. Mientras que en la Figura IV.2, se presenta el equipo de forma esquemática.

El mismo cuenta con un sistema de acondicionamiento de gases, compuesto por un cartucho de MnO (4) y otro de zeolita (5) para eliminar oxígeno y agua, respectivamente. Ambos cartuchos tienen sistemas independientes de llaves de corte (2) y válvulas de tres vías (3) destinados a la regeneración de la zeolita y el MnO.

El flujo de los gases N₂ e H₂, se regula por medio de un controlador de flujo

másico (6).

El reactivo utilizado (2-hexanol) es alimentado por medio de una jeringa impulsada por una bomba dosificadora (7). El reactivo ingresa al sistema a través de un inyector calefaccionado (8), donde es vaporizado mediante un serpentín y arrastrado por la corriente de gas de línea (N_2 o H_2).

La mezcla reaccionante ingresa a un reactor de flujo de vidrio (9), donde se producen las transformaciones químicas. La temperatura de reacción se regula a través de un horno eléctrico (10) acoplado a un controlador de temperatura (11).

Los productos de reacción circulan a través de una válvula de muestreo (13) antes de ingresar a un sistema de condensación (15) refrigerado con mezcla frigorífica.

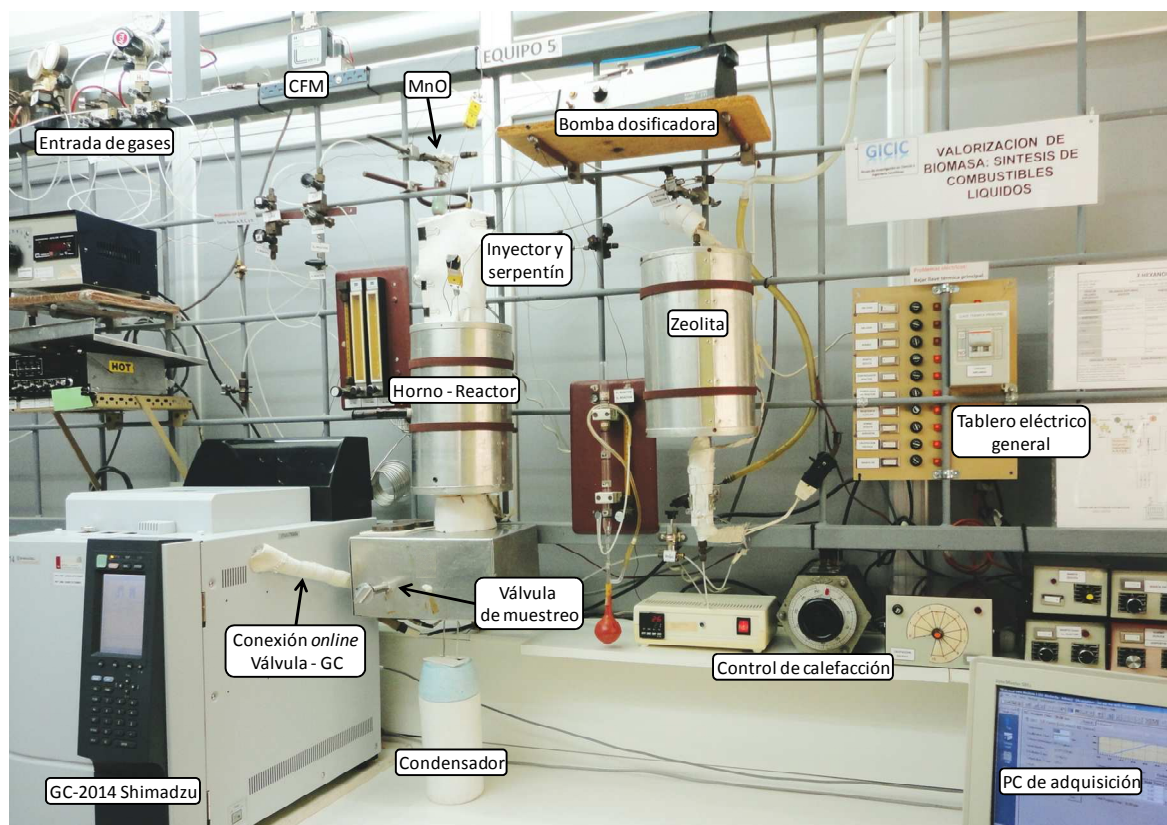


Figura IV.1: Fotografía del equipo de actividad catalítica.

La toma de muestra se realizó periódicamente a través de una válvula cromatográfica de muestreo (13), y el análisis del reactivo y los productos de la reacción se llevaron a cabo por cromatografía gaseosa (14).

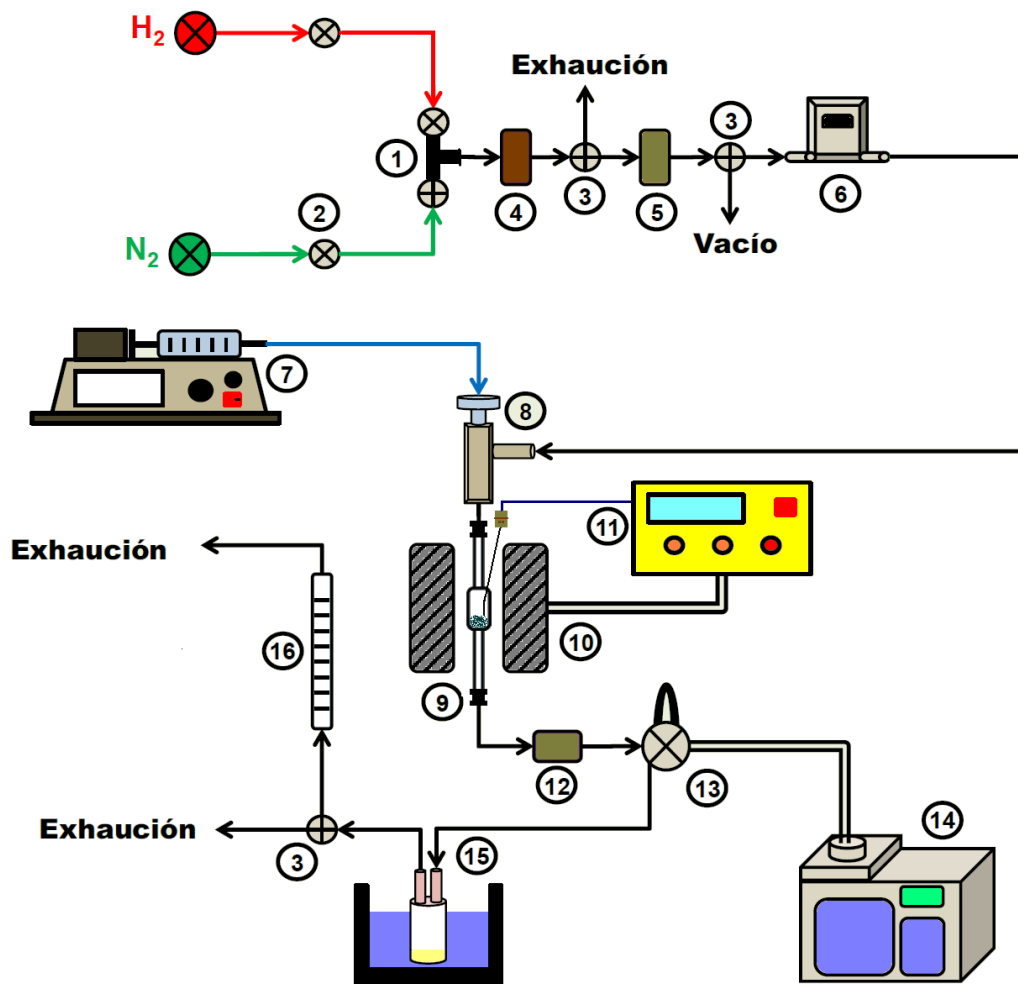


Figura IV.2: Equipo de actividad catalítica.

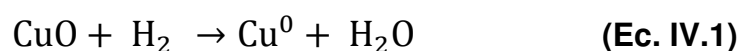
Partes del equipo:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. uniones metálicas tipo T | 9. reactor de vidrio con uniones tipo ULTRA-TORR |
| 2. llaves de corte | 10. horno eléctrico |
| 3. válvula de tres vías | 11. controlador de temperatura y termocupla |
| 4. cartuchos de MnO | 12. filtro de sólidos |
| 5. cartuchos de zeolita | 13. válvula cromatográfica de muestreo |
| 6. controlador de flujo másico | 14. cromatógrafo gaseoso |
| 7. bomba dosificadora | 15. condensador |
| 8. inyector | 16. caudalímetro de burbuja |

IV.1.2. Descripción experimental

Para llevar a cabo las experiencias de actividad catalítica empleando los catalizadores preparados y caracterizados durante esta Tesis se llevaron a cabo las siguientes etapas experimentales:

- i. **Pretratamiento térmico:** Los catalizadores se trataron térmicamente *in situ* a efectos de remover agua y CO₂ adsorbidos. El tratamiento se realizó en un reactor de lecho fijo, en flujo de N₂ (50 ml/min), con una velocidad de calentamiento de 10 K/min y mantenido a temperatura de calcinación durante 1 hora. Las temperaturas de calcinación de los catalizadores se encuentran detalladas en las Tablas III.1, III.2 y III.3. Al finalizar el pretratamiento térmico, el catalizador se dejó enfriar en el reactor hasta 573 K en N₂ empleando el mismo caudal volumétrico y una velocidad de enfriamiento de 5 K/min.
- ii. **Activación de catalizadores con Cu en su formulación:** Esta etapa consistió en la transformación del óxido de cobre al estado de cobre metálico. Se empleó hidrógeno puro como gas reductor. Las reacciones de reducción se inician sobre la superficie del sólido y continúan hacia el interior del mismo. El proceso de reducción del óxido de cobre puede representarse como en la Ecuación IV.1.



La reducción del catalizador se realizó a 573 K durante 1 hora, utilizando una corriente de H₂ puro de 50 ml/min.

Al finalizar la reducción del catalizador el sistema se llevó a temperatura de reacción a una velocidad de enfriamiento de 5 K/min.

Cuando la reacción se llevó a cabo en atmósfera de N₂, se procedió a realizar el barrido del H₂ remanente con un flujo de N₂ de 50 mL/min, durante 20 min y luego se ajustó el caudal correspondiente a las condiciones de reacción y se dejó estabilizar el mismo por 10 min.

- iii. **Reacción:** Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en el equipo de la Figura IV.2, a presión atmosférica y a 573 K. El reactivo C6OL (Aldrich, GC, 99 % de pureza) se alimentó al reactor por medio de una bomba de jeringa (SAGE INSTRUMENTS, Model 341 Syringe Pump) y se vaporizó en una corriente de N₂ ó H₂ de modo de obtener una presión parcial de C6OL de 4,1 kPa. Los productos de reacción se analizaron *on line* por cromatografía gaseosa mediante un cromatógrafo equipado con un detector de ionización de llama (FID). La toma de muestra se realizó cada 0,5 h, durante 5 horas, por medio de una válvula cromatográfica de muestreo.

IV.1.3. Análisis cromatográfico

Para realizar el análisis de las muestras provistas por la válvula de muestreo, se utilizó un cromatógrafo “Shimadzu GC-2014” equipado con un

detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar de sílica fundida de composición 5 % difenil polisiloxano – 95 % dimetil polisiloxano (HP-5 Agilent Technologies).

IV.1.3.1. Condiciones cromatográficas

Las condiciones empleadas en el cromatógrafo fueron las siguientes:

- i. Temperatura del inyector: 523 K
- ii. Temperatura del detector: 543 K
- iii. Caudal de H₂ en el FID: 30 mL/min
- iv. Caudal de aire en el FID: 300 mL/min
- v. Caudal del gas de arrastre (N₂) en la columna: 3,5 mL/min
- vi. Tiempo de inyección de la válvula cromatográfica de muestreo: 1 min
- vii. El programa de temperatura empleado en el horno del cromatógrafo se presenta en la Figura IV.3. El tiempo total del programa de temperatura es de 20,5 min.

En la Figura IV.4 se observa un cromatograma típico obtenido durante un ensayo catalítico llevado a cabo sobre un catalizador ZCuM_I(M_{II}). En el mismo se observan los picos correspondientes al reactivo y a los distintos productos obtenidos a partir de las reacciones consecutivas de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación. Estos aparecen con sus correspondientes tiempos de retención. Los productos obtenidos se identificaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), como

será explicado más adelante. Se asignaron un total de 102 picos, como “compuesto oxigenado” o “hidrocarburo”. Luego los mismos se agruparon por grupo funcional siendo compuestos oxigenados (C_nO : suma de cetonas y alcoholes) e hidrocarburos (C_nH), donde n es el número de átomos de carbono. Los rangos de tiempos

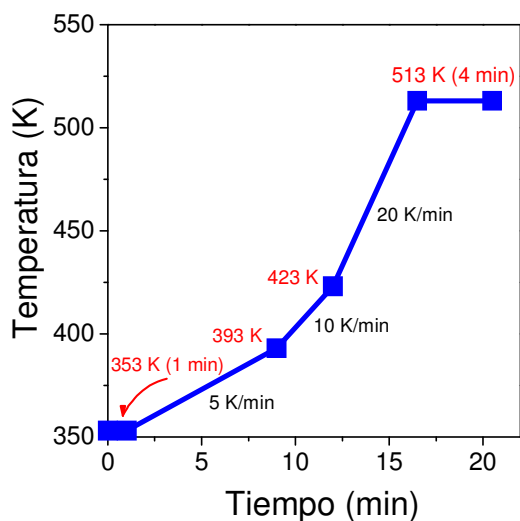


Figura IV.4: Programación de temperatura del horno cromatográfico.

de retención asignados a cada grupo de compuestos se presentan en la Tabla IV.1.

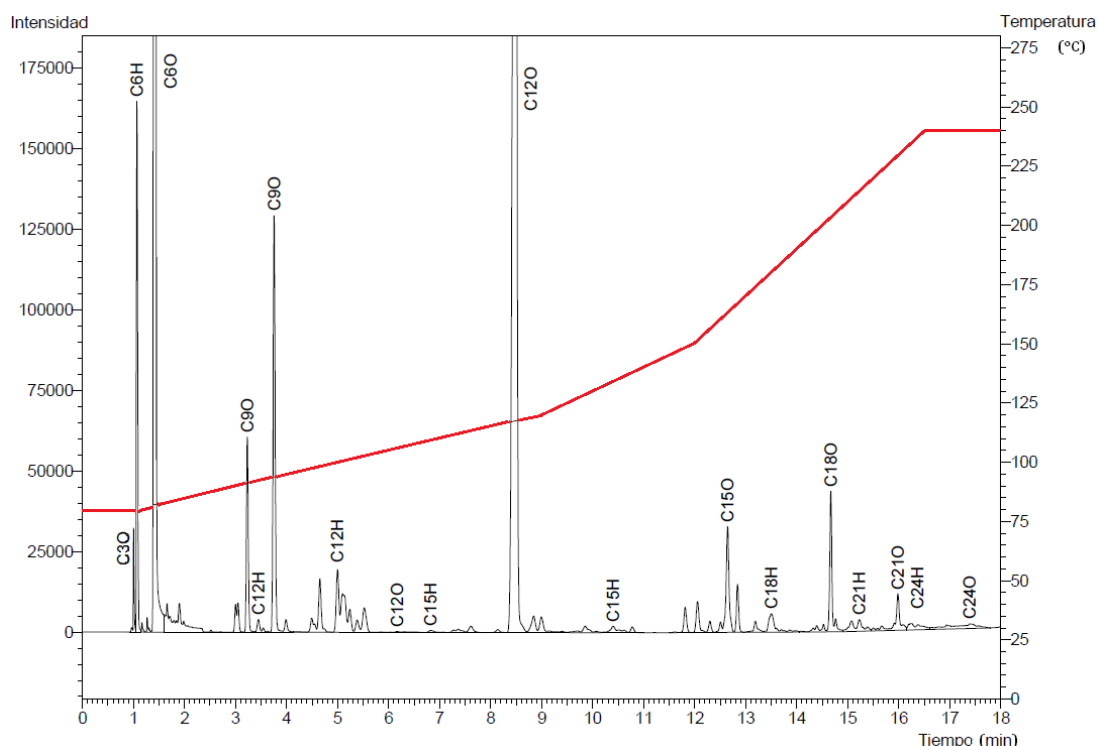


Figura IV.3: Cromatograma típico obtenido en los ensayos catalíticos empleando catalizadores bifuncionales metal-básicos. C_nO (suma de alcoholes y cetonas), C_nH (hidrocarburos), donde n es el número de átomos de carbono.

Tabla IV.1: *Tiempos de retención y factores de respuesta relativos a n-heptano calculados por el método de número de carbonos efectivo (ECN), para los grupos de sustancias identificadas por GC-MS.*

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta ^{a,b}
C3	0,90 - 1,05	0,4929
C6H	1,05 - 1,15	1,0300
C6O	1,15 - 1,50	0,7146
(2-hexanona) C6K ^c	1,42	0,7146
(2-hexanol) C6OL ^c	1,43	0,7355
C9H	1,50 - 2,35	1,0044
C9O	2,35 - 3,35	0,8051
C12H-A	3,35 - 3,65	1,0080
C9O	3,65 - 4,10	0,8051
C12H	4,10 - 6,10	1,0080
C12O	6,10 - 6,70	0,8543
C15H-A	6,70 - 6,90	1,0109
C12O	6,90 - 10,15	0,8543
C15H	10,15 - 11,10	1,0109
C15O	11,10 - 12,95	0,8852
C18H	12,95 - 14,05	1,0124
C18O	14,05 - 14,95	0,9064
C21H	14,95 - 15,45	1,0135
C21O	15,45 - 16,15	0,9218
C24H	16,15 - 16,55	1,0144
C24O	16,55 - 18,00	0,9336

^a Estimado por el método de número de carbonos efectivo; ^b Para C_nO se adoptó el factor de respuesta correspondiente a la cetona C_nK; ^c Compuestos incluidos en el grupo C6O.

IV.1.3.2. Cuantificación cromatográfica

Con el objeto de cuantificar el reactivo y los productos durante la reacción, se consideró que el número de moles de un compuesto i contenido en el volumen de muestreo de la válvula de inyección cromatográfica es igual al área del pico cromatográfico de ese compuesto químico dividido por el producto entre su factor de respuesta en el detector y su peso molecular, tal como se indica en la Ecuación IV.2:

$$N_i = \frac{A_i}{f_i \text{ PM}} \quad (\text{Ec. IV.2})$$

donde: N_i el número de moles del compuesto i ;

A_i es el área porcentual del pico cromatográfico correspondiente al compuesto i ;

f_i es el factor de respuesta del detector para el compuesto i (%área /g);

PM es el peso molecular del compuesto i (g/mol).

Para efectuar el análisis en línea de los productos de reacción y poder realizar el cálculo de la conversión de C6OL y de las selectividades y rendimientos de los distintos productos obtenidos a partir de las áreas de los picos, fue necesario calcular previamente el factor de respuesta relativo del compuesto “ i ”.

Los primeros f_i tabulados fueron determinados de forma experimental por Dietz [1], para diversos compuestos en el detector de ionización de llama (FID),

usando como estándar el n-heptano para el cual es definido un factor de respuesta relativo de 1.0. Debido a la cantidad y diversidad de productos obtenidos, y a que en la mayoría de los casos estas sustancias no están disponible comercialmente para obtener experimentalmente los f_i , los mismos se estimaron de forma teórica por el “método de número de carbonos efectivo” (método ECN) de acuerdo con Scanlon y Willis [2]. Se utilizó además como referencia los resultados obtenidos por Katritzky *et al* [3] que correlacionan los f_i obtenidos mediante este método con los determinados de forma experimental por Dietz [1], ampliamente utilizados en bibliografía.

IV.2. Identificación de compuestos por GC-MS

La Espectrometría de Masas (MS) es una técnica de análisis que se basa en la separación de acuerdo a las relaciones masa/carga (m/z) de especies cargadas formadas a partir de la ionización de una muestra. La MS suministra información muy valiosa sobre los compuestos químicos que permiten determinar:

- el peso molecular de una sustancia (ión molecular),
- la fórmula molecular de la sustancia y a partir de ésta conocer el número de insaturaciones que presenta,
- la estructura molecular (mediante el patrón de fragmentaciones), así como la composición isotópica en sustancias naturales o marcadas isotópicamente

Para obtener el espectro de masas de un compuesto determinado que forma parte de una mezcla, primero hay que separarlo por cromatografía (líquida o gaseosa) y posteriormente analizar cada componente por MS. En esta tesis, se utilizó Cromatografía de Gases acoplada con Espectrometría de Masas (GC/MS). Los espectros fueron obtenidos mediante el modo de ionización de impacto electrónico en un instrumento marca Varian Saturn 2000, Figura IV.5 (izq.). La columna cromatógráfica empleada fue una VF-17 ms Factor Four Varian no polar (DF: 0.25 (m, ID: 0.25 mm, L: 30 m) y trabajó con un caudal de carrier (He) de 1 ml/min. El programa de temperatura del horno de la columna fue el siguiente:

- T inicial: 80 °C (1 min);
- 120 °C a 5 °C/min (0 min)
- 150 °C a 10 °C/min (0 min)
- 240 °C a 20 °C/min (20 min).

El detector de masas de trampa iónica del GC-MS trabajó a 200 °C y el inyector del GC trabajó a 280 °C en modo split (se utiliza un divisor de flujo a la entrada de

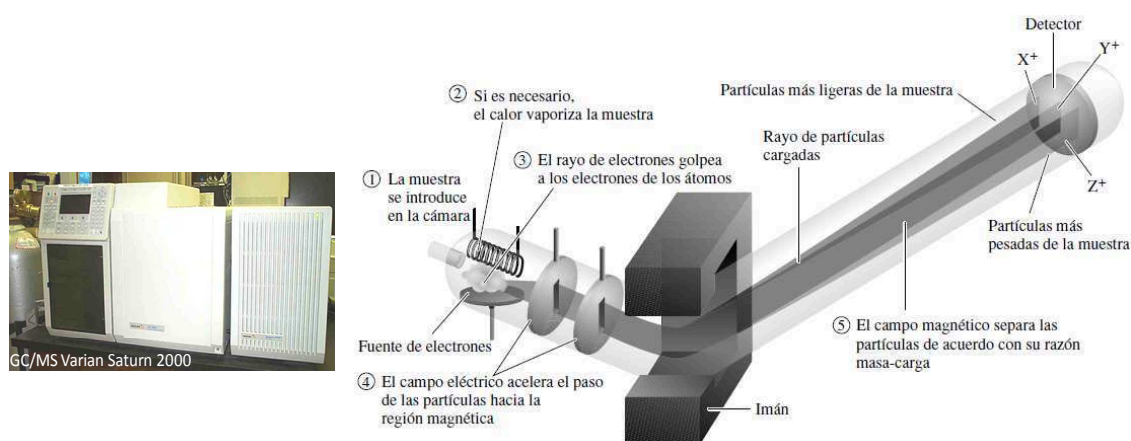


Figura IV.5: GC/MS Varian Saturn 2000 (izq.) y esquematización del paso de una muestra por los principales componentes de un instrumento de espectroscopia de masas (der.).

la columna que desecha parte del analito introducido) con una relación 50/1. La muestras analizadas corresponden a condensados obtenidos a la salida del reactor en experiencias de conversión de C6OL sobre el catalizador bifuncional 8.0CuMgAl.

El trabajo realizado en la identificación de los compuestos demandó un gran esfuerzo de estudio e interpretación teórica, de puesta a punto de las condiciones operativas tanto en cromatografía como en espectrometría de masas que permitieran obtener una buena resolución de los picos en el cromatograma y óptimos espectros de masas. La puesta a punto en el GC/MS y en el GC del equipo de actividad catalítica para la identificación de los compuestos, incluso involucró el cambio de la columna capilar en el equipo de actividad catalítica (teniendo que ser repetidas muchas de las experiencias de conversión de C6OL, con el nuevo sistema analítico). Sin embargo, en las siguientes secciones se buscará hacer hincapié en detallar como se realizó el análisis de los espectros de masas obtenidos.

IV.2.1. Ionización electrónica

Previamente se mencionó que los espectros fueron obtenidos mediante el modo de ionización de impacto electrónico. El proceso de ionización se lleva a cabo cuando electrones de alto voltaje (producidos por un filamento incandescente de wolframio o renio), son acelerados a través de un campo eléctrico, Figura IV.5 (der.), adquiriendo una energía cinética considerable que al interactuar con moléculas (M) del analito en cuestión originan especies cargadas llamadas iones (Figura IV.6). Es decir, el primer proceso que tiene lugar es la

separación de un electrón de una de las capas electrónicas más externas originando el ión molecular en forma de un catión radical $[M]^{\bullet+}$. La masa de este ión corresponde a la masa molecular del compuesto. Además, la gran cantidad de energía no sólo es suficiente para provocar la ionización de la muestra sino que es capaz de romper un gran número de enlaces y producir numerosas fragmentaciones a partir del ión molecular (Figura IV.6), que podrán ser utilizadas en la determinación de la estructura de la molécula ya que estas fragmentaciones son características de la presencia de diferentes grupos funcionales y tipos de esqueletos carbonados. Estas fragmentaciones dan lugar a numerosas especies distintas: iones, radicales y compuestos neutros. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el espectro de masas sólo se observan las señales correspondientes a especies cargadas (iones).

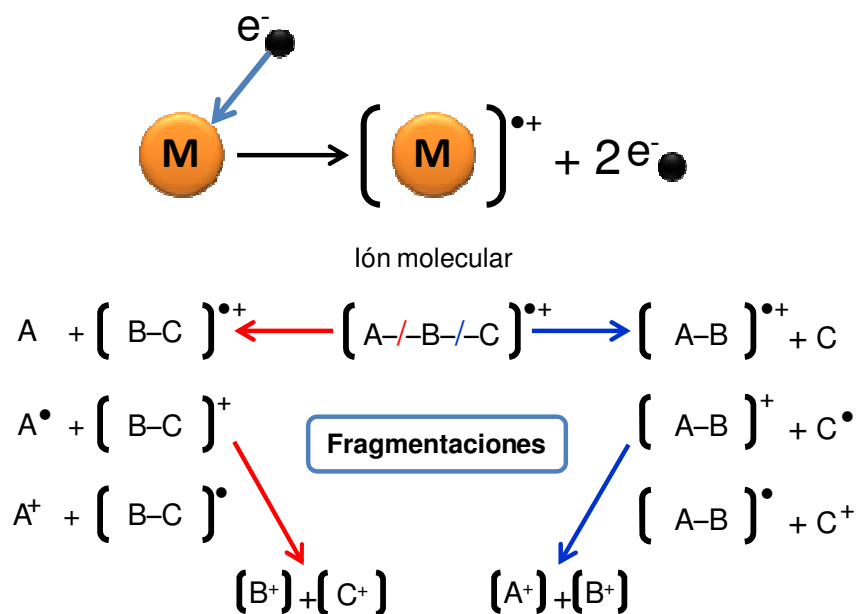


Figura IV.6: Formación del ión molecular por ionización de impacto electrónico y posibles fragmentaciones del mismo.

IV.2.2. Herramientas utilizadas en la identificación de compuestos por GC/MS

En la actualidad, la técnica de espectrometría de masas permite reconocer fácilmente una serie de grupos funcionales al estudiar detalladamente los espectros de masas, si se tienen en cuenta varios factores como:

- mecanismos específicos de reacción,
- secuencias de descomposición,
- números de masa de los fragmentos.

Debido al gran número y diversidad de compuestos presentes en las muestras analizadas por GC/MS (ver cromatogramas obtenidos, Figura IV.7), que en su mayoría no están catalogados (no cuentan con número de registro CAS), sólo los compuestos más sencillos como hexano, 2-hexanol, 2-hexanona y algunos isómeros de cetonas de C9 pudieron ser identificados por comparación con la base de datos de espectros de masa de referencia (NIST) que posee el instrumento [4]. Para la identificación del resto de las sustancias se realizó un estudio bibliográfico a partir del cual se estableció un compendio de reglas básicas, que permiten deducir como se produciría la fragmentación del compuesto esperado, como se explicará más adelante. Además, se seleccionaron diferentes herramientas informáticas de análisis en base a los factores enunciados anteriormente tales como ChemBioDraw 12 [5] y Mass Spec Calculator Professional™ 4.09 (MSC) [6], Figura IV.7. El programa ChemBioDraw es una herramienta que nos permite dibujar rápidamente la estructura molecular de un compuesto y fragmentarlo en los enlaces que se seleccionen, obteniendo luego el

peso molecular de los fragmentos resultantes. Mientras que el software Mass Spec Calculator Professional™, es específico para la técnica de espectrometría de masas y suministra capacidades de dibujo, fragmentación y autofragmentación. El software MSC soporta 79 elementos, incluyendo todos los datos elementales, tales como masa, número de isótopos, etc. Luego de dibujar la estructura molecular del compuesto se pueden obtener los valores de m/z correspondientes realizando la fragmentación de forma manual o automática.

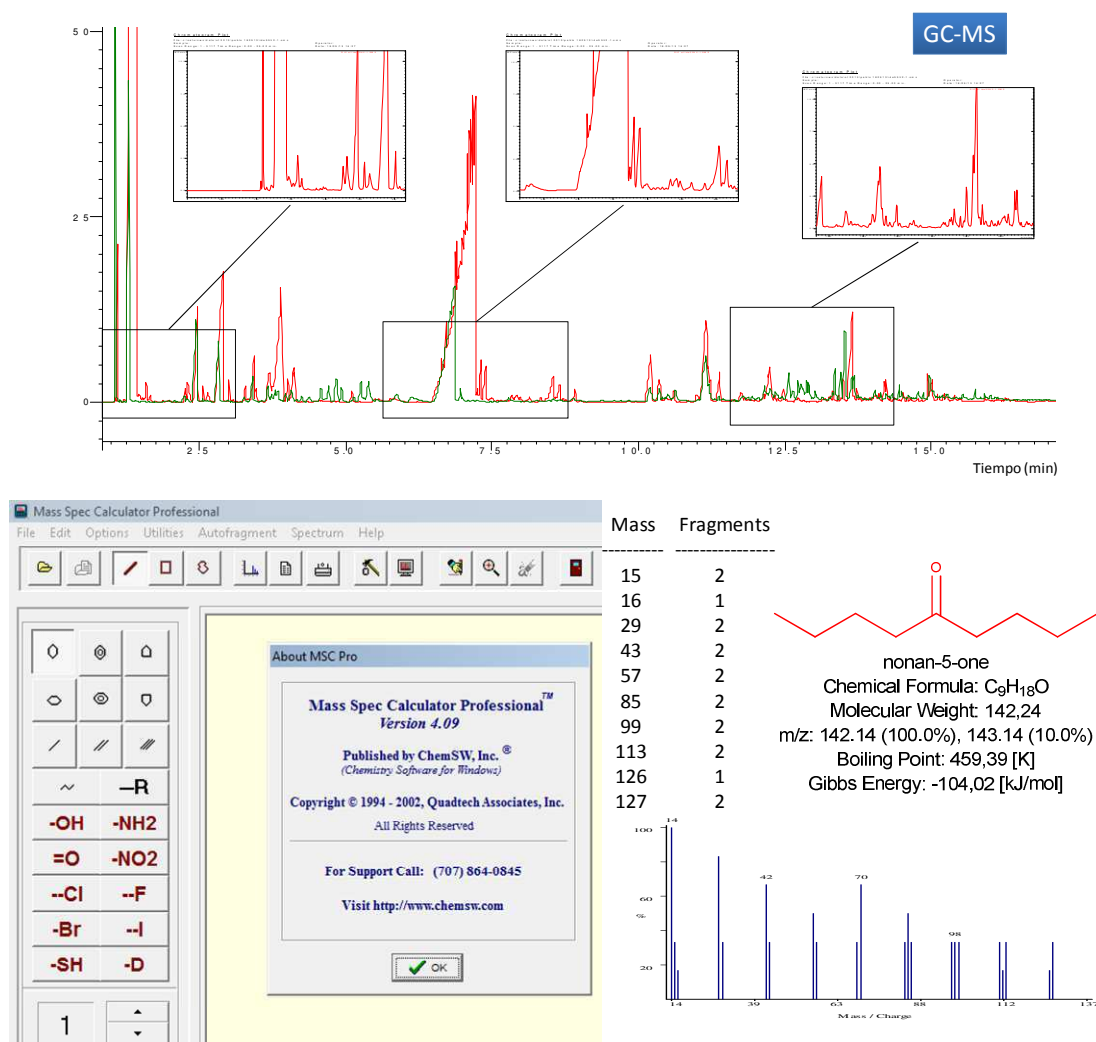


Figura IV.7: Infografía: Cromatogramas obtenidos en el equipo GC-MS (se amplían algunas regiones), captura de la interfaz de usuario del software Mass Spec Calculator Professional 4.09 (MSCP) e informe de MSCP para la molécula nonan-5-one.

Además, permite digitalizar los espectros de masas obtenidos en el equipo de MS y trabajar sobre los mismos para determinar la estructura de los compuestos, entre otras utilidades.

IV.2.3. Posibles fragmentaciones de las diferentes especies orgánicas involucradas en la conversión de C6OL

Como se indicó en la sección de “Análisis cromatográfico”, a partir de la identificación de la masa del ión molecular y del grupo funcional, se procedió a agrupar los compuestos por número de átomos de carbono y diferenciando entre oxigenados e hidrocarburos, estableciéndose para los grupos los correspondientes rangos de tiempos de retención cromatográficos (Tabla IV.1). Se identificaron los compuestos correspondientes a 102 picos cromatográficos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que muchos de estos picos están formados por dos o más isómeros, por lo que la diversidad de productos es amplia. Esta es una de las principales razones por las que se decidió agrupar los compuestos para un mejor entendimiento del proceso catalítico.

A continuación se realiza una recopilación de las reglas básicas [7,8,9] que permitieron reconocer el grupo funcional y el peso molecular de las sustancias a partir de los fragmentos m/z obtenidos y su distribución en el espectro de masas.

1) Alcanos lineales

- i. La señales están separadas regularmente por 14 unidades de masa ($-CH_2-$), cuyos máximos están en la serie homóloga de los iones alquilo: $m/z = 29, 43, 57, 71, 85, \text{etc. } (C_nH_{2n+1})$, Figura IV.8.

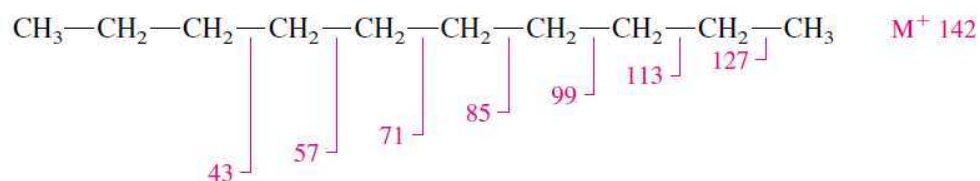


Figura IV.8: Secuencia de fragmentos esperada para los alcanos lineales [9].

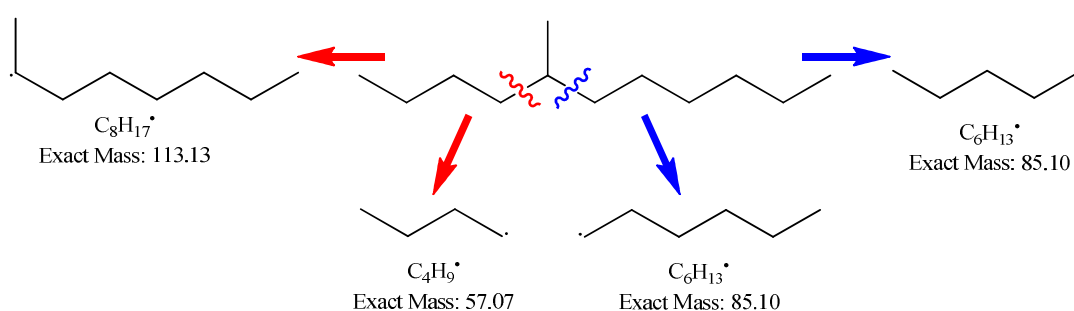
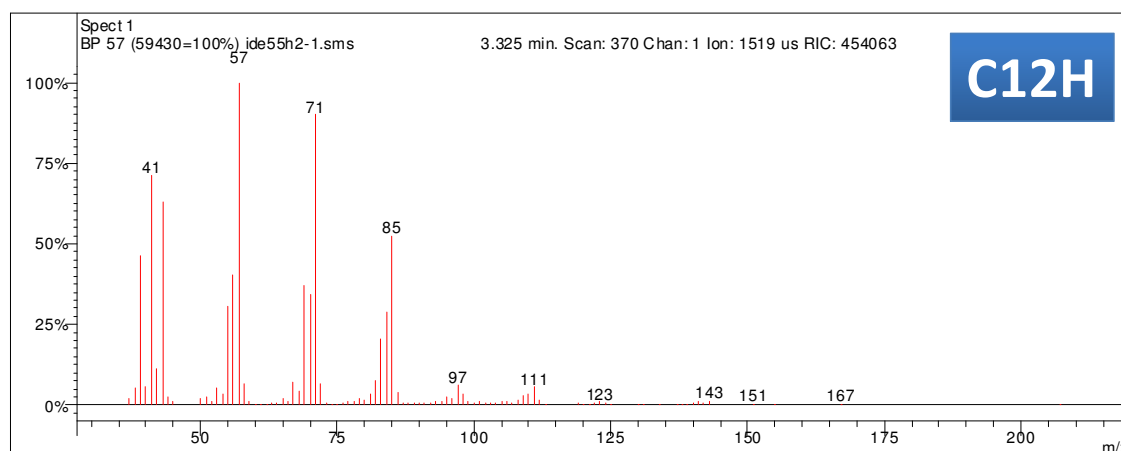
- ii. Las señales principales son acompañadas de otras más débiles que proceden de reacciones de deshidrogenación, secuencia de relaciones $m/z = 27, 41, 55, 69, 83$, etc. ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$).
- iii. Todos los fragmentos se generan a partir del ión molecular, no es posible la pérdida de 14 unidades de masa atómica.
- iv. La intensidad de las señales presenta un máximo en los valores de $m/z = 43, 57, 71$; correspondiente a los fragmentos de C3 a C5, que son los más estables y luego disminuye continuamente a medida que aumenta el número de carbonos, alcanzando un mínimo para $[M - 15]^+$, Figura IV.9.
- v. El ión molecular $[M]^+$ es intenso en especies con bajo número de carbono y disminuye al aumentar la longitud de la cadena, pero siempre puede ser medido.

2) Alcanos ramificados

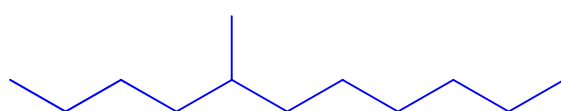
- i. Los alcanos ramificados presentan la misma secuencia de máximos que los alcanos lineales ($m/z = 43, 57, 71$). Sin embargo, su distribución regular de intensidades se ve interrumpida por un aumento en la intensidad de los fragmentos originados por ruptura en los puntos de ramificación de la molécula, Figura IV.9.
- ii. Las rupturas más favorecidas serán aquellas que dan el carbocatión más estable (terciario > secundario > primario > CH_3^+) y al fragmento radicalico más grande.
- iii. El ión molecular $[\text{M}]^+$ muestra una intensidad menor que la obtenida en los alcanos lineales y disminuye a medida que la molécula presenta más ramificaciones, pudiendo no observarse para alcanos muy ramificados.

3) Alquenos no cíclicos

- i. La presencia del enlace $\text{C}=\text{C}$ genera una serie característica de fragmentos insaturados con $m/z = 41, 55, 69, 83$, etc. ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$). Dos unidades de masa menos que en el caso de los alcanos (correspondientes al par de hidrógenos menos por la presencia del doble enlace).



Informe de MSCP: C12H



5-methylundecane
Chemical Formula: $C_{12}H_{26}$
Molecular Weight: 170.33
m/z: 170.20 (100.0%), 171.21 (13.3%)
Boiling Point: 473.72 [K]
Gibbs Energy: 47.72 [kJ/mol]

Mass Fragments	Frecuency
15	3
29	2
43	2
57	2
71	1
85	2
99	1
113	2
127	2
141	2
155	3

Figura IV.9: Infografía: Espectro de masas de una de las sustancias identificada como C12H, análisis teórico de posibles fragmentaciones e informe del software MSCP para la molécula 5-methylundecane.

- ii. La intensidad del ión molecular $[M]^+$, es relativamente mayor que en los alcanos como consecuencia de la estabilización adicional producto del doble enlace.
- iii. Si el alqueno es lineal, la distribución de intensidades a lo largo del espectro es regular, similar a la presentada por los alcanos.
- iv. Mayormente, las fragmentaciones ocurren en posición β al doble enlace (fragmentación alílica). Pero pueden darse en posición α al doble enlace dando un fragmento olefínico neutro (en alquenos terminales se produce la pérdida de etileno).
- v. En general, por medio de esta técnica no es posible determinar la posición del doble enlace, ya que éste puede migrar fácilmente durante los procesos de ionización y fragmentación.

4) Cetonas Alifáticas

- i. En los espectros correspondientes a las cetonas alifáticas se observan picos moleculares relativamente intensos, alternados con otros de menor intensidad, hasta pesos moleculares medios. Las cetonas de cadenas largas y ramificadas, son reconocidas con mayor facilidad, Figura IV.10.
- ii. La fragmentación mayoritaria es la escisión de los enlaces C-C contiguos al grupo carbonilo para dar fragmentos carbonados $[M - R]^+$

y carbonilados $[M - COR']^+$. Estos últimos pueden perder fácilmente el grupo carbonilo (C=O) formándose nuevos fragmentos alquílicos $[M - R']^+$.

- iii. Cuando las dos cadenas alquílicas pueden dar transposiciones de MacLafferty (presencia de hidrógenos en posición γ) se verá favorecida la reacción por la cadena más larga. También pueden observarse los iones correspondientes a una doble transposición de MacLafferty (ocurre con la cadena más corta que permaneció en el fragmento carbonilado luego de la primera transposición). La transposición de MacLafferty también ocurre en los alquenos, a través del doble enlace y un H^γ , Figura IV.11.

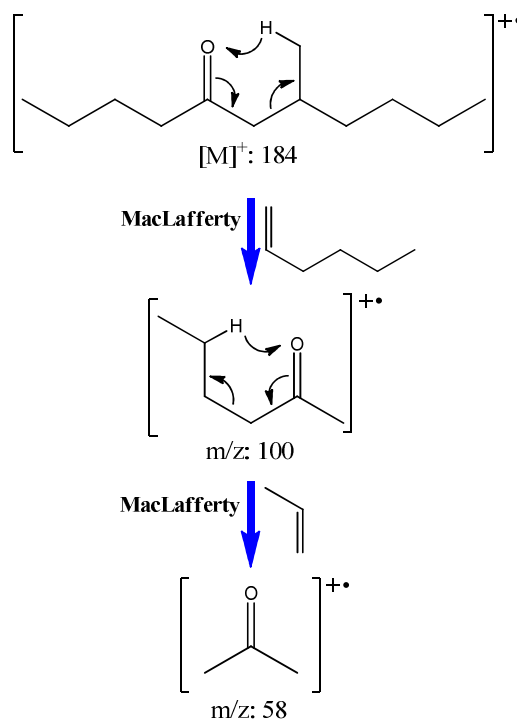
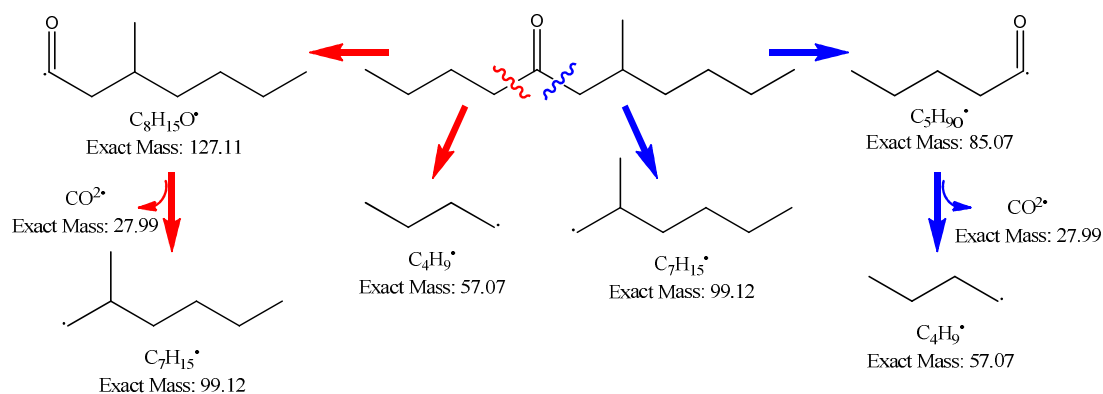
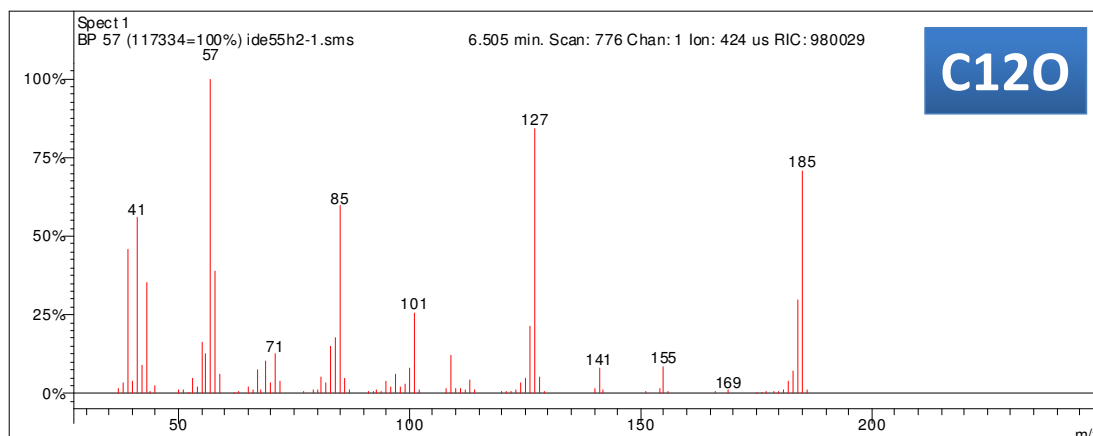
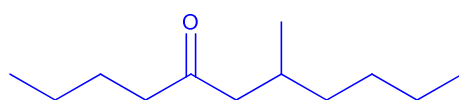


Figura IV.10: Doble transposición de MacLafferty de un ejemplo de C₁₂O (7-methylundecan-5-one).



Informe de MSCP: C120



7-methylundecan-5-one
 Chemical Formula: $C_{12}H_{24}O$
 Molecular Weight: 184,32
 m/z: 184.18 (100.0%), 185.19 (13.3%),
 186.19 (1.0%)
 Boiling Point: 527,59 [K]
 Gibbs Energy: -81,2 [kJ/mol]

Mass Fragments	Frecuency
15	3
16	1
29	2
43	2
57	2
85	2
99	2
127	2
141	2
155	2
168	1
169	3

Figura IV.11: Infografía: Espectro de masas de una de las sustancias identificada como C120, análisis teórico de posibles fragmentaciones e informe del software MSCP para la molécula 7-methylundecan-5-one.

5) Alcoholes alifáticos acíclicos

- i. En estos compuestos el pico correspondiente al ion molecular es de poca intensidad. En particular, cuando el alcohol es terciario es muy difícil observarlo.
- ii. La identificación del ión molecular es compleja debido a la aparición de un pico a $[M-2]^+$ correspondiente a la formación del aldehído (si el alcohol es primario) o de la cetona, por procesos de deshidrogenación. Además, en los alcoholes primarios, puede observarse un pico a $[M-3]^+$ por eliminación de todos los hidrógenos del C_1 ($R-C=O$)⁺•.
- iii. La fragmentación ocurre mayoritariamente en el enlace en posición β respecto del oxígeno. La secuencia de fragmentos característica de los alcoholes corresponde a $m/z = 31, 45, 59, 73, \text{etc.}$ ($C_nH_{2n+1}O$).
- iv. Los alcoholes primarios ($CH_2=OH^+$) dan un pico importante a $m/z = 31$, los secundarios ($RCH=OH^+$) a $m/z = 31 + R$ (45, 59, 73, etc.) y los terciarios ($R_2C=OH^+$) a $m/z = 31 + R + R$ (59, 73, etc.), Figura IV.12.
- v. Frecuentemente se observa un pico a $[M-18]^+$ con una intensidad similar al pico del ión molecular, debido a la pérdida de H_2O que da lugar a la correspondiente olefina y a sus productos de fragmentación, Figura IV.13.

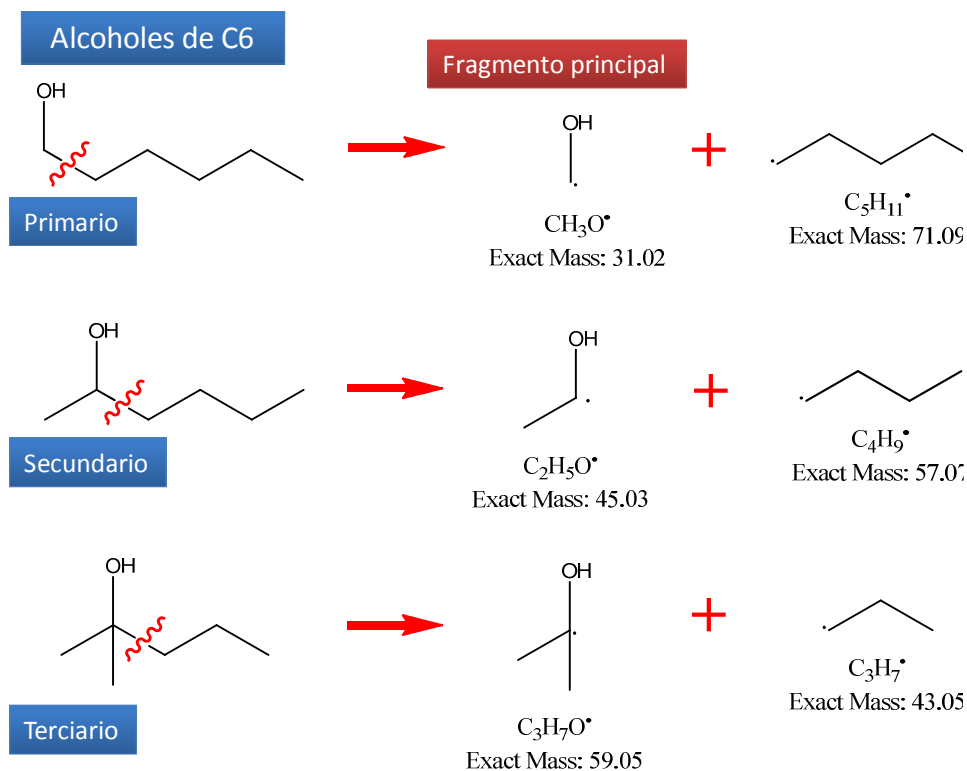


Figura IV.12: Formación del fragmento principal en alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Ejemplo realizado con alcoholes de C6, entre los que se incluye el reactivo 2-hexanol.

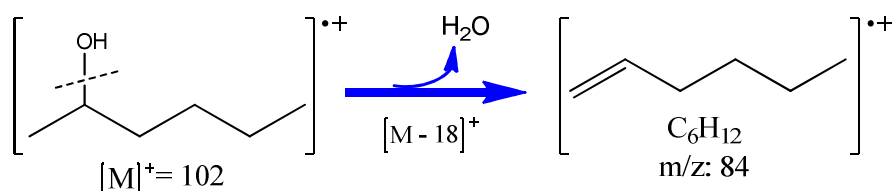


Figura IV.13: Formación del fragmento $[M-18]^+$ por deshidratación del ión molecular $[M]^+$.

IV.3. Determinación de la conversión, selectividad y rendimiento en los ensayos de actividad catalítica

Una correcta interpretación de los resultados experimentales, requiere estar avalada por el correspondiente balance de átomos de carbono de cada ensayo catalítico. Es decir, el balance de átomos de carbono se debe realizar a los fines de:

- i. Verificar si se están cuantificando todos los productos de reacción, ya que algunos productos podrían no ser sensibles al detector (FID).
- ii. Verificar la ausencia de formación de coque y de algunos productos que puedan quedar adsorbidos en la superficie del catalizador, no siendo detectados cromatográficamente.
- iii. Verificar que los factores de respuesta calculados son correctos.

El número total de átomos de carbono presentes en el compuesto i está dado por la Ecuación IV.3:

$$N_{C,i} = N_i a_i \quad (\text{Ec. IV.3})$$

donde:

- $N_{C,i}$ es el número total de átomos de carbono del compuesto i en el volumen analizado;
- N_i el número de moles del compuesto i en el volumen analizado;
- a_i la cantidad de átomos de carbono presentes en la molécula del compuesto i (átomos de C en i /mol i).

Aplicando el balance de átomos de carbono al sistema reaccionante se obtiene la Ecuación IV.4:

$$N_{C,C6OL}^0 = \sum_i N_{C,i} \quad (\text{Ec. IV.4})$$

donde: $N_{C,C6OL}$ es el número total de átomos de carbono de C6OL en el volumen analizado cuando se inyecta la alimentación del reactor;

i C3O, C3H, C6H, C6OL, C6K, C9O, C9H, C12O, C12H, C15O, C15H, etc.

Teniendo presente la Ecuación IV.2 que define N_i como:

$$N_i = \frac{A_i}{f_i \text{ PM}} \quad (\text{Ec. IV.2})$$

donde: A_i es el área porcentual del compuesto i obtenida del cromatograma;

f_i es el factor de respuesta del compuesto i (área %/g);

PM es el peso molecular del compuesto i (g/mol).

Combinando las Ecuaciones IV.2, IV.3 y IV.4, se obtiene finalmente el balance de átomos de carbono, Ecuación IV.5:

$$\frac{6 \cdot 100}{f_{C6OL}} = \sum_i \frac{a_i A_i}{f_i} \quad (\text{Ec. IV.5})$$

donde: $a_i = 3$ para C3O, C3H

$a_i = 6$ para C6OL, C6K, C6H

$a_i = 9$ para C9O, C9H

$a_i = 12$ para C12O, C12H

$a_i = 15$ para C15O, C15H

$a_i = 18$ para C18O, C18H

$a_i = 21$ para C21O, C21H

$a_i = 24$ para C24O, C24H

La Ecuación IV.5 se debe verificar durante todo el desarrollo del ensayo de actividad catalítica.

A continuación se definen las variables que se siguieron en función del tiempo de reacción:

i. Conversión de C6O

En las condiciones de reacción empleadas, el C6OL está desplazado hacia la formación de 2-hexanona (C6K) [10], por lo tanto, se definió una conversión global de oxigenados de 6 átomos de carbono ($C6O = C6OL + C6K$), como se muestra en la Ecuación IV.6:

$$X_{C6O}(\%) = \left(1 - \frac{N_{C6OL} + N_{C6K}}{N_{C6OL}^0} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. IV.6})$$

Donde: X_{C6O} conversión de oxigenados de C6;

N_i número de moles del compuesto "i" sin reaccionar (siendo i: C6OL ó C6K) en el volumen analizado;

N_{C6OL}^0 número de moles de C6OL presentes en la alimentación del reactor en el volumen analizado.

De este modo, X_{C6O} es un parámetro que mide la desaparición conjunta de C6OL y C6K por reacción química.

ii. Selectividad

La selectividad hacia el compuesto i (S_i), se define como la fracción de los átomos de carbono del grupo reactivo C6O que se transforma en el producto i .

Así, la expresión de S_i es:

$$S_i(\%) = \left(\frac{N_{C,i}}{N_{C,C6O}^0 - N_{C,C6O}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. IV.7})$$

donde: $N_{C,i}$ son los átomos de carbono de i producidos
 $N_{C,C6O}^0 - N_{C,C6O}$ son los átomos de carbono de C6O convertidos

De este modo:

$$\sum_i S_i(\%) = 100 \% \quad (\text{Ec. IV.8})$$

iii. Rendimiento

El rendimiento del compuesto i (Y_i) se define como la fracción del grupo reactivo C6O alimentado que se convierte en el producto i , Ec. IV.9:

$$Y_i(\%) = \frac{N_{C,i} \times 100}{N_{C,C6O}^0} \quad (\text{Ec. IV.9})$$

donde: $N_{C,i}$ son los átomos de carbono de i producidos;
 $N_{C,C6O}^0$ son los átomos de carbono de C6O presentes en la alimentación del reactor en el volumen analizado.

Debido a un leve proceso de desactivación catalítica, las conversiones (X_{C6O}) y selectividades (S_i) se determinaron extrapolando a tiempo cero las curvas respectivas vs. tiempo de reacción, mientras que los rendimientos fueron calculados como se presenta en Ec.IV.10:

$$Y_i(\%) = \frac{S_i(\%) \cdot X_{C6O}(\%)}{100} \quad (\text{Ec. IV.10})$$

En los próximos capítulos, todos los resultados catalíticos de conversión, selectividad y rendimiento se informan en condiciones de $t=0$, es decir por extrapolación a tiempo de reacción cero de las curvas de concentración de reactivo y productos. En definitiva, los resultados catalíticos se presentarán en ausencia de desactivación.

IV.4. Ensayo sin catalizador. Reacción térmica

La verificación del grado de conversión térmica de C6OL en el equipo donde se desarrollaron los ensayos de actividad catalítica (Figura IV.1 y 2), se

realizó mediante una experiencia sin catalizador, agregando 50 mg de cuarzo inerte para no alterar las condiciones fluidodinámicas dentro del reactor. Para esta experiencia se emplearon las mismas condiciones operativas que se utilizaron en los ensayos catalíticos habituales, las cuales se muestran a continuación:

- i. Temperatura de reacción: 573 K;
- ii. Presión de trabajo: 101,3 kPa;
- iii. Presión parcial de reactivo: 4,1 kPa;
- iv. Caudal de gas inerte (N_2): 16 ml/min.

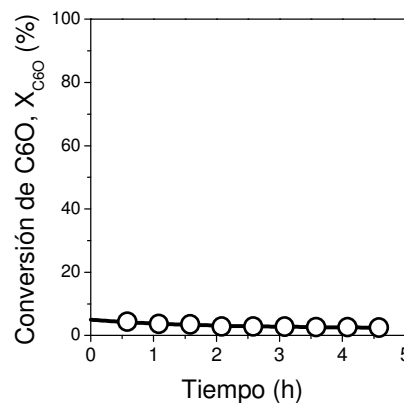


Figura IV.14: Conversión de C6O en función del tiempo de reacción.

En dicho ensayo se observó una conversión térmica de C6O menor a 5,0 %, siendo los productos obtenidos compuestos de 3 átomos de carbono y hexano. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura IV.14.

IV.5. Repetitividad del ensayo catalítico

La repetitividad y reproducibilidad son consideradas fundamentales en todo el método científico, un punto de referencia a partir del cual se puede probar la fiabilidad de un experimento. Es menester aclarar que la reproducibilidad es diferente a la repetitividad, ya que los investigadores repiten su experimento para probar y verificar sus resultados. Mientras que cuando se habla de

reproducibilidad, el principio básico es que un investigador independiente debe ser capaz de reproducir el experimento (de otro investigador) bajo las mismas condiciones y producir resultados similares. En base a estos conceptos, se realizaron dos experiencias catalíticas en iguales condiciones experimentales con el fin de evaluar la repetitividad en los resultados. Además, estas experiencias se planificaron con el fin de evaluar la actividad catalítica de los sitios metálicos Cu^0 en la reacción de conversión de 2-hexanol (C6OL) a 2-hexanona (C6K).

En estas experiencias se utilizó un catalizador de Cu soportado en SiO_2 (8.5CuSiO_2) preparado por el método de quimisorción-hidrólisis. En la Tabla IV.2 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada al catalizador 8.5CuSiO_2 . Se determinó que la muestra 8.5CuSiO_2 posee la estructura del SiO_2 pobremente cristalino y un área superficial alta ($225 \text{ m}^2/\text{g}$). No se detectaron especies cristalinas de cobre. Esto último concuerda con la alta dispersión de Cu (27 %), sugiriendo la presencia de cristales de cobre dispersos y pequeños.

Como uno de los objetivos es evaluar la conversión de C6OL en C6K, en estas experiencias fue necesario utilizar una temperatura menor (523 K) y un

Tabla IV.2: Caracterización fisicoquímica realizada sobre el catalizador 8.5CuSiO_2

Catalizador	S_g^b (m^2/g)	XRD	TPD - CO_2			
		Fases cristalinas	D^c (%)	n_{Cu}^d ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	L^e (nm)	$T_{\text{máx}}^f$ (K)
8.5CuSiO_2^a	225	SiO_2	27	368	3,8	532

^aPreparado por el método de quimisorción-hidrólisis; ^bSuperficie específica BET; ^cDispersión de Cu^0 calculada por titulación con N_2O ; ^dNúmero de sitios metálicos; ^eTamaño de partícula de Cu calculado a partir de D ; ^fTemperatura del máximo del pico de TPR.

tiempo de contacto chico (2,86 h g/mol), en comparación con las condiciones experimentales habituales en esta tesis. Asimismo, fue necesario definir la conversión de C6OL (X_{C6OL}) que se utilizó sólo en estas experiencias, Ecuación IV.1:

IV.1:

$$X_{C6OL}(\%) = \frac{(N_{C,C6OL}^0 - N_{C,C6OL})}{N_{C,C6OL}^0} \times 100 \quad (\text{Ec. IV.11})$$

donde: $N_{C,C6OL}^0$ son los átomos de carbono de C6OL presentes en la alimentación del reactor en el volumen analizado;

$N_{C,C6OL}^0 - N_{C,C6OL}$ son los átomos de carbono de C6OL convertidos.

En las Figuras IV.15(A y B) se comparan los ensayos de actividad catalítica **A** y **B** realizados en iguales condiciones experimentales con el catalizador $8.5CuSiO_2$. En las mismas se presenta la evolución de la X_{C6OL} y las selectividades a C6K y a la suma de compuestos minoritarios tales como C6H y

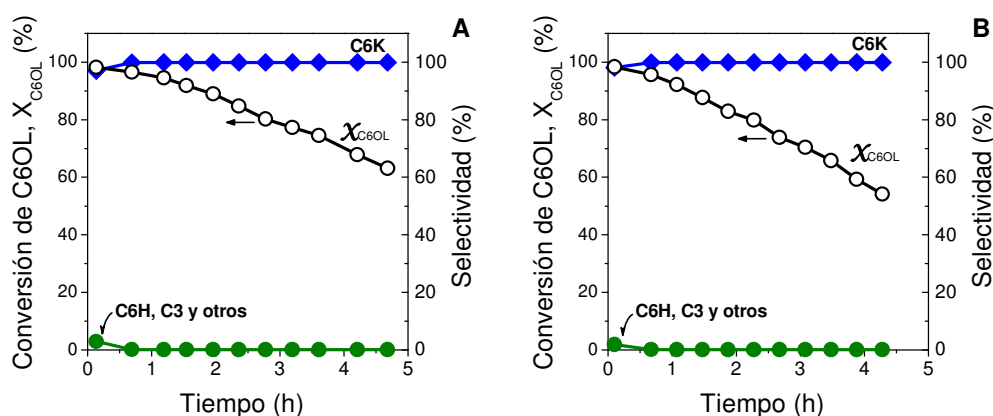


Figura IV.15: Conversión de C6OL y selectividad a los diferentes productos, en función del tiempo de reacción. [Experiencias **A** y **B**, Catalizador: $8.5CuSiO_2$, $T = 523$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, $W/F_{C6OL}^0 = 2,86$ h g/mol, atmósfera de N_2].

C3, en función del tiempo de reacción. El catalizador exhibe una desactivación inicial y por esta razón las curvas con los puntos experimentales se extrapolaron a $t=0$. La X_{C6OL} a $t=0$ fue de 98,83 % y de 99,15 % para los ensayos A y B, respectivamente. Los resultados muestran que el catalizador $8.5CuSiO_2$ forma selectivamente C6K, algo de C6H y otros productos minoritarios. La alta selectividad a C6K se debe a la presencia de sitios Cu^0 que promueven la deshidrogenación de C6OL a C6K a altas velocidades.

Por otro lado, se observa una buena paridad en los resultados catalíticos obtenidos. Esto muestra que los ensayos catalíticos presentan repetitividad y prueban la fiabilidad del experimento.

IV.6. Repetitividad del método de síntesis de catalizadores

La síntesis de catalizadores sólidos ha sido muchas veces considerada como un “arte”, y en general requiere seguir procedimientos detallados y sistemáticos para lograr las propiedades deseadas. Además, dichos procedimientos deben garantizar su reproducibilidad por terceros.

Los catalizadores sólidos se obtienen fundamentalmente por procesos convencionales del tipo mezclado en fase sólida, impregnación y precipitación, entre otros. En particular, el principal método de síntesis utilizado en esta tesis (Método de coprecipitación, Capítulo III) involucra diferentes etapas tales como preparación de soluciones, precipitación, lavado, filtración, secado, calcinación y

molienda final. En todas estas etapas, diferentes variables que involucran a los reactivos, al equipo de síntesis y al operario pueden afectar el resultado final del sólido sintetizado.

Con objeto de comprobar la repetitividad del método de síntesis seleccionado, se realizaron dos síntesis manteniendo constantes las condiciones de operación. Se utilizó el método de coprecipitación con el fin de obtener catalizadores del tipo ZCuMgAl (Capítulo III) con una carga de cobre de aproximadamente 8 % P. En la Tabla IV.3 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada sobre los catalizadores 8.0CuMgAl y 8.7CuMgAl. Para la caracterización textural y estructural de estos óxidos, se determinó la superficie específica (S_g) empleando el método de BET y se identificaron las fases cristalinas presentes por difracción de rayos X (XRD). Mientras que las propiedades básicas fueron determinadas por desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2). Los valores obtenidos para ambos catalizadores son similares en toda la caracterización fisicoquímica realizada.

Por otro lado, en la Figura IV.16 se comparan los ensayos de actividad catalítica realizados en iguales condiciones experimentales con los catalizadores

Tabla IV.3: Caracterización fisicoquímica realizada sobre los catalizadores 8.0CuMgAl y 8.7CuMgAl.

Catalizador ZCuMgAl ^a	S_g^b (m ² /g)	XRD		TPD - CO ₂	
		a_{MgO}^c (Å)	Fases cristalinas	T _{máx} (K)	n_b (μmol/g)
8.0CuMgAl	248	4,150	MgO	418	456,7
8.7CuMgAl	251	4,145	MgO	419	472,0

^a Z: Contenido de cobre calculado por AAS y expresado como % P; ^b Superficie específica BET; ^c Parámetro de red del MgO.

obtenidos por coprecipitación, 8.0CuMgAl (Figura IV.16-A) y 8.7CuMgAl (Figura IV.16-B). En las mismas se presenta la evolución de la conversión de C6O y los rendimientos a los distintos productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción. Claramente se observa una paridad en los resultados catalíticos obtenidos. Los catalizadores exhiben una desactivación inicial y por esta razón las curvas con los puntos experimentales se extrapolaron a $t=0$. La $X_{C6O(t=0)}$ fue de 68,68 % y 71,66 % para 8.0CuMgAl y 8.7CuMgAl, respectivamente.

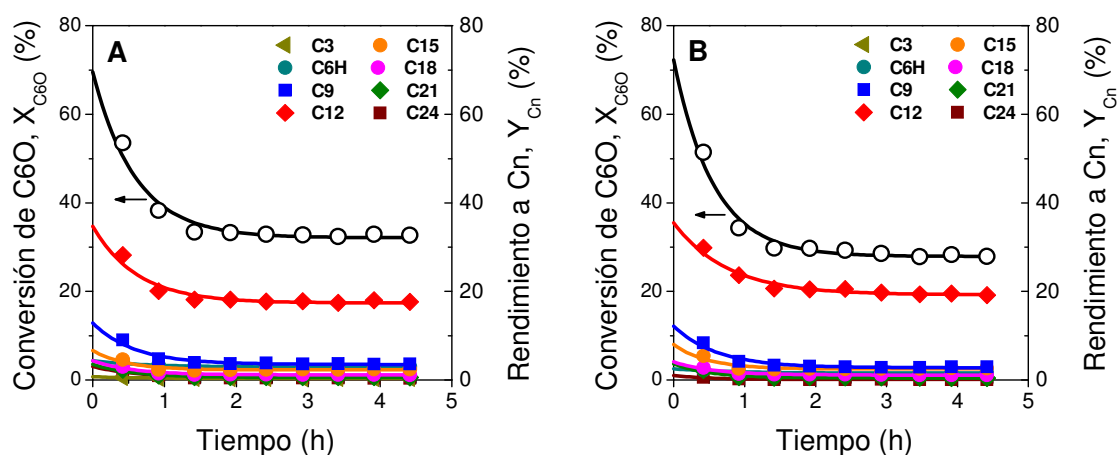


Figura IV.16: Conversión de C6O y rendimiento a los diferentes productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción. [Catalizador: (A) 8.0CuMgAl y (B) 8.7CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, $W/F_{C6OL}^0 = 50$ h g/mol, atmósfera de H_2].

En conclusión, el método de síntesis utilizado permitió obtener sólidos con características estructurales similares y casi idéntico desempeño catalítico.

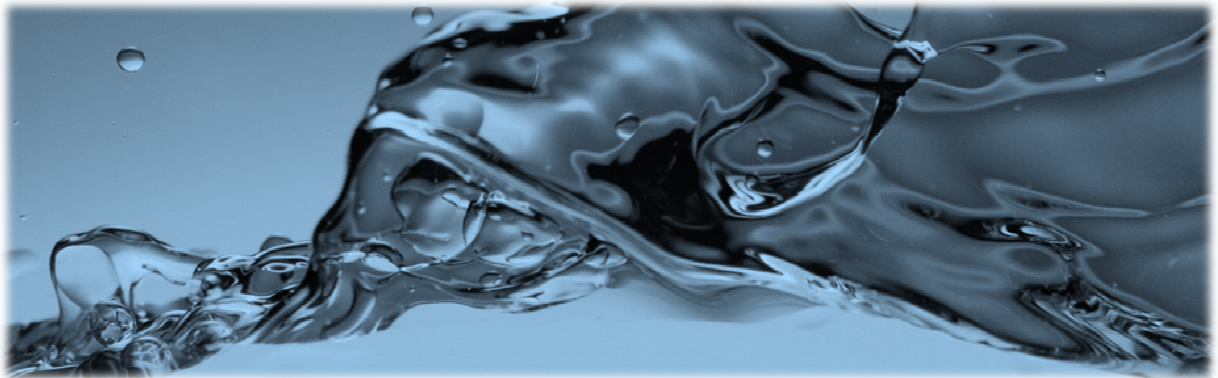
IV.7. Bibliografía

- [1] W.A. Dietz, J. Gas Chromatogr., 5 (1967) 68.

-
- [2] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.*, 23 (1985) 333.
- [3] A.R. Katritzky, E.S. Ignatchenko, R.A. Barcock, V.S. Lobanov, M. Karelson, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 1799.
- [4] NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [5] PerkinElmer Inc.: ChemBioOffice[®] Ultra 12.0, https://www.cambridgesoft.com/Ensemble_for_Chemistry/ChemBioOffice/
- [6] Scientific Instrument Services: Mass Spec Calculator Pro[™] 4.09. <http://www.sisweb.com/software/csw/mscalc.htm>
- [7] F.G. Kitson, B.S. Larsen, C.N. McEwen. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, 1^a ed, Academic Press, San Diego, USA (1996).
- [8] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle. *Spectrometric identification of organic compounds*, 7^a ed, Wiley, New York, USA (2005).
- [9] F.A. Carey. *Química Orgánica*, 6^a ed, McGraw-Hill, México (2006).
- [10] E.L. Kunkes, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 266 (2009) 236.

CAPÍTULO V

Catalizadores bifuncionales
 $ZCuM_I(M_{II})$. Identificación
del sitio activo y etapa
controlante



CAPÍTULO V: Catalizadores bifuncionales ZCuM_I(M_{II}). Identificación del sitio activo y etapa controlante

V.1. Introducción	5
V.2. Preparación de catalizadores óxidos simples (M _n O _x), óxido mixto (MgO-CeO ₂) y óxidos mixtos que contienen cobre, ZCuM _I (M _{II})	6
V.3. Caracterización de los catalizadores ensayados	6
V.3.1. Caracterización textural y estructural	7
V.3.2. Propiedades ácido-básicas de los óxidos M _n O _x y MgO-CeO ₂	10
V.3.2.1. Determinación de las propiedades básicas superficiales	12
V.3.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales	16
V.3.3. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores ZCuM _I (M _{II})	18
V.4. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores M _n O _x , MgO-CeO ₂ y ZCuM _I (M _{II})	22
V.4.1. Rol de los sitios ácido-base y metálico en el desempeño catalítico de los catalizadores ZCuM _I (M _{II})	25
V.4.2. Determinación de la etapa controlante en catalizadores ZCuM _I (M _{II})	35
V.5. Resumen y conclusiones	38
V.6. Bibliografía	40

Índice de Tablas

Tabla V.1: Caracterización textural y estructural de los catalizadores ensayados.	7
--	---

Tabla V.2: Propiedades ácido-básicas de los catalizadores.	14
Tabla V.3: Reducibilidad y dispersión del cobre en los óxidos ZCuM _I (M _{II}).	19
Tabla V.4: Actividad y selectividad de catalizadores óxidos sin Cu y ZCuM _I (M _{II}).	27
Tabla V.5: Selectividad (%) a oxigenados e hidrocarburos para compuestos C3-C24 a X _{C6O} = 20 %; para todos los catalizadores.	33

Índice de Figuras

Figura V.1: Difractogramas de rayos X correspondientes a: A, óxidos sin cobre; B, óxidos con cobre ZCuM _I (M _{II}).	9
Figura V.2: Perfiles de TPD de CO ₂ para: A, óxidos sin cobre; B, óxidos con cobre ZCuM _I (M _{II}).	13
Figura V.3: Perfiles de TPD de NH ₃ para los óxidos M _n O _x , MgO-CeO ₂ y ZCuM _I (M _{II}).	17
Figura V.4: Perfiles de TPR para los óxidos ZCuM _I (M _{II}).	20
Figura V.5: Perfil de TPR para la muestra 7.4CuCe.	21
Figura V.6: Conversión de C6O y selectividad a los productos de reacción agrupados por número de átomos de C en función del tiempo de reacción..	25
Figura V.7: Variación de la selectividad a compuestos C9-C24 con la relación de números de sitios básicos/ácidos (n _b /n _a). ● Catalizadores sin Cu, ■ Catalizadores ZCuM _I (M _{II}).	28
Figura V.8: Selectividad (%) a compuestos oxigenados (C _n O: alcoholes y cetonas) e hidrocarburos (C _n H: hidrocarburos) con n = número de carbonos de 3 a 24, para todos los catalizadores ensayados..	34

Figura V.9: Variación de los turnover rates (TOR) para la conversión de la mezcla reactiva C6O sobre catalizadores ZCuM_I(M_{II}) con el número de sitios básicos (n_b). 36

Figura V.10: Site time yields (STY) para C3, C6H y C9-C24 sobre catalizadores ZCuM_I(M_{II}) en función del número de sitios básicos (n_b). 37

V.1. Introducción

En este capítulo se estudia la obtención de combustibles líquidos de C₉-C₁₈+ por conversión de moléculas plataforma de C₄-C₆ (2-hexanol) derivadas de azúcares y polioles, empleando catalizadores bifuncionales compuestos por un metal (Cu) soportado sobre matrices con propiedades ácido-básicas. Específicamente, se pretende establecer el rol que tienen los sitios metálicos y ácidos-básicos sobre la actividad y selectividad del catalizador para la reacción en estudio. Para ello, se espera dilucidar el mecanismo y las etapas limitantes de la reacción, en relación con la naturaleza de los sitios activos superficiales involucrados en las mismas.

Los catalizadores utilizados incluyen óxidos simples (MgO, CeO₂, Al₂O₃), óxido mixto (MgO-CeO₂) y óxidos mixtos binarios (Cu-Mg, Cu-Ce, Cu-Al) y ternarios (Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Ce) que contienen cobre. Los catalizadores binarios y ternarios que contienen Cu se identifican como ZCuM_I(M_{II}), donde M_I y M_{II} son cationes metálicos tales como Mg²⁺, Al³⁺, o Ce⁴⁺ y Z representa el contenido de cobre expresado como % en peso. Estos cationes M_I y M_{II} se seleccionaron en base a los resultados obtenidos en trabajos previos donde se emplearon óxidos simples de M_I y M_{II} para la conversión de alcoholes y polioles [1,2,3,4]. Por otra parte, los catalizadores Cu-Mg y Cu-Al fueron utilizados para representar típicamente el comportamiento de catalizadores bifuncionales metal-base y metal-ácido, respectivamente.

V.2. Preparación de catalizadores óxidos simples (M_nO_x), óxido mixto (MgO-CeO₂) y óxidos mixtos que contienen cobre, ZCuM_I(M_{II})

Los métodos empleados en la síntesis de los catalizadores presentados a continuación, fueron descritos previamente en el Capítulo III:

El óxido mixto MgO-CeO₂ y los óxidos mixtos binarios y ternarios que contienen cobre, ZCuM_I(M_{II}), se obtuvieron por coprecipitación. En los catalizadores con Cu, Z fue de 6-10 % en peso. Los catalizadores binarios y ternarios con Cu se denominaron de la siguiente forma: 9.8CuMg, 7.4CuCe, 6.4CuAl, 8.0CuMgAl y 6.9CuMgCe.

El óxido de magnesio de alta superficie específica fue preparado por hidratación con agua destilada del MgO comercial de baja superficie y la descomposición adicional del Mg(OH)₂ resultante.

La alúmina (γ -Al₂O₃) y ceria (CeO₂) fueron muestras comerciales.

V.3. Caracterización de los catalizadores ensayados

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se llevó a cabo por diferentes técnicas destinadas a evaluar las propiedades texturales e identificar las fases cristalinas presentes en estos óxidos. En los catalizadores con cobre, se evaluó la dispersión y el tamaño de partícula de Cu. Conjuntamente se determinaron las propiedades ácido-básicas de los mismos. Estas experiencias fueron

complementarias a otras realizadas previamente a esta Tesis dentro de nuestro grupo de investigación [5,6,7].

V.3.1. Caracterización textural y estructural

Para la caracterización textural y estructural de los óxidos M_nO_x, MgO-CeO₂ y ZCuM_I(M_{II}), se determinó la superficie específica (*S_g*) empleando el método de BET y se identificaron las fases cristalinas presentes por difracción de rayos X (XRD). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla V.1.

Como puede apreciarse, los óxidos simples comerciales (CeO₂ y Al₂O₃) presentaron valores altos de *S_g*. Mientras que, para el MgO preparado en el laboratorio se destaca un importante incremento de la superficie específica respecto del precursor comercial (27 m²/g). Este incremento pone de manifiesto que el método empleado para la preparación del MgO permite obtener un sólido con alta *S_g*

Tabla V.1: Caracterización textural y estructural de los catalizadores ensayados.

Catalizador	<i>S_g</i> ^a (m ² /g)	Composición nominal (% P)				XRD	
		Cu	Mg	Al	Ce	<i>a</i> _{MgO} ^b (Å)	Fases cristalinas
9.8CuMg	198	10,0	53,1	-	-	4,251	MgO periclase
8.0CuMgAl	248	7,8	29,7	21,4	-	4,150	MgO periclase
6.9CuMgCe	102	7,7	29,4	-	33,9	4,213	CeO ₂ -CuO-MgO
7.4CuCe	74	7,8	-	-	73,5	-	CeO ₂ -CuO
6.4CuAl	211	7,1	-	48,2	-	-	γ-alúmina
MgO	189	-	60,3	-	-	4,216	MgO periclase
CeO ₂	260	-	-	-	81,4	-	CeO ₂ cerianita
MgO-CeO ₂	103	-	32,4	-	37,4	4,202	MgO-CeO ₂
Al ₂ O ₃	230	-	-	52,9	-	-	γ-alúmina

^aSuperficie específica BET; ^bParámetro de red del MgO.

generada por la eliminación controlada de agua y CO_x durante el tratamiento térmico. El óxido mixto MgO-CeO₂ preparado por coprecipitación mostró una superficie específica moderada.

Por otro lado, en los catalizadores que contienen cobre las superficies específicas fueron altas, con excepción de los óxidos que contienen cerio (7.4CuCe y 6.9CuMgCe). Una de las razones por las que se obtuvieron altas superficies específicas es que las temperaturas de calcinación utilizadas fueron moderadas (673 - 773 K) de modo de no ocasionar fenómenos de sinterización de la estructura porosa. La incorporación de Cu en la formulación catalítica en alrededor del 6-10 % en peso, no causa una variación apreciable de la superficie específica respecto de los óxidos homólogos sin Cu.

Los difractogramas de XRD obtenidos para los óxidos sin Cu se presentan en la Figura V.1(A). Para la identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se emplearon las correspondientes fichas ASTM de polvos. Los catalizadores de MgO y CeO₂ revelaron patrones de difracción con un buen grado de cristalinidad. En contraste, la Al₂O₃ comercial y el óxido mixto MgO-CeO₂ mostraron líneas anchas en sus correspondientes patrones de difracción, evidenciando estructuras cuasi-amorfas. En los óxidos de MgO, CeO₂ y Al₂O₃ se observaron las correspondientes fases simples de periclase, cerianita y γ -alúmina cuasi-amorfa, respectivamente. El óxido mixto MgO-CeO₂ presentó una combinación de las fases correspondientes a los óxidos de los cationes Mg²⁺ y Ce⁴⁺, es decir, óxido de magnesio (periclase) y óxido de cerio (cerianita).

Asimismo, los análisis por XRD se realizaron también para los catalizadores con cobre, los resultados se muestran en la Figura V.1(B). En las muestras 9.8CuMg, 6.4CuAl y 8.0CuMgAl, no se detectaron especies de cobre cristalino y sólo mostraron

una fase cuasi-amorfa de MgO o γ -Al₂O₃. Este hecho podría deberse a que estas especies estén muy dispersas como pequeños cristalitas CuO (no detectables por XRD) o a que estén formando una solución sólida dentro de la red de óxido.

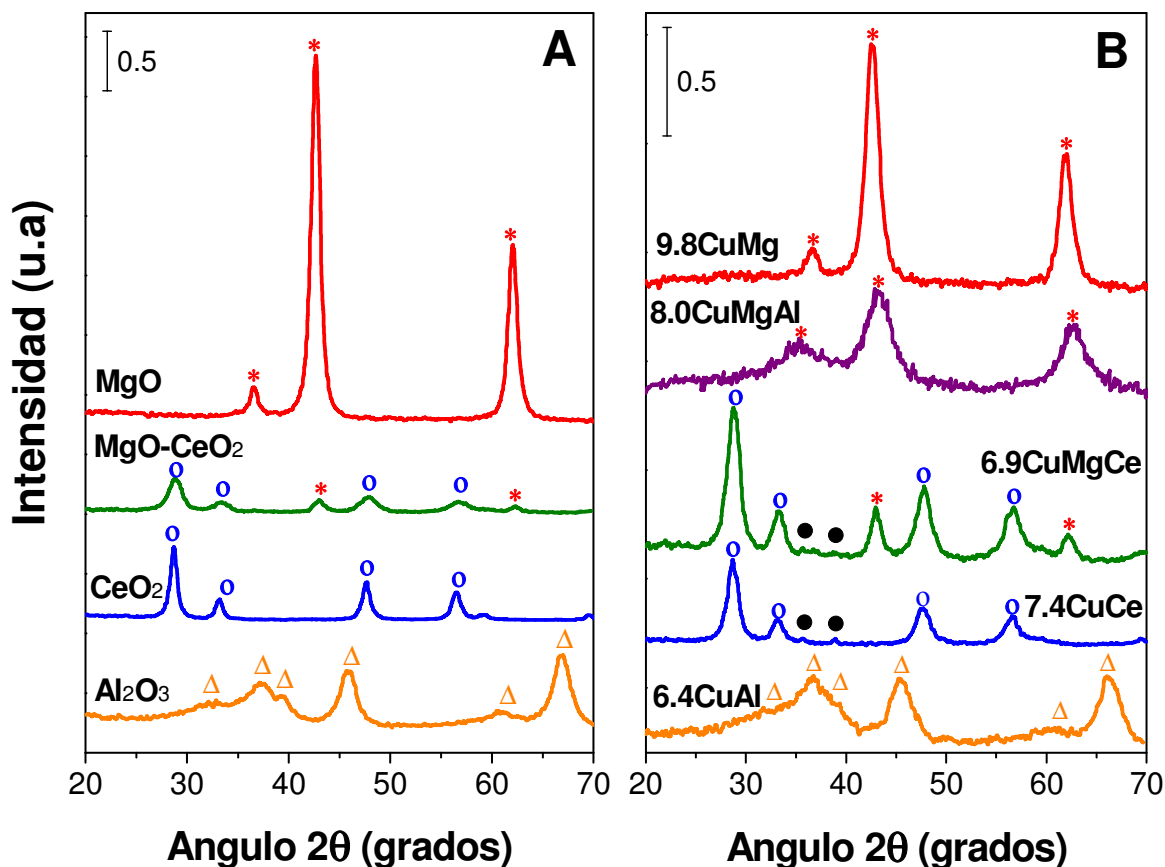


Figura V.1: Difractogramas de rayos X correspondientes a: **A**, óxidos sin cobre; **B**, óxidos con cobre ZCuM_I(M_{II}).

- * MgO (periclase) ASTM 4-0829; O CeO₂ (cerianita) ASTM 4-0593;
- Δ Al₂O₃ (γ -alúmina) ASTM 10-425; ● CuO (tenorita) ASTM 5-0661.

Del análisis de los valores obtenidos para el parámetro de red del MgO (a_{MgO}), presentados en la Tabla V.1, se dedujo que en la muestra 8.0CuMgAl se ha producido la incorporación parcial de cationes Al³⁺ en la matriz de MgO. La contracción de la celda unitaria de MgO en el óxido 8.0CuMgAl (4.150 Å) en

comparación con la del MgO puro (4,216 Å) es el resultado de la sustitución de cationes Mg²⁺ ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$) por cationes Al³⁺ más pequeños ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0,535 \text{ \AA}$) en la fase periclase del óxido mixto.

En la muestra 9.8CuMg, se observó la formación de una solución sólida de Cu-Mg. Dado que el radio iónico de Cu²⁺ coordinado octaédricamente ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,73 \text{ \AA}$) es ligeramente más grande que el correspondiente al catión Mg²⁺ en el MgO [8], se pudo apreciar una pequeña expansión de la red del MgO (valores más altos de a_{MgO}) como resultado de la sustitución de pequeñas cantidades de iones Mg²⁺ por Cu²⁺ dentro de la estructura del MgO. La solubilidad de los iones Cu²⁺ dentro de la estructura del MgO se ve favorecida por la ligera diferencia en el tamaño iónico entre Cu²⁺ y Mg²⁺ [9]. La formación de la solución sólida de Cu-Mg se confirmó posteriormente mediante análisis de reducción a temperatura programada (TPR) de las especies de cobre presentes en 9.8CuMg, como se explicará más adelante.

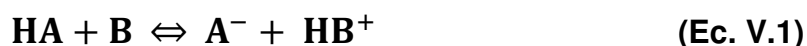
En las muestras 7.4CuCe y 6.9CuMgCe se detectó una fase incipiente CuO (tenorita) y las fases correspondientes a los óxidos de los cationes Mg²⁺ y Ce⁴⁺ que componen cada catalizador.

V.3.2. Propiedades ácido-básicas de los óxidos M_nO_x y MgO-CeO₂

La relación entre las propiedades ácidas y básicas de los catalizadores es fundamental en la determinación de la actividad catalítica en reacciones catalizadas por sitios ácido-básicos, tales como deshidratación y condensación aldólica. Estas propiedades, entre otras, determinan el direccionamiento de la selectividad hacia un producto específico [1,10,11,12]. Como se expresó previamente en la introducción de

este capítulo, es un objetivo del mismo alcanzar el conocimiento del rol que juegan las propiedades ácido-básicas de los catalizadores en su desempeño catalítico.

Los conceptos sobre acidez y basicidad definidos por J. Brønsted-T. Lowry y G. Lewis, son los más aplicados en la actualidad para definir las propiedades ácido-básicas de la superficie de los óxidos [13]. De acuerdo a la definición de Brønsted-Lowry conocida en catálisis como “acidez Brønsted”, un ácido es cualquier especie capaz de ceder un protón y una base es aquella especie capaz de aceptar un protón [14]. De este modo, las interacciones ácido-base consisten en un equilibrio de intercambio de un protón de un ácido HA a una base B que dan lugar a la base conjugada del ácido, A⁻, más el ácido conjugado de la base, HB⁺:



En el concepto de Lewis, un ácido es cualquier especie que debido a la presencia de un grupo incompleto de electrones, puede aceptar un par de electrones para dar lugar a un enlace covalente. En forma contraria, una base es cualquier especie que posee un par de electrones de enlace que pueden ser donados para formar un enlace covalente [14]. El tipo de interacción ácido-base de Lewis puede ser expresada de la siguiente forma:



Conjuntamente a los conceptos de ácidos y bases, también se clasifica a las sustancias como anfóteras, cuando pueden tanto aceptar como donar un par de electrones para formar un enlace covalente.

Por otra parte, la electronegatividad fue definida por Pauling como el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones [15]. En consecuencia, como una primera aproximación, la acidez podría ser expresada en base a la escala de electronegatividades: cuanto mayor sea la electronegatividad, mayor será la capacidad de aceptar electrones [16]. En el caso de los óxidos, si la electronegatividad es relativamente alta, el óxido será ácido, mientras que si su electronegatividad es relativamente baja el óxido será básico.

Las electronegatividades de los óxidos se pueden calcular como la media geométrica de las electronegatividades de los átomos que lo constituyen utilizando la escala de electronegatividades de Pauling. Para un óxido simple M_nO_x, su electronegatividad ($\chi_{\text{óxido}}$) es:

$$\chi_{\text{óxido}} = [(\chi_{\text{M}})^n (\chi_{\text{O}})^x]^{1/(n+x)} \quad (\text{Ec. V.3})$$

donde χ_{M} y χ_{O} son las electronegatividades del metal y del oxígeno, respectivamente, y los subíndices n y x son los correspondientes al metal y al oxígeno en la fórmula química del óxido [17,18]. En la Tabla V.2 se presentan los valores de electronegatividad obtenidos de bibliografía [4] para los óxidos ensayados. Donde el óxido más ácido sería Al₂O₃ y el más básico el MgO.

V.3.2.1. Determinación de las propiedades básicas superficiales

Las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ensayados se determinaron por TPD de CO₂. En la Figuras V.2 (A y B) se muestran los perfiles de

velocidades de desorción de CO_2 obtenidos por esta técnica para los óxidos sin cobre y los óxidos $ZCuM_I(M_{II})$, respectivamente. El número de sitios básicos (n_b) se calculó mediante la integración de las curvas de TPD- CO_2 y se expresaron por unidad de masa de catalizador. Los valores obtenidos de n_b se presentan en la Tabla V.2.

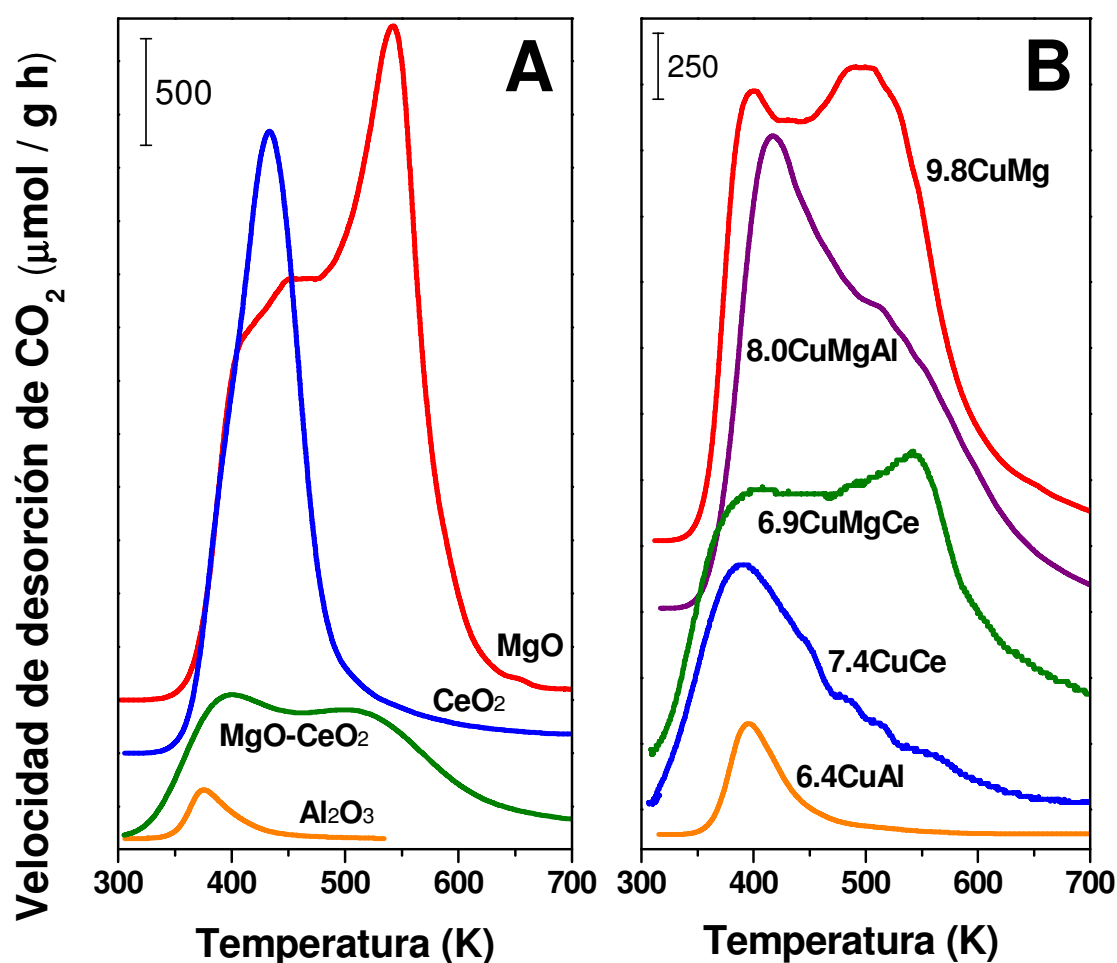


Figura V.2: Perfiles de TPD de CO_2 para: **A**, óxidos sin cobre; **B**, óxidos con cobre $ZCuM_I(M_{II})$.

A pesar de que la electronegatividad es un parámetro que permite cuantificar la acidez o basicidad de la fase volumen de un óxido, la misma puede correlacionarse con las propiedades ácido-básicas superficiales del óxido. De este modo, la fuerza

Tabla V.2: *Propiedades ácido-básicas de los catalizadores.*

Catalizador	$\chi_{\text{óxido}}$	n_b	n_a	n_b/n_a
		(μmol/g)		
9.8CuMg	-	652	20	32,6
8.0CuMgAl	-	457	124	3,7
6.9CuMgCe	-	275	30	9,2
7.4CuCe	-	170	74	2,3
6.4CuAl	-	45	253	0,2
MgO	2,12	655	15	43,7
CeO₂	2,37	354	42	8,4
MgO-CeO₂	2,17	247	15	16,5
Al₂O₃	2,54	19	186	0,1

relativa de los sitios básicos superficiales presentes en los óxidos sin cobre está ligada a la electronegatividad de Pauling de los cationes Mg²⁺, Ce⁴⁺ y Al³⁺. El catalizador MgO mostró un perfil de desorción de CO₂ en un amplio intervalo de temperatura de 350-700 K, lo que refleja la presencia de sitios básicos superficiales que interactúan con diferente fuerza con el CO₂ adsorbido. En el perfil de esta muestra se puede apreciar que está formado por la suma de al menos 3 picos, correspondientes a sitios básicos de baja, media y alta fuerza relativa. La mayor temperatura de desorción ($T_M = 542$ K) corresponde a la desorción de CO₂ de los sitios básicos más fuertes. El catión Mg²⁺ es muy poco electronegativo y eso explica que el MgO retenga fuertemente al CO₂. Para el catalizador Al₂O₃ se observó un único pico de desorción de CO₂ de baja intensidad a una $T_M = 375$ K, correspondiente a sitios básicos débiles, en concordancia con la acidez de este óxido según el cálculo de electronegatividad. El óxido de cerio (CeO₂) presentó propiedades intermedias a las mostradas por MgO y Al₂O₃, observándose un perfil ancho y de gran intensidad a

una temperatura de aproximadamente 433 K correspondiente a sitios básicos débiles y de fuerza intermedia. Por otro lado, el óxido mixto MgO-CeO₂ mostró un perfil que comprendió un amplio rango de temperatura (320 - 700 K), presentando sitios básicos de diferentes fuerzas relativas pero en menor número que los obtenidos para los correspondientes óxidos simples (MgO y CeO₂).

De manera similar a lo obtenido para MgO puro, los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) que contienen Mg (8.0CuMgAl, 6.9CuMgCe y 9.8CuMg) desorbieron CO₂ en un amplio intervalo de temperatura de 350-700 K, lo que refleja la presencia de sitios superficiales que adsorben el CO₂ con diferentes energías de enlace. La presencia de cantidades crecientes de cationes ácidos Al³⁺ en la formulación de ZCuM_I(M_{II}) mostró un desplazamiento del máximo del pico a temperaturas más bajas y una disminución del número total de sitios básicos en comparación con 9.8CuMg. Por esta razón, el catalizador 6.4CuAl presentó la menor cantidad de sitios básicos y más débiles que el resto de las muestras ZCuM_I(M_{II}). En las muestras que contienen cerio (7.4CuCe y 6.9CuMgCe) el efecto de aumentar el contenido Ce⁴⁺ es similar al que se describió para Al³⁺ debido a que ambos cationes son más electronegativos que el Mg²⁺ [17]. En definitiva, la combinación del anión oxígeno (O²⁻) con un catión de alta electronegatividad (Al³⁺) genera una carga parcial negativa baja sobre el anión oxígeno, resultando un óxido de baja basicidad. En cambio, la combinación del anión oxígeno con un catión de baja electronegatividad (Mg²⁺) genera una carga parcial negativa alta sobre dicho anión, obteniéndose un óxido de alta basicidad.

Al comparar los valores de n_b obtenidos para los óxidos sin cobre con los correspondientes a los óxidos ZCuM_I(M_{II}), Tabla V.2., se observó que en términos generales, el agregado de cobre no produce modificaciones sustanciales en los valores de n_b , indicando que el cobre no modifica sensiblemente las propiedades

básicas de los catalizadores. Una excepción la constituyen los valores de n_b obtenidos para el óxido comercial CeO₂ (354 μmol/g) de alta área y el correspondiente óxido con cobre 7.4CuCe (170 μmol/g) preparado en el laboratorio, debido a los distintos métodos de síntesis y a las muy diferentes superficies específicas resultantes.

V.3.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales

Las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores se evaluaron por desorción a temperatura programada (TPD) de NH₃. Por medio de esta técnica se determinó el número de sitios ácidos superficiales (n_a) y la distribución de fuerza de los sitios ácidos presente en el catalizador. Todos los óxidos ensayados son ácidos de Lewis. En la Figuras V.3 se muestran los perfiles de velocidades de desorción de NH₃ obtenidos para los óxidos sin cobre y los óxidos ZCuM_I(M_{II}), respectivamente. Los valores de n_a , obtenidos mediante la integración de los perfiles de TPD de NH₃, se presentan en la Tabla V.2.

Como puede apreciarse, el óxido más electronegativo (Al₂O₃) presentó dos picos de desorción, uno de gran intensidad a baja temperatura (alrededor de 400 K) correspondiente a sitios ácidos débiles, y otro de menor intensidad a una temperatura mayor (cercano a 580 K), correspondiente a sitios ácidos fuertes. Por otro lado, el óxido de menor electronegatividad (MgO) presentó también un perfil de desorción en un amplio rango de temperatura, 350-700 K, mostrando la presencia de sitios ácidos débiles y fuertes, pero de menor intensidad a lo obtenido para Al₂O₃. Para el CeO₂ se observó un único pico de desorción a una temperatura media (460 K) determinándose propiedades ácidas intermedias. Mientras que el óxido mixto MgO-CeO₂, presentó

características ácidas similares al MgO. Esto era de esperar, ya que el mismo tiene una composición rica en Mg (Mg:Ce=5:1, molar).

Al evaluar los perfiles de desorción de NH₃ de los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) se apreció en todos los casos un ligero desplazamiento del máximo del pico hacia temperaturas mayores, que sugiere un aumento de la fuerza relativa de los sitios ácidos respecto a los correspondientes óxidos sin cobre. Esto puede deberse a la quimisorción de NH₃ sobre los cationes Cu²⁺ superficiales, más electronegativos ($\chi_{\text{CuO}} = 2,57$) que los otros cationes.

Por otra parte, al comparar los valores de n_a obtenidos para los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) con los de sus respectivos óxidos sin cobre, se observó que la presencia

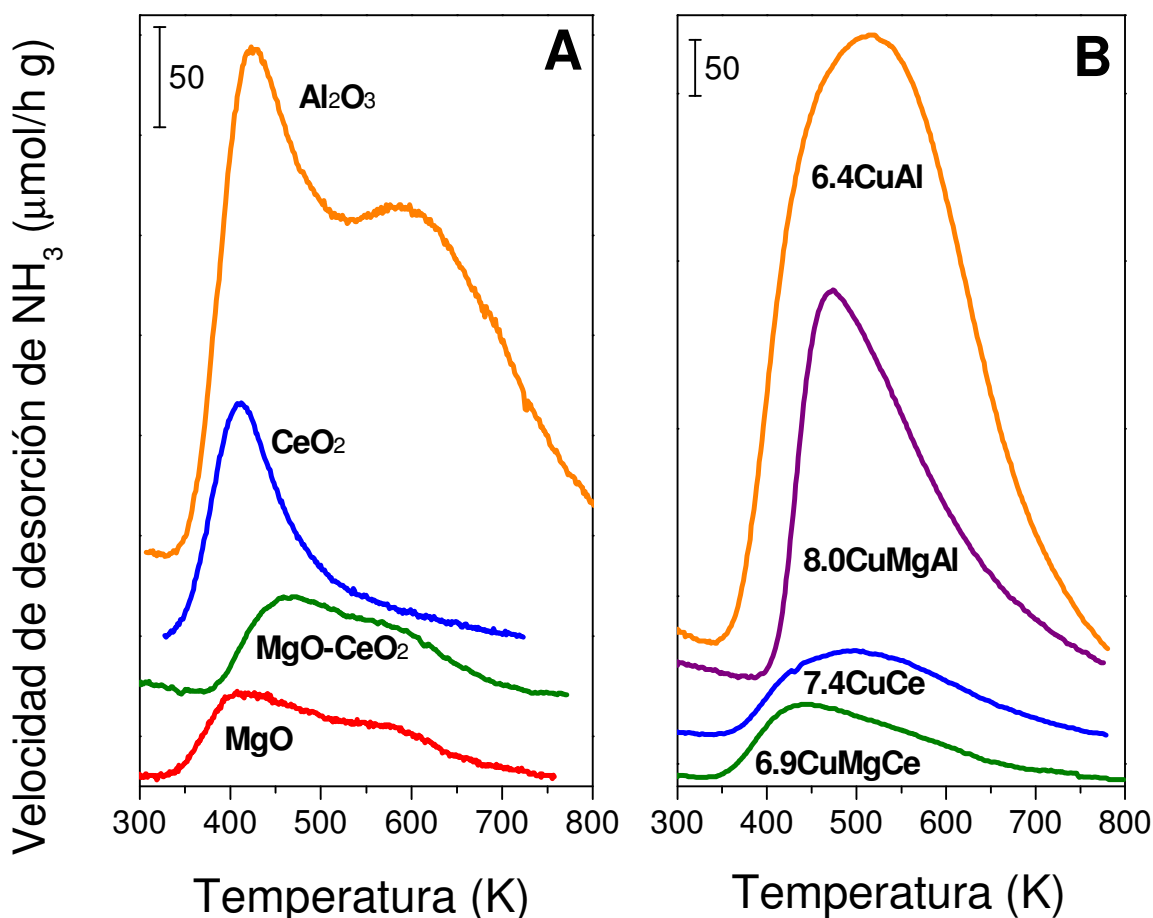


Figura V.3: Perfiles de TPD de NH₃ para los óxidos M_nO_x, MgO-CeO₂ y ZCuM_I(M_{II}).

de cobre no afectó esta propiedad de manera sustancial respecto a sus respectivos óxidos sin Cu.

V.3.3. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores ZCuM_I(M_{II})

El análisis de la reducibilidad de las especies de Cu presentes en los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) se realizó por medio de experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). En la Figura V.4 se presentan los perfiles de reducción de los óxidos después de la calcinación en aire a 773 K. En la Tabla V.3 se presentan los valores de temperatura del máximo (T_M) del pico de reducción, la dispersión (D) de las especies de cobre y el tamaño de partícula de Cu (L) para cada catalizador ZCuM_I(M_{II}) investigado.

A partir de las experiencias de TPR y previa calibración con CuO comercial, se cuantificó la cantidad de moles de Cu reducidos y se la comparó con el número de moles totales de Cu en el catalizador, determinados por espectroscopia de absorción atómica (AAS), ver detalle en Capítulo III (ítem III.4.1). El porcentaje de cobre reducido, es un valor que permite asumir la reducción cuantitativa del cobre en estos materiales, teniendo en cuenta la incertidumbre de las diversas técnicas analíticas (TPR y AAS) empleadas en su cálculo. Además, la cuantificación de las especies de cobre reducido se llevó a cabo teniendo en cuenta que los picos observados de la Figura V.4 corresponden a la reducción $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ [19]. Los valores de dispersión de Cu^0 (D), calculados por titulación con N_2O (Capítulo III. ítem III.4.4.2), fueron comparables a los reportados para óxidos basados en Cu equivalentes [20,21,22,23].

Tabla V.3: Reducibilidad y dispersión del cobre en los óxidos ZCuM_I(M_{II}).

Catalizador	D ^a	n _{Cu} ^b	L ^c	T _M ^d
	(%)	(μmol/g)	(nm)	(K)
9.8CuMg	2,7	42	12,4 ^e	518
8.0CuMgAl	12,2	154	8,5	571
6.9CuMgCe	7,0	76	14,9	464
7.4CuCe	14,0	163	7,4	458
6.4CuAl	13,9	140	7,5	518

^aDispersión de Cu⁰ calculada por titulación con N₂O; ^bNúmero de sitios metálicos; ^cTamaño de partícula de Cu calculado a partir de D; ^dTemperatura del máximo del pico de TPR; ^ecalculado teniendo en cuenta el grado de reducción.

La muestra 8.0CuMgAl mostró un único y amplio pico de reducción en alrededor de 550-650 K con una temperatura en el máximo del pico (T_M) de 571 K; el análisis cuantitativo del TPR indicó que se logró la reducción total por debajo de 653 K. De manera similar, la muestra 6.4CuAl mostró reducción estequiométrica por debajo de 653 K, dando un pico ancho con un valor de T_M de 518 K, muy próxima a la del CuO puro utilizado como referencia (502 K) [21]. Además, estas dos muestras mostraron valores similares de D, de alrededor del 12-14 % (Tabla V.3) sugiriendo la presencia de partículas de cobre dispersas y con tamaños por debajo de los 10 nm (Tabla V.3). Por el contrario, en la muestra 9.8CuMg sólo el 33 % del total de los átomos de cobre se redujo por debajo de 653 K y la reducción completa se alcanzó recién a los 1100 K. En el perfil de reducción de esta muestra se observa un pico ancho y asimétrico (con cola hacia el lado de mayor temperatura) que indicaría que parte del Cu está formando especies más difíciles de reducir, ubicadas en el volumen del óxido. Por lo tanto, se estima que en 9.8CuMg, parte de los iones Cu²⁺ forman una solución sólida de Cu-Mg. Esta conclusión está respaldada por los resultados

obtenidos por XRD (ítem V.3.1) que mostraban para esta muestra una expansión de la red del MgO (parámetro a_{MgO} , Tabla V.1) comparada con el MgO puro. Como consecuencia, la dispersión de Cu⁰ en la muestra 9.8CuMg (2,7 %, Tabla V.3) fue mucho menor que en las otras muestras.

Por otro lado, los catalizadores binarios 7.4CuCe y 6.9CuMgCe reducen a temperaturas más bajas (~ 460 K) que las otras muestras ZCuM_I(M_{II}). En la Figura V.5, se amplía el perfil de TPR para

el catalizador 7.4CuCe; en el mismo se observa la reducción de diferentes especies que generan al menos tres picos: α (433 K), β (458 K) y γ (~470 K). Se conoce que el óxido de cerio (CeO₂) es reducido por H₂ a temperaturas superiores a 623 K y presenta dos picos de reducción a altas temperaturas (aproximadamente, 773 K y 1073 K) correspondientes a ceria superficial y volumétrica, respectivamente [24,25,26,27]. Mientras que el CuO de referencia, como fue mencionado previamente,

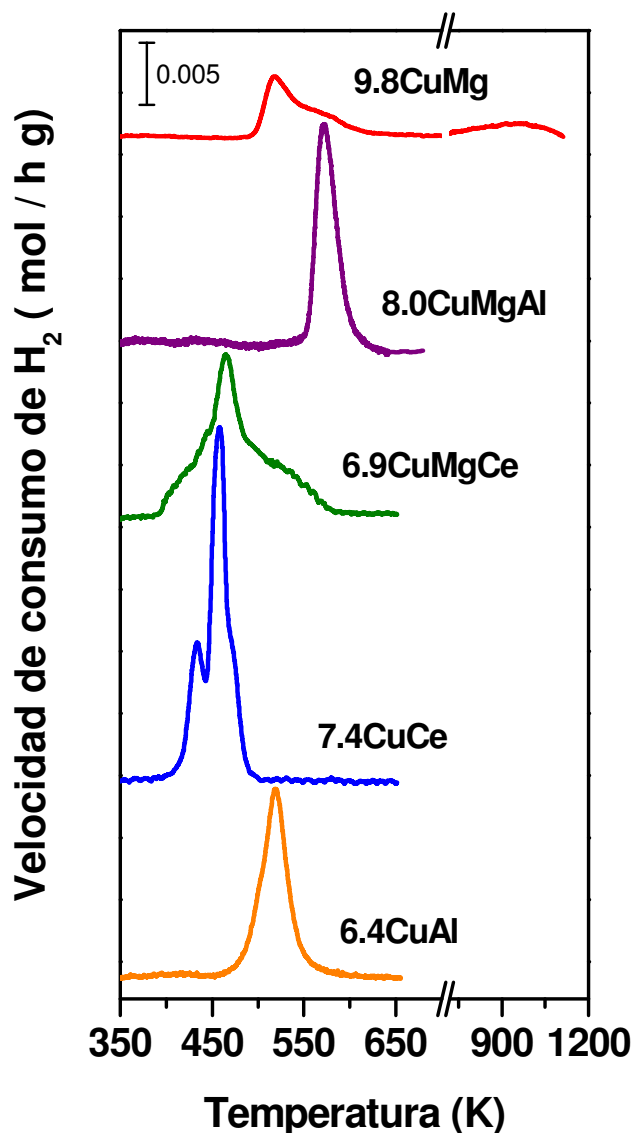


Figura V.4: Perfiles de TPR para los óxidos ZCuM_I(M_{II}).

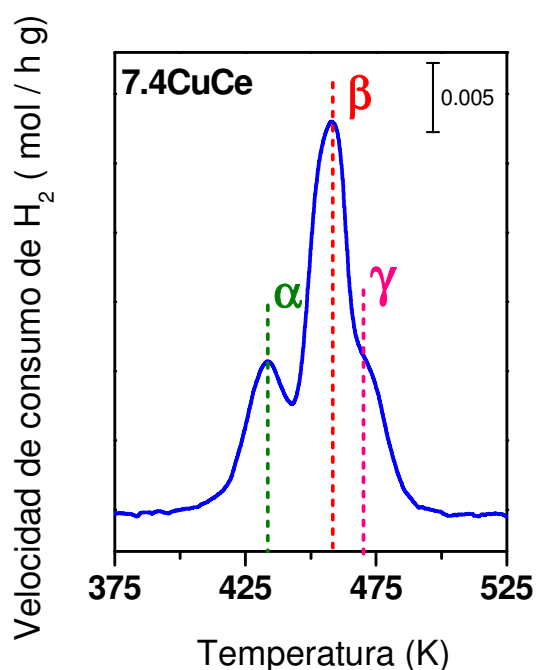


Figura V.5: Perfil de TPR para la muestra 7.4CuCe.

reduce alrededor de 502 K. Por otro lado, el óxido Cu₂O reduce a una temperatura superior respecto del CuO [28]. La naturaleza de las especies reducibles de Cu en óxidos mixtos Cu-Ce depende del método de preparación del catalizador [29]. Para óxidos Cu-Ce preparados por coprecipitación, se ha reportado que en los mismos una parte de los iones Cu²⁺ se incorporan a la red del CeO₂ formando una solución sólida [28,29,30,31]. Estos autores han descrito diferentes especies de cobre que pueden ser reducidas con H₂:

- especies CuO_x altamente dispersas sobre CeO₂;
- especies Cu-[O_x]-Ce superficiales;
- iones Cu²⁺ directamente incorporados en la red del óxido de cerio.

Entonces, en la muestra 7,4CuCe, los picos de reducción α , β y γ pueden ser asignados a la reducción de las especies de cobre A, B y C, respectivamente.

Por otro lado, la muestra 6.9CuMgCe, presentó un pico ancho en un rango de temperatura de 380-600 K con máximo a $T_M = 465$ K. La presencia de CeO₂ produce una disminución de la T_M respecto a lo observado para el catalizador 9.8CuMg ($T_M = 518$), debido a las interacciones Cu-Ce. Igual comportamiento fue observado por Xu *et al.* [23]. Esta muestra presentaría un comportamiento similar al del catalizador 7.4CuCe, presentando distintas especies de cobre que interaccionan con la superficie y matriz del óxido mixto Cu-Mg-Ce, siendo estas reducidas por H₂ a diferentes temperaturas.

En estos catalizadores que contienen Ce en su formulación se observó que el consumo total de H₂, obtenido por integración del perfil de TPR, fue mayor que la cantidad estequiométrica requerida para reducir todo el cobre del catalizador de Cu²⁺ → Cu⁰. Esto se debe posiblemente a que parte de la ceria superficial se reduce a menores temperaturas como resultado de la interacción Cu-Ce en estos catalizadores [26]. De forma equivalente a lo descrito previamente por Vignatti *et al.* [32] para muestras de Pt/CeO₂, en las muestras 7.4CuCe y 6.9CuMgCe el sitio metálico (Cu⁰) cataliza el proceso de reducción superficial del CeO₂ porque activa a menor temperatura la adsorción disociativa del H₂, la cual genera protones atómicos, que son las especies activas en la reducción del soporte.

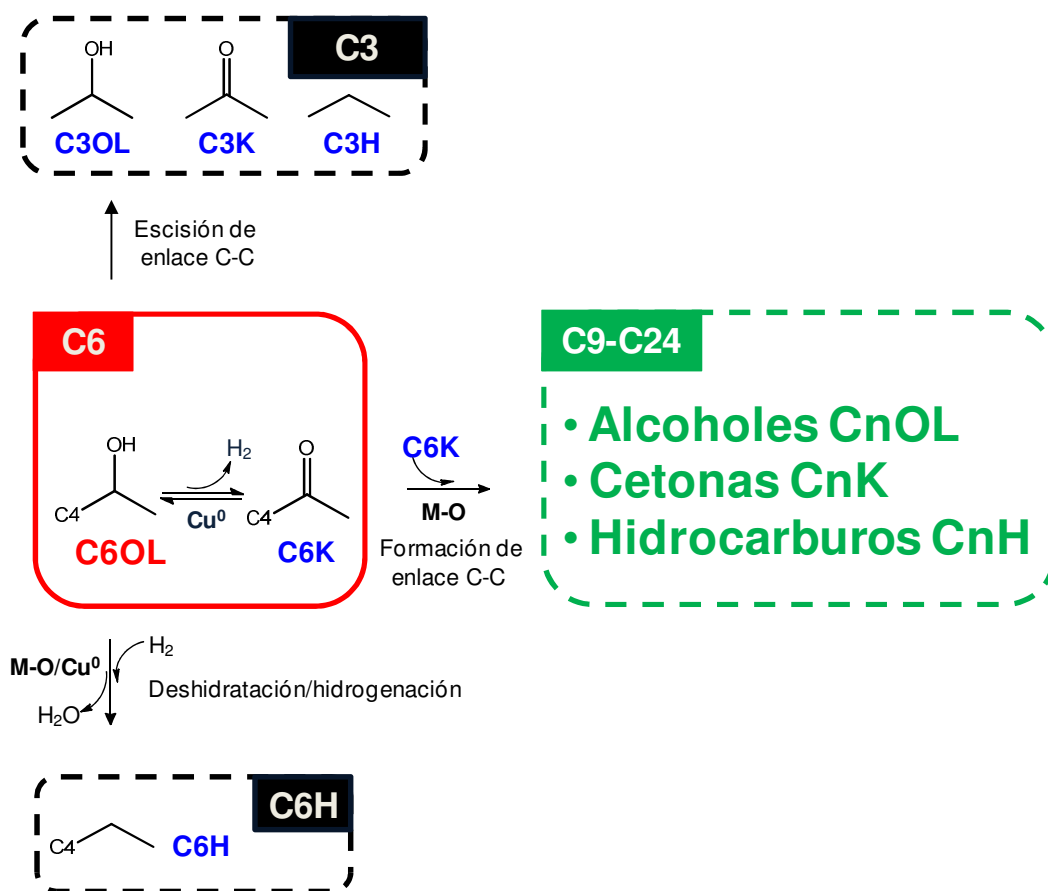
V.4. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores M_nO_x, MgO-CeO₂ y ZCuM_I(M_{II})

La conversión en fase gaseosa de C6OL en compuestos más pesados se estudió en los catalizadores M_nO_x, MgO-CeO₂ y ZCuM_I(M_{II}). Como se mencionó en el Capítulo II, la síntesis de combustibles líquidos para el sector del transporte

(compuestos oxigenados o hidrocarburos ramificados de entre 9 y más de 18 átomos de carbono) involucra reacciones de formación de enlace C-C promovidas por sitios básicos, como parte de una serie de etapas de reacciones consecutivas. Estas etapas comprenden reacciones de deshidrogenación, acoplamiento C-C (condensación aldólica), deshidratación e hidrogenación.

Los principales productos de la reacción fueron compuestos oxigenados (cetonas y alcoholes) e hidrocarburos de entre tres y veinticuatro átomos de carbono (C₃-C₂₄). En el texto, los compuestos se denominan como C_n (suma de productos oxigenados e hidrocarburos), C_nO (O: suma de cetonas y alcoholes), C_nOL (OL: alcoholes), C_nK (K: cetonas) y C_nH (H: hidrocarburos); siendo n el número de átomos de carbono, entre 3 y 24. Entre los productos se observaron pequeñas cantidades de compuestos de cadena corta tales como cetonas y alcoholes de tres átomos de carbonos (C₃O) y su correspondiente hidrocarburo (C₃H), formados por escisión del enlace C-C del alcohol reactivo. Otros productos observados fueron los hidrocarburos de seis átomos de carbono como el hexano (C₆H) resultantes de la deshidratación de C₆OL. Tanto los compuestos C₃ como el C₆H son indeseables para el objetivo planteado en esta tesis. El Esquema V.1 resume la formación de estos compuestos.

Sobre los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) la secuencia de reacciones comienza por la deshidrogenación de C₆OL a 2-hexanona (bloque C₆O), pero el alcohol también puede ser deshidratado a hexano (bloque C₆H) [21]. Por lo tanto, orientar inicialmente la secuencia de reacciones de conversión de C₆OL hacia la deshidrogenación es difícil debido a que el catalizador debe tener algunas propiedades deshidratantes a fin de promover las etapas de deshidratación involucradas. Para promover la etapa de deshidrogenación, se eligió como metal al cobre porque activa preferentemente el enlace O-H de los alcoholes, dando aldehídos o cetonas a temperaturas moderadas,



Esquema V.1. *Productos principales de la conversión de C6OL.* **M-O:** par ácido-base. (**M** = catión ácido de Lewis como Mg²⁺, Al³⁺, Ce⁴⁺); **C6OL:** 2-hexanol; **C6K:** 2-hexanona.

sin romper significativamente los enlaces C-C. Por otro lado, la selección correcta del tipo de sitio básico representa una solución de compromiso entre el requerimiento de propiedades básicas para promover la etapa de condensación aldólica y la formación de compuestos livianos indeseables por escisión de enlaces C-C (retro aldolización) que también es catalizada por bases [3].

La Figura V.6 muestra una experiencia catalítica típica para el catalizador 8.0CuMgAl donde se representa la conversión y la selectividad hacia los principales productos en función del tiempo de reacción. Se observa en la Figura V.6 y en todas las experiencias catalíticas, una desactivación inicial. Por este motivo, y con el objeto

de eliminar la influencia de este fenómeno en la interpretación de los resultados, los valores de S_j (selectividad), Y_j (rendimiento) y X_{C6O} (conversión) que se presenten en esta tesis de aquí en adelante, corresponden a los valores obtenidos por extrapolación de las curvas respectivas a $t=0$. En todas las experiencias fueron realizados los respectivos balances de átomos carbono que en todos los casos dieron valores de entre el 92 y 99 %.

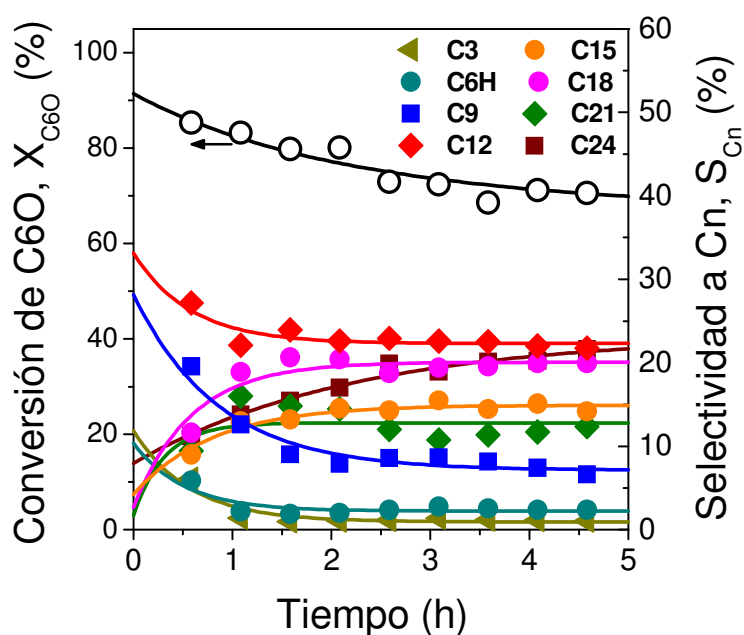


Figura V.6: Conversión de C6O y selectividad a los productos de reacción agrupados por número de átomos de C en función del tiempo de reacción. [Catalizador: 8.0CuMgAl, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, $W/F_{C6OL}^0 = 500$ h g/mol, atmósfera de N₂].

V.4.1. Rol de los sitios ácido-base y metálico en el desempeño catalítico de los catalizadores ZCuM_I(M_{II})

El rol de los sitios Cu⁰ y ácido-base en la síntesis de compuestos C9-C24 a partir del *pool* reactivo C6O (C6O= C6OL + C6K, definido previamente en el Capítulo

IV, se investigó ensayando los diferentes catalizadores ZCuM_I(M_{II}) y sus respectivos óxidos sin cobre: M_nO_x (MgO, CeO₂, y Al₂O₃) y MgO-CeO₂. La reacción se llevó a cabo un reactor de lecho fijo a 573 K, presión atmosférica y en un rango de tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0) que permitiera obtener conversiones del *pool* C6O comparables de aproximadamente 20%. La velocidad de conversión (r_{C6O}), los valores de actividad específica expresada como moles de C6O convertidos por segundo y mol de cobre superficial (*turnover rate*, TOR) y las selectividades a compuestos de C3 (S_{C3}), C6H (S_{C6H}) y C9-C24 (S_{C9-C24}), se muestran en la Tabla V.4.

En investigaciones previas realizadas en el grupo de trabajo de la Dra. Di Cosimo [1,33,34], se investigó la participación de sitios básicos en reacciones de acoplamiento de alcoholes primarios y secundarios sobre óxidos mixtos Mg-Al con diferentes relaciones Mg/Al. En las mismas se demostró que los caminos de reacción involucrados en los de condensación aldólica pueden requerir combinaciones específicas de sitios ácidos y básicos, es decir, un balance adecuado entre cationes Mg²⁺ y Al³⁺. El sitio activo de estas reacciones es un par M^{m+}-O²⁻ (M = catión de ácido de Lewis) con propiedades básicas moderadas. Por lo tanto, el MgO puro (fuertemente básico) resultó en general, menos activo que los óxidos mixtos de Mg-Al ricos en Mg, que poseen propiedades básicas moderadas. Por otro lado, la alúmina siempre resultó mucho más activa que cualquier óxido de Mg-Al, pero los productos fueron olefinas y éteres formados por deshidratación de alcohol.

Los valores presentados en la Tabla V.4 muestran que la alúmina deshidrata C6OL a alta velocidad, dando como productos principales de la reacción los correspondientes hidrocarburos de C6 (hexano y hexeno, C6H) de acuerdo con su

Tabla V.4: Actividad y selectividad de catalizadores óxidos sin Cu y ZCuM_I(M_{II}).

Catalizador	Resultados catalíticos					
	r _{C6O} ^a (mmol/hg)	TOR ^b (s ⁻¹) x100	S _{C3} ^c (%)	S _{C6H} ^c (%)	S _{C9-C24} ^c (%)	O/C ^d n=9-24
9.8CuMg	1,96	1,31	3,0	0,8	96,2	0,074
8.0CuMgAl	8,42	1,52	3,3	1,7	95,0	0,067
6.9CuMgCe	1,93	0,70	2,1	1,3	96,6	0,076
7.4CuCe	6,10	1,04	0,6	79,9	19,5	0,043
6.4CuAl	367,97	73,01	0,1	99,9	0,0	-
MgO	0,53	-	0,3	64,1	35,6	0,053
CeO₂	4,47	-	2,2	89,9	7,9	0,047
MgO-CeO₂	1,10	-	1,2	78,3	20,5	0,053
Al₂O₃	165,16	-	0,1	99,9	0,0	-

^aVelocidad de reacción; ^bTurnover rate por mol de sitios de Cu⁰ superficial; ^cSelectividad a X_{C6O}= 20 %; ^dRelación atómica en el pool de productos C9-C24 a X_{C6O}= 20 %.

alto número de sitios ácidos (n_a), Tabla V.2. Como era de esperar y acorde a las exiguas propiedades básicas de la alúmina, Tabla V.2 y Figura V.2, no se detectaron productos de condensación C9-C24. Por otro lado, el MgO mostró una baja actividad, pero los compuestos de C9-C24 representaron un 35,6 % de los productos; el resto de los compuestos lo constituyen los productos del bloque C6H obtenidos por deshidratación de C6OL. El desempeño catalítico del resto de los óxidos sin cobre, CeO₂ y MgO-CeO₂, estuvo en relación a sus propiedades ácido-base intermedias entre los óxidos Al₂O₃ y MgO. De hecho, la Figura V.7 muestra este efecto al graficar la selectividad hacia los compuestos C9-C24 en función de la relación de números de sitios básicos/ácidos (n_b/n_a). Claramente, la S_{C9-C24} depende del balance entre los sitios ácidos-básicos y aumenta al incrementarse la cantidad relativa de los sitios básicos.

De manera similar a la alúmina, el catalizador 6.4CuAl deshidrata el C6OL a alta velocidad y sin formar productos del bloque C9-C24, puesto que los pares Al³⁺-O²⁻ no son lo suficientemente básicos como para promover reacciones formadoras de enlaces C-C. Por lo tanto, el producto principal obtenido, en la experiencia llevada a cabo con la muestra 6.4CuAl, fue hexano (C6H); nunca se observó hexeno u otras olefinas, en catalizadores que contienen Cu.

Por otro lado, sobre los catalizadores 9.8CuMg, 6.9CuMgCe y 8.0CuMgAl, que tienen alto contenido de iones Mg²⁺, y por lo tanto, sitios básicos más fuertes (pares Mg²⁺-O²⁻) (Figura V.2), casi no se observó actividad deshidratante, mientras que en estas muestras la selectividad hacia los compuestos C9-C24 fue de

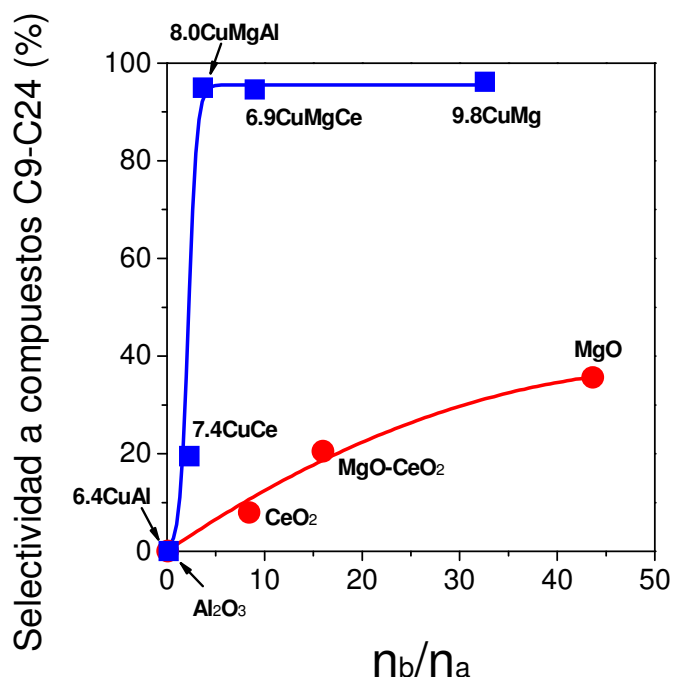


Figura V.7: Variación de la selectividad a compuestos C9-C24 con la relación de números de sitios básicos/ácidos (n_b/n_a). ● Catalizadores sin Cu, ■ Catalizadores ZCuM_I(M_{II}). [T = 573 K; P_T = 101,3kPa; P_{C6OL}⁰ = 4,1 kPa; W/F_{C6OL}⁰ = 2,7 - 540,2 gh/mol; F_{N₂}⁰ = 16 mL/min; X_{C6O} = 20 %]

aproximadamente 95 %. La muestra 7.4CuCe, que carece de Mg²⁺ y por lo tanto, contiene sitios Ce⁴⁺-O²⁻ débilmente básicos (Figura V.2), formó un 19,5 % de productos de condensación aldólica de C9-C24. La Figura V.7 resume estos resultados y sugiere que además del efecto de las propiedades ácido-base del catalizador, la presencia o no de especies dispersas de Cu⁰ en la formulación del catalizador tiene una marcada influencia en la selectividad hacia los compuestos C9-C24.

Por otra parte, ninguno de los catalizadores ensayados, tanto con cobre como sin cobre, mostró romper significativamente el enlace C-C del C6OL para dar compuestos indeseables de bajo peso molecular (compuestos C3). Este resultado cobrará importancia en el próximo capítulo al discutir los caminos de reacción involucrados en la síntesis de compuestos C9-C24.

Los catalizadores bifuncionales metal-básicos tales como 9.8CuMg, 6.9CuMgCe y 8.0CuMgAl fueron más activos y selectivos hacia compuestos C9-C24 que el MgO, como se indica por los mayores valores de r_{C6O} y selectividades presentados en la Tabla V.4, a pesar de contener sitios básicos en menor número y con menor fuerza básica. Además, el catalizador bifuncional metal-ácido 6.4CuAl es más activo que su homólogo Al₂O₃, a pesar de que ambas muestras presentan propiedades ácidas comparables. Un aumento similar de la actividad puede observarse al comparar CeO₂ con 7.4CuCe y MgO-CeO₂ con 6.9CuMgCe. Por lo tanto, la mejora en el rendimiento catalítico de los catalizadores bifuncionales se atribuyó a la presencia de especies superficiales de Cu⁰. Estas especies promueven la etapa inicial de la reacción, es decir, la deshidrogenación o deshidratación de C6OL (Esquema V.1), al activar los enlaces O-H o C-O del alcohol, respectivamente.

Estos resultados son coincidentes con estudios previos de conversión de otros alcoholes y polioles sobre catalizadores basados en Cu, en los que se investigó la existencia de reacciones competitivas de deshidrogenación o deshidratación [1,21]. Concretamente, se encontró que las especies de Cu⁰ promueven ambos tipos de reacciones. También se demostró que se puede orientar el camino de reacción hacia la deshidrogenación o hacia la deshidratación cambiando el tamaño de las partículas Cu⁰: cuanto más pequeña la partícula, más se favorece el camino de deshidratación [35].

Debido a la activación del enlace O-H sobre las partículas de Cu⁰ de los catalizadores bifuncionales metal-base, estos presentan un mayor cubrimiento superficial por especies cetonas (C6K) que inician la secuencia de condensación aldólica (bloque C6O, Esquema V.1). Esto explica la mayor selectividad a productos de condensación aldólica C9-C24 comparados con el MgO puro.

El Esquema V.2 muestra la secuencia de reacciones involucradas en la formación de oxigenados e hidrocarburos de C12. La secuencia puede repetirse para dar lugar a compuestos de C18 y C24. La formación de compuestos C9, C15 y C21 será discutida en los próximos capítulos.

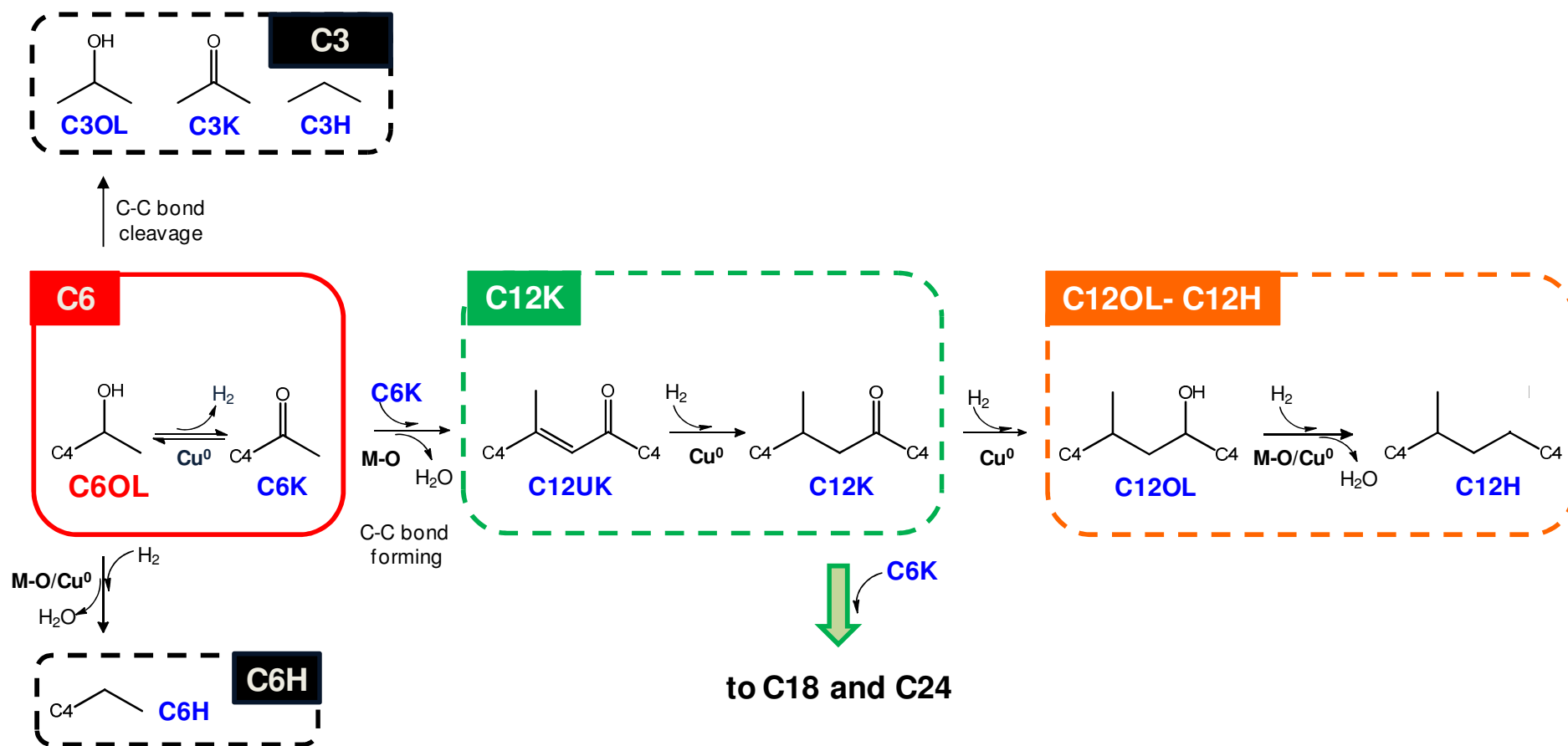
En la Tabla V.5 y Figura V.8, se presentan en más detalle las selectividades hacia los diferentes productos pero diferenciadas por número de átomos de carbono ($n = 3-24$) y por la presencia o ausencia de oxígeno en el producto (oxigenados, C_nO; hidrocarburos, C_nH). En la Figura V.8(A), se pueden observar las selectividades obtenidas para los óxidos sin cobre. En la misma se aprecia claramente como la presencia de sitios básicos promovió el aumento de los productos de condensación, C9-C24, en detrimento de la deshidratación de C6OL hacia C6H. Esto fue más evidente para los óxidos que poseen sitios básicos formados por el par Mg²⁺-O²⁻. Para

estos catalizadores los productos principales de condensación fueron los oxigenados e hidrocarburos de 12 átomos de carbono.

En la Figura V.8(B) se presentan las selectividades determinadas para los catalizadores con cobre. En todos los catalizadores con cobre (excepto 6.4CuAl), la mayor selectividad dentro del bloque C9-C24, fue para los compuestos oxigenados de C12. Queda claro que la presencia de cobre y de sitios básicos (principalmente pares Mg²⁺-O²⁻) son los encargados de dirigir la reacción hacia productos de C9-C24. Se destaca aquí que el catalizador 8.0CuMgAl, fue el único que presentó una más amplia distribución de átomos de carbono en los productos de condensación, que abarca los productos C9O, C15O y C18O, además del producto común a todos los catalizadores bifuncionales metal-base, el C12O.

En la Tabla V.5, también se muestra la relación de selectividades de oxigenados/hidrocarburos (S_{C_nO}/S_{C_nH}) para los compuestos C9-C24. Los valores más altos se obtuvieron para los catalizadores bifuncionales metal-base en contraste con sus homólogos sin cobre. Este es el resultado del mayor cubrimiento superficial por especies oxigenadas formadas por reacciones de acoplamiento C-C (principalmente C12O) y por fragmentos de hidrógeno originados a partir de la deshidrogenación inicial de C6OL. El Esquema V.2 muestra que se necesita de hidrógeno después de la etapa de condensación aldólica para seguir adelante con la secuencia de reacciones que conducen a la formación de alcoholes, y finalmente hidrocarburos.

Finalmente, la relación atómica O/C es de 0,8 para la celulosa [36], 1,0 para monosacáridos y 0,167 en el reactivo C6OL; los valores calculados de dicha relación para el bloque de productos C9-C24, obtenidos por conversión de C6OL sobre los



Esquema V.2: Secuencia de reacciones involucradas en la conversión de C6OL sobre catalizadores bifuncionales metal-básicos.

M-O: par ácido-base (M = catión ácido de Lewis como Mg²⁺, Al³⁺, Ce⁴⁺);

CnOL: Alcoholes; **CnK:** Cetonas; **CnUK:** Cetonas insaturadas; **CnH:** Hidrocarburos.

Tabla V.5: Selectividad (%) a oxigenados e hidrocarburos para compuestos C3-C24 a X_{C6O}= 20 %; para todos los catalizadores.

Catalizador	Selectividad (%)														S _{CnO} /S _{CnH} ^a n=9-24
	C3O + C3H	C6H	C9H	C9O	C12H	C12O	C15H	C15O	C18H	C18O	C21H	C21O	C24H	C24O	
9.8CuMg	2,96	0,85	8,99	7,37	2,04	74,95	1,25	0,09	0,45	0,45	0,04	0,16	0,03	0,37	6,50
8.0CuMgAl	3,33	1,70	3,89	15,17	1,20	34,09	1,77	24,38	2,32	7,36	1,04	2,05	0,26	1,44	8,04
6.9CuMgCe	2,13	1,29	7,58	6,44	2,18	77,87	0,79	0,64	0,12	0,50	0,12	0,34	0	0	7,94
7.4CuCe	0,58	79,94	8,47	1,33	2,00	7,20	0,18	0,30	0	0	0	0	0	0	0,83
6.4CuAl	0,09	99,91	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
MgO	0,35	64,08	3,94	4,57	6,17	16,84	0,29	0,23	2,48	0,41	0,14	0,28	0,13	0,09	1,71
CeO₂	2,17	89,93	1,68	0,28	1,75	3,88	0	0,10	0,19	0,02	0	0	0	0	1,18
MgCe	1,16	78,35	1,81	0,33	5,66	12,36	0,02	0,08	0,12	0,05	0,02	0,04	0	0	1,68
Al₂O₃	0,09	99,91	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-

^aRelación de selectividades a oxigenados/hidrocarburos para compuestos C9-C24 a X_{C6O}= 20 %.

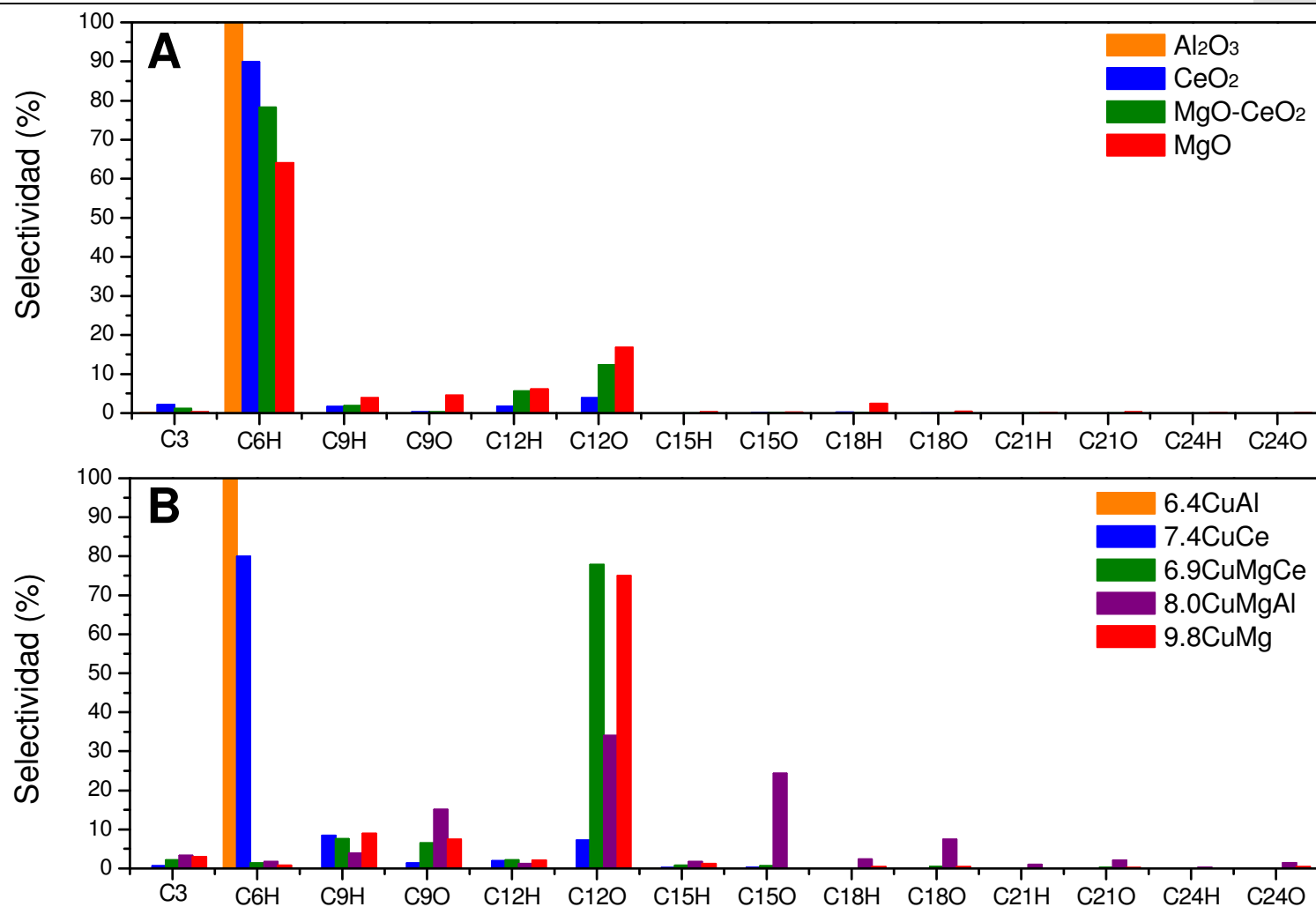


Figura V.8: Selectividad (%) a compuestos oxigenados (C_nO: alcoholes y cetonas) e hidrocarburos (C_nH: hidrocarburos) con $n =$ número de carbonos de 3 a 24, para todos los catalizadores ensayados. [T = 573 K; P_T = 101,3kPa; P_{C₆OL}⁰ = 4,1 kPa; W/F_{C₆OL}⁰ = 2,7 - 540,2 gh/mol; F_{N₂}⁰ = 16 mL/min; X_{C₆O} = 20 %].

catalizadores ZCuM_I(M_{II}), muestran una importante disminución, Tabla V.4. De hecho, la relación O/C es más de un 60 % menor que en C6OL. Este resultado muestra que la estrategia elegida para la obtención de combustibles líquidos da una mezcla de productos con propiedades hidrófobas y mucho menor contenido de oxígeno que el C6OL de partida.

V.4.2. Determinación de la etapa controlante en catalizadores ZCuM_I(M_{II})

Para los catalizadores que contienen Cu, se calculó el TOR y el rendimiento por segundo y por sitio metálico (STY, *site time yield*) para la formación de los productos más relevantes. Estos valores se presentan en la Tabla V.4 y en las Figuras V.9 y V.10 en función del número de sitios básicos n_b . En la Figura V.9, el valor más alto del TOR corresponde al catalizador bifuncional metal-ácido (6.4CuAl), que tiene muy pocos sitios básicos y que como ya se explicó, no es adecuado para la síntesis de compuestos C9-C24. Luego, el TOR disminuye con n_b , alcanza un mínimo y llega finalmente a un valor prácticamente constante para los catalizadores metal-básicos con el más alto n_b .

La curva tipo volcán invertido sugiere un cambio en la etapa limitante de la velocidad a medida que aumenta n_b . Además, la constancia en los valores de TOR en los catalizadores con $n_b > 400 \mu\text{mol/g}$, indica que en estos catalizadores el proceso catalítico está limitado por la misma etapa de reacción.

La Figura V.10 muestra el STY para la formación de los compuestos indeseables C3 y C6H y para la de los compuestos C9-C24 en función del número de sitios básicos. El STY para los productos de condensación aldólica C9-C24 aumenta

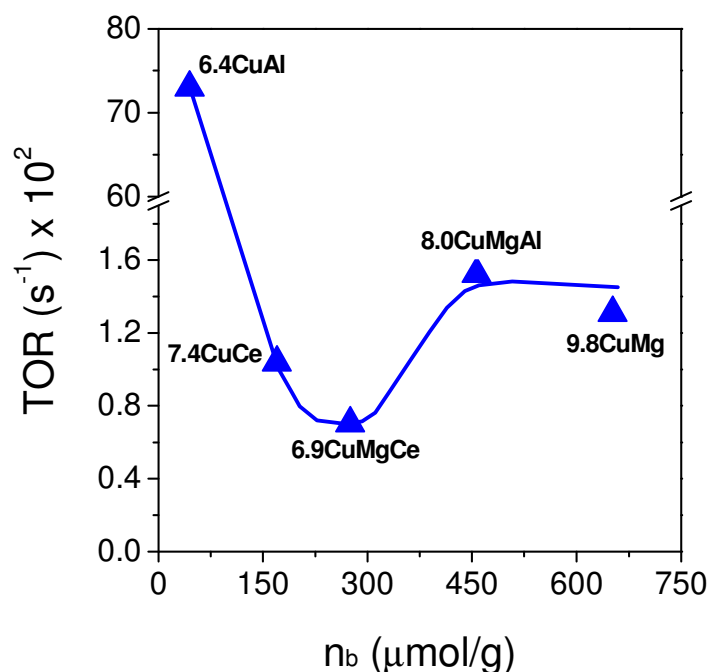


Figura V.9: Variación de los turnover rates (TOR) para la conversión de la mezcla reactiva C6O sobre catalizadores ZCuM_I(M_{II}) con el número de sitios básicos (n_b). [T = 573 K; P_T = 101,3kPa; P_{C6OL}⁰ = 4,1 kPa; W/F_{C6OL}⁰ = 2,7 - 540,2 gh/mol; F_{N₂}⁰ = 16 mL/min; X_{C6O} = 20 %]

con el n_b y luego se mantiene constante para los catalizadores más básicos ($n_b > 400$ $\mu\text{mol/g}$). Esto sugiere que para catalizadores con $n_b < 400$ $\mu\text{mol/g}$, la etapa limitante de la velocidad del proceso bifuncional que conduce a productos C9-C24 debe involucrar la participación de sitios básicos. Por lo tanto, en estos materiales, la etapa controlante de la reacción es la formación de enlace C-C (condensación aldólica), Esquema V.2.

Por otro lado, los valores similares de STY para productos C9-C24 obtenidos sobre los catalizadores más básicos 8.0CuMgAl y 9.8CuMg ($n_b > 400$ $\mu\text{mol/g}$) indican que los sitios básicos no participan en la etapa controlante. Por lo tanto, en estos catalizadores el proceso está limitado por las etapas de hidrogenación promovidas por los sitios metálicos.

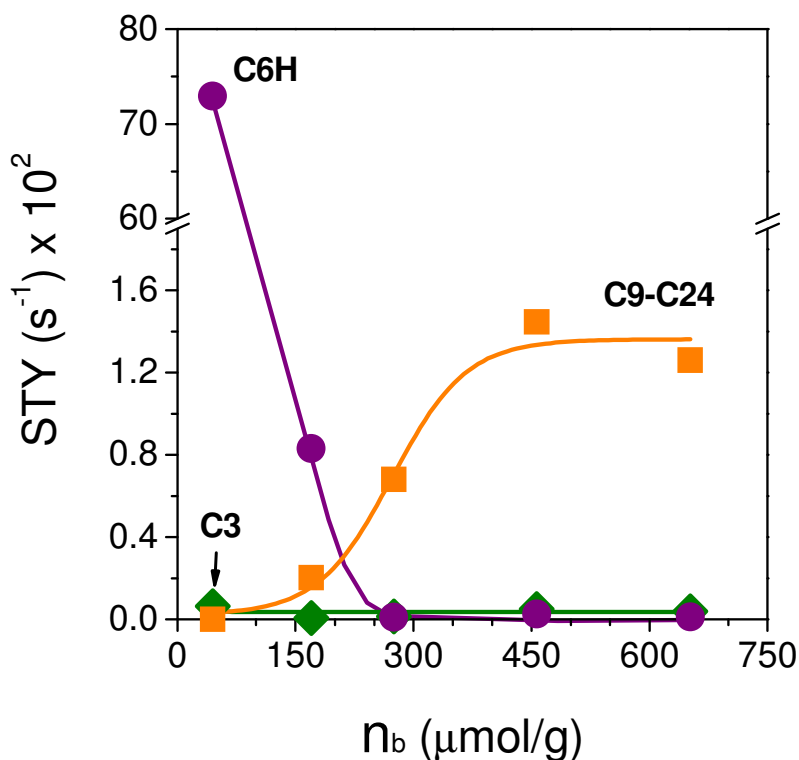


Figura V.10: Site time yields (STY) para C3, C6H y C9-C24 sobre catalizadores $ZCuM_I(M_{II})$ en función del número de sitios básicos (n_b). [T = 573 K; $P_T = 101,3\text{kPa}$; $P_{C_6OL}^0 = 4,1\text{ kPa}$; $W/F_{C_6OL}^0 = 2,7 - 540,2\text{ gh/mol}$; $F_{N_2}^0 = 16\text{ mL/min}$; $X_{C_6O} = 20\%$]

Puede concluirse entonces que la participación de especies Cu^0 superficiales o pares $\text{M}^{m+}-\text{O}^{2-}$ en los pasos limitantes de la velocidad de formación de productos de condensación aldólica C9-C24 depende de la abundancia relativa de estos sitios en los catalizadores bifuncionales.

El Esquema V.2 resume el papel desempeñado por ambas especies, es decir, las partículas de Cu^0 metálico y el sitio par catión ácido de Lewis-anión oxígeno (M-O) en la secuencia de reacciones. En resumen, partiendo de C6OL, éste puede ser deshidratado a C6H, en presencia de un catalizador bifuncional metal-ácido o deshidrogenado sobre un sitio metálico (Cu^0), generando una cetona (C6K). A

continuación, por condensación aldólica sobre sitio M-O (el par Mg²⁺-O²⁻), se produce la duplicación de la cadena carbonada. El compuesto aldólico obtenido (no mostrado en el Esquema V.2) es rápidamente deshidratado originando una cetona α,β -insaturada (C12UK) que a continuación se hidrogena en su doble enlace C=C sobre un sitio Cu⁰ dando una cetona saturada (C12K). Luego, por medio de hidrogenaciones y deshidrataciones sucesivas que tienen lugar sobre sitios Cu⁰/M-O se obtienen el alcohol e hidrocarburo correspondiente. Como ya se explicó, el aumento de la cadena carbonada puede proseguir partiendo de C12K, repitiendo la secuencia de reacciones detalladas, de modo de dar lugar a la formación de cetonas, alcoholes e hidrocarburos de C18 y C24.

V.5. Resumen y conclusiones

En este capítulo se estudió el rol de los sitios ácido-base y metálico en el desempeño catalítico de los óxidos mixtos bifuncionales para la obtención de compuestos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 con aplicaciones en combustibles líquidos para el sector transporte.

Se prepararon, caracterizaron y ensayaron diferentes óxidos simples y mixtos sin cobre tales como Al₂O₃, CeO₂, MgO y MgO-CeO₂ con el objetivo de individualizar el rol desempeñado por los sitios ácidos y básicos en la conversión de C6OL.

También se prepararon, caracterizaron y ensayaron óxidos mixtos con cobre ZCuM_I(M_{II}) con una carga de Cu (Z) entre 6-10 % en peso y donde M_I y M_{II} son cationes de Lewis como Mg²⁺, Al³⁺ y Ce⁴⁺. Estos materiales combinan una función

metálica aportada por el Cu⁰ y pares de sitios catión de Lewis-anión oxígeno con propiedades ácido-básicas.

Los productos principales de reacción fueron compuestos de entre nueve y veinticuatro átomos de carbono (C₉-C₂₄). Estos compuestos son cetonas, alcoholes e hidrocarburos obtenidos por reacciones consecutivas de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación. Se obtuvieron también pequeñas cantidades de compuestos oxigenados e hidrocarburos de cadena (C₃O-C₃H) por escisión del enlace C-C y hexano por deshidratación de C₆OL.

Las selectividades más altas hacia productos de condensación aldólica C₉-C₂₄, se obtuvieron en los catalizadores con mayor relación entre el número de sitios básicos y ácidos. En contraste, los catalizadores con menor relación de sitios básicos/ácidos fueron selectivos para la reacción de deshidratación de 2-hexanol hacia C₆H, un producto indeseable para el objetivo de esta tesis.

Los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) presentaron mayor actividad catalítica, en la conversión de 2-hexanol, que los óxidos sin cobre. Esta mayor actividad se atribuyó a la capacidad de las especies superficiales de Cu⁰ de promover la etapa inicial de la reacción, es decir, la deshidrogenación o deshidratación de C₆OL, al activar los enlaces O-H o C-O del alcohol, respectivamente.

Se observó la naturaleza bifuncional del proceso catalítico en el cual las partículas dispersas de Cu⁰ promueven las etapas de deshidrogenación e hidrogenación. Y los sitios ácido-base de basicidad moderada, pares M_I(M_{II})-O, participan en el acoplamiento C-C por condensación aldólica.

La participación de sitios activos metálicos de Cu o ácido-básicos M^{m+}-O²⁻ en las etapas limitantes de la reacción depende de la abundancia relativa de estos sitios en los catalizadores bifuncionales. En los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) poco básicos, la

etapa limitante de la velocidad del proceso mencionado, involucra la participación de sitios básicos. Por lo tanto, en estos materiales, la etapa controlante de la reacción es la formación de enlace C-C (condensación aldólica). Mientras que en los catalizadores ZCuM_I(M_{II}) muy básicos el proceso está limitado por las etapas de hidrogenación promovidas por los sitios de especies Cu⁰.

V.6. Bibliografía

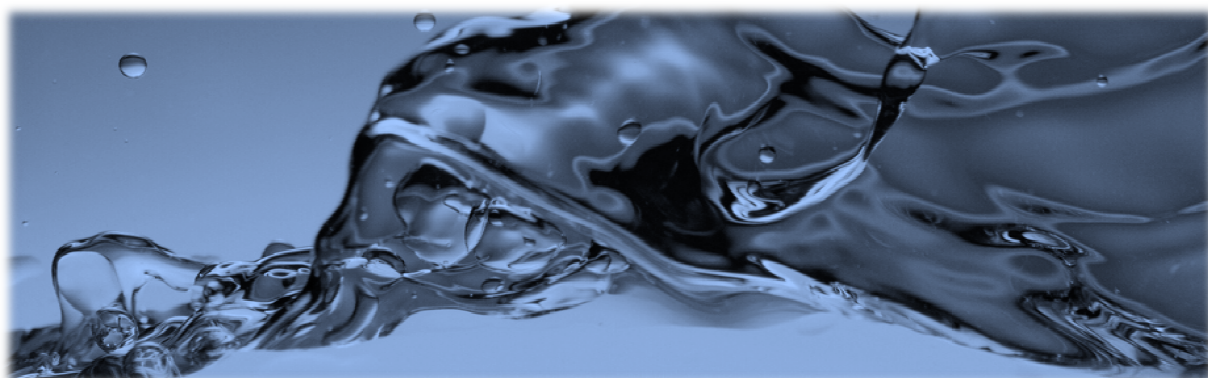
-
- [1] J.I. Di Cosimo, G. Torres, C.R. Apesteguía, J. Catal., 208 (2002) 114.
 - [2] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, J. Molec. Catal. A: Chemical, 222 (2004) 87.
 - [3] V.K. Díez, P.A. Torresi, P.J. Luggren, C.A. Ferretti, J.I. Di Cosimo, Catal. Today, 213 (2013) 18.
 - [4] C.A. Ferretti, A. Soldano, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Chem. Eng. J., 161 (2010) 346.
 - [5] G. Torres, *Síntesis de metil isobutil cetona en una única etapa a partir de 2-propanol*, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2007).
 - [6] C.A. Ferretti, *Valorización catalítica de glicerol: Síntesis de monoglicéridos*, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2010).
 - [7] P.A. Torresi, *Valorización de polioles mediante reacciones de deshidrogenación y deshidratación*, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2013).
 - [8] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk>

- [9] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *React. Solids*, 5 (1988) 219.
- [10] H. Lauron-Peront, F. Luck, J.M. Popa, *Appl. Catal.*, 78 (1991) 213.
- [11] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases- their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [12] J. Kijenski, A. Baiker, *Catal. Today*, 5 (1989) 1.
- [13] G. Busca, *Catal. Today*, 41 (1998) 191.
- [14] R. Morrison, R. Boyd, 5ta. Ed., Addison-Wessley Iberoamericana (1990).
- [15] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3570.
- [16] K. Tanaka, A. Ozaki, *J. Catal.*, 8 (1967) 1.
- [17] R. Sanderson, *Chemical bonds and bond energy*, 2nd. Ed., Academic Press, New York (1976).
- [18] J. Portier, P. Poizot, J. Tarascon, G. Campet, M. Subramanian, *Solid State Sciences*, 5 (2003) 695.
- [19] J.I. Di Cosimo and C.R. Apesteguía, *J. Molec. Catal.*, 91 (1994) 369.
- [20] G. Torres, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A: General*, 317 (2007) 161.
- [21] P. A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren and J.I. Di Cosimo, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 3203.
- [22] P. Djinovic´, J. Levec, A. Pintar, *Catal. Today* 138 (2008) 222.
- [23] M. Xu, M.J.L. Gines, A. Hilmen, B.L. Stephens, E. Iglesia, *J. Catal.*, 171 (1997) 130.
- [24] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.*, 86 (1984) 254.
- [25] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, *Appl. Catal. A: General*, 348 (2008) 42.
- [26] F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1345.

- [27] J. Xiaoyuana, L. Guanglieb, Z. Renxiana, M. Jianxina, C. Yua, Z. Xiaominga, *Applied Surface Science*, 173 (2001) 208
- [28] C.S. Polster, H. Nair, C.D. Baertsch, *J. Catal.*, 266 (2009) 308.
- [29] X. Yao, F. Gao, Q. Yu, L. Qi, C. Tang, L. Dong, Chen, Y., *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1355.
- [30] R. Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Today*, 180 (2012) 68.
- [31] X. Ma, X. Feng, X. He, H. Guo, L. Lv, J. Guo, H. Cao, T. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158 (2012) 214.
- [32] C.I. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguia, T.F. Garetto, *Catalysis Today* 171 (2011) 297.
- [33] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.*, 178 (1998) 499.
- [34] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, and E. Iglesia, *J. Catal.*, 190 (2000) 261.
- [35] P.A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A: General*, 458 (2013) 119.
- [36] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, *Appl. Catal. A: General*, 397 (2011) 1.

CAPÍTULO VI

Estudio de los caminos de
reacción involucrados en la
conversión de C6OL sobre
8.0CuMgAl



CAPÍTULO VI: Estudio de los caminos de reacción involucrados en la conversión de C6OL sobre 8.0CuMgAl

VI.1. Introducción	5
VI.2. Propiedades fisicoquímicas del catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl	5
VI.3. Ensayos catalíticos	6
VI.4. Estudio de los caminos de reacción involucrados en la formación de C9-C24	7
VI.4.1. Efecto de la atmósfera de reacción y del tiempo de contacto sobre la conversión de C6O y el rendimiento total a C9-C24	7
VI.4.2. Efecto de la atmósfera de reacción sobre la distribución de los productos de C9-C24	10
VI.4.3. Caminos de reacción involucrados en la formación de los productos con número par de átomos de carbono (C12-C24)	11
VI.4.4. Caminos de reacción involucrados en la formación de los productos con número impar de átomos de carbono (C9-C21)	19
VI.4.5. Efecto de la atmósfera reductora (N ₂ vs H ₂) sobre los caminos de reacción que llevan a productos pares e impares	23
VI.4.6. Rendimiento a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24	25
VI.4.7. Efecto de la atmósfera de reacción sobre el contenido de oxígeno por átomo de carbono	33
VI.5. Desactivación	34
VI.5.1. Desactivación del catalizador 8.0CuMgAl	36
VI.6. Resumen y conclusiones	40
VI.7. Bibliografía	43

Índice de Tablas

Tabla VI.1: Rendimiento a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 para diferentes atmósferas de reacción (N ₂ o H ₂) y tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0).....	29
---	----

Índice de Figuras

Figura VI.1: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la conversión de C6O.	8
Figura VI.2: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre el rendimiento total a productos de condensación C9-C24.. . . .	9
Figura VI.3: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂). Rendimiento a productos C _n (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24) en función de la conversión de C6O.. . . .	12
Figura VI.4: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂) sobre la relación de rendimientos a C9/C12 en función de la conversión, X _{C6O}	24
Figura VI.5: Rendimientos a productos C _n O y C _n H (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24) en atmósfera de H ₂ y en función del tiempo de contacto.....	27
Figura VI.6: Rendimientos a productos C _n O y C _n H (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24) en atmósfera de N ₂ y en función del tiempo de contacto.....	28
Figura VI.7: Efecto de la atmósfera de reacción (N ₂ o H ₂): A , rendimiento a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 en función de la conversión de C6O; B Relación de hidrocarburos/oxigenados en función de X _{C6O}	30

Figura VI.8: Condensados de la reacción en estudio (C6OL no convertido y productos de C3-C24) recolectados a la salida del reactor, para ensayos realizados a diferentes tiempos de contacto en atmósferas de N₂ e H₂..... 32

Figura VI.9: Efecto de la atmósfera de reacción (N₂ o H₂) sobre la relación atómica O/C de productos C9-C24 en función de la conversión de C6O.. 34

Figura VI.10: Determinación experimental de las curvas $a = f(t)$. Cálculo de la velocidad de desactivación inicial ($-d_0$) como la tg al origen de las curvas $a = f(t)$ 36

Figura VI.11: Variación de la r_{C6O} con el tiempo de reacción, para los diferentes W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl..... 37

Figura VI.12: Actividad de conversión de C6O en función del tiempo de reacción, para los diferentes W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl en atmosferas de N₂ e H₂. 38

Figura VI.13: Velocidad de desactivación y rendimientos a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 en función del W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl, en atmósferas de N₂ e H₂. 39

VI.1. Introducción

Los resultados catalíticos examinados en el Capítulo V, permitieron comprender la naturaleza bifuncional del proceso por el cual es posible obtener productos de condensación C9-C24 a partir de la conversión de 2-hexanol sobre catalizadores $ZCuM_I(M_{II})$. Fue posible identificar los sitios activos involucrados en las diferentes etapas del proceso catalítico bifuncional y determinar cuál de estas etapas es la limitante de la velocidad de reacción, dependiendo de las propiedades metal-básicas de los catalizadores estudiados. A partir del estudio desarrollado en el Capítulo V, se seleccionó el catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl para continuar la investigación. Este catalizador mostró ser el más prometedor para obtener productos de condensación aldólica C9-C24 a partir de 2-hexanol. En el Capítulo VI se investiga el efecto de la atmósfera (N_2 vs H_2) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la actividad del catalizador 8.0CuMgAl y la distribución de productos C9-C24 con el fin de identificar los caminos de reacción involucrados en la conversión de 2-hexanol.

VI.2. Propiedades fisicoquímicas del catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl

En el Capítulo V se presentaron las propiedades fisicoquímicas del catalizador con 8 % en peso de Cu, 8.0CuMgAl, sintetizado por coprecipitación. A modo de resumen se realiza una breve descripción de las propiedades mencionadas. El

catalizador 8.0CuMgAl tiene un área superficial de 248 m²/g. Posee la estructura del MgO (periclase) pobremente cristalino y no se detectaron especies cristalinas del cobre ni de aluminio. Esto último concuerda con la dispersión alta de Cu (12,2 %), sugiriendo la presencia de cristales de cobre dispersos y pequeños. El perfil de TPR mostró un único pico de reducción de las especies de cobre, con una temperatura del máximo (T_M) del pico de 571 K. Los valores obtenidos del número de sitios básicos (n_b, 457 μmol/g) y ácidos (n_a, 124 μmol/g), son los esperados para la relación molar Mg:Al de 10:7 con que fue preparado el catalizador, indicando la existencia de sitios superficiales con propiedades principalmente básicas. En definitiva, este catalizador combina una dispersión alta de Cu⁰ con propiedades básicas moderadas. Se espera que los sitios básicos involucrados en el proceso en estudio sean las especies superficiales de oxígeno de los pares Mg²⁺-O²⁻. Estos pares están situados en un entorno químico particular de la matriz del óxido, donde se encuentran rodeados por cationes Al³⁺.

VI.3. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos sobre el catalizador 8.0CuMgAl se realizaron en fase gaseosa a 573 K y 101,3 kPa en un reactor de lecho fijo, con C6OL diluido (presión parcial de C6OL = 4,1 kPa) en dos atmósferas diferentes: N₂ e H₂. Se varió el tiempo de contacto entre 25 - 500 h g/mol y entre 11 - 150 h g/mol para atmósferas de N₂ e H₂, respectivamente. El catalizador fue reducido *in-situ* a 573 K previo a la reacción. En el texto, los compuestos se denominan como C_n (suma de productos oxigenados e hidrocarburo), C_nO (O: suma de cetonas y alcoholes), C_nOL (OL: alcoholes), C_nK

(K: cetonas) y C_nH (H: hidrocarburos); siendo n el número de átomos de carbono, entre 3 y 24. La conversión total de compuestos oxigenados de C6 (X_{C6O}), el rendimiento (Y_j) y la selectividad (S_j) se determinaron como se definió previamente en el Capítulo IV. Debido a la existencia de un ligero proceso de desactivación inicial (como se mostró en la Figura V.6, Capítulo V) las curvas con los puntos experimentales se extrapolaron a $t=0$. Se procedió de igual modo en todas las experiencias catalíticas.

VI.4. Estudio de los caminos de reacción involucrados en la formación de C9-C24

Con el objetivo de estudiar los caminos de reacción involucrados en la formación de los productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 a partir de la conversión de C6O sobre el catalizador 8.0CuMgAl. Se evaluó el efecto de la atmósfera de reacción (N_2 e H_2) y del tiempo de contacto sobre 8.0CuMgAl. Cada punto experimental de las gráficas y tablas presentadas en las siguientes secciones del capítulo, corresponde a un ensayo catalítico diferente.

VI.4.1. Efecto de la atmósfera de reacción y del tiempo de contacto sobre la conversión de C6O y el rendimiento total a C9-C24

Los resultados obtenidos en las experiencias donde se evaluó el efecto de la atmósfera y del tiempo de contacto sobre la conversión de C6O, se muestran en la

Figura VI.1. En la misma se presenta la conversión de C6O en función del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0), para las diferentes atmósferas de reacción estudiadas, N_2 e H_2 . Claramente, la actividad catalítica fue mayor en atmósfera reductora (H_2), mostrando que la conversión total se consigue a $W/F_{C6OL}^0 = 100$ h g/mol. Mientras que en atmósfera inerte (N_2) la mayor conversión alcanzada fue 92,4 % para $W/F_{C6OL}^0 = 500$ h g/mol. Se determinaron las velocidades iniciales de reacción (r_{C6O}^0 , mmol/h g) por medio de las pendientes de las curvas presentadas en la Figura VI.1 para $W/F_{C6OL}^0 \rightarrow 0$. La velocidad de reacción inicial en atmósfera de H_2 (25,8 mmol/h g) fue 2,5 veces superior a la obtenida en atmósfera de N_2 (9,6 mmol/h g). Estos resultados permiten inferir que el hidrógeno participa en la expresión cinética global de la reacción en estudio.

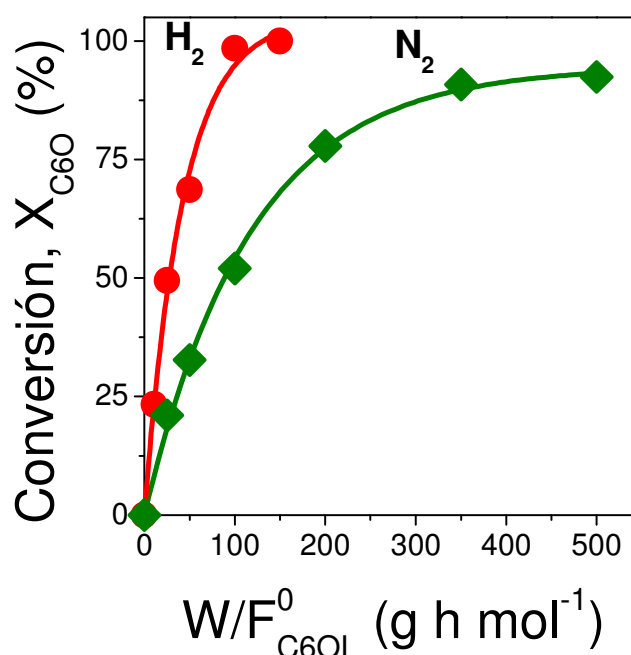


Figura VI.1: Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 o H_2) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la conversión de C6O.

[Catalizador: 8.0CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa].

En ambas atmósferas de reacción se obtuvieron productos de reacciones de acoplamiento de enlace C-C; estos productos tienen entre 9 y 24 átomos de carbono. En la Figura VI.2 se presentan los rendimientos totales a productos C9-C24 (sin discriminar entre oxigenados e hidrocarburos) en función del tiempo de contacto, para las diferentes atmósferas estudiadas. El rendimiento a C9-C24 sobre el catalizador 8.0CuMgAl fue mayor en atmósfera de H₂ que en N₂. Para conversiones de C6O altas (Figura VI.1), cercanas al 100 %, se observó un rendimiento a productos C9-C24 de 91 % en los ensayos realizados con atmósfera de H₂. Mientras que, en atmósfera de N₂, el rendimiento a estos productos de condensación fue de 79 %. Este resultado está en consonancia con lo obtenido en las experiencias catalíticas presentadas en el

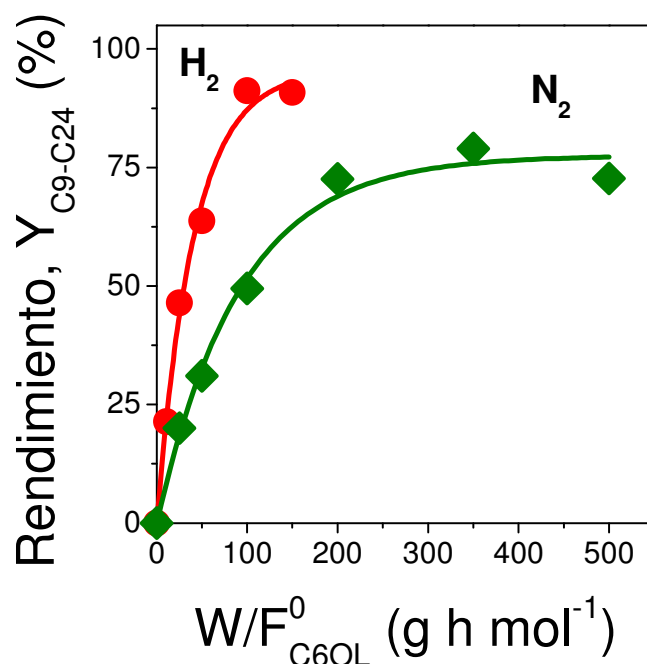


Figura VI.2: Efecto de la atmósfera de reacción (N₂ o H₂) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre el rendimiento total a productos de condensación C9-C24. [Catalizador: 8.0CuMgAl, T = 573 K, P = 101,3 kPa, \bar{P}_{C6OL} = 4,1 kPa].

Capítulo V, donde se observó que la etapa limitante de la velocidad del proceso bifuncional sobre el catalizador 8.0CuMgAl es una las reacciones de hidrogenación promovidas por especies Cu^0 . Entonces, cuando el proceso catalítico bifuncional se lleva a cabo en una atmósfera rica en H_2 , las etapas de hidrogenación (posteriores a las reacciones de formación de enlace C-C por condensación aldólica) se ven favorecidas y en consecuencia se produce un incremento del rendimiento a productos C9-C24.

VI.4.2. Efecto de la atmósfera de reacción sobre la distribución de los productos de C9-C24

Se investigó el efecto de la atmósfera de reacción sobre la distribución de los productos de C9-C24 obtenidos a partir de la conversión de C6O sobre el catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl. En la Figura VI.3, se presentan los rendimientos a estos productos, diferenciados por atmósfera de reacción y en función de la conversión de C6O. Además, los rendimientos se agruparon por número de átomos de carbono, sin diferenciar entre oxigenados e hidrocarburos. Cualitativamente, la distribución de productos es similar en ambas atmósferas de reacción; a conversiones altas de C6O, alrededor del 53 - 60 % de los productos fueron compuestos de C9-C12. En atmósfera de H_2 el mayor rendimiento se obtuvo para C12; mientras que, en atmósfera de N_2 los productos más importantes fueron C9 y C12, que se obtuvieron con rendimientos similares. Además de los productos mayoritarios, C9 y C12, se cuantificaron compuestos oxigenados e hidrocarburos de C15 y C18, y en menor medida de C21 y C24. Como se aprecia en la Figura VI.3, el producto principal C12, presenta una curva con pendiente distinta de cero para bajas conversiones ($X_{\text{C6O}} \rightarrow$

0), característica de un producto primario formado a partir de C6K a través de la primera etapa de condensación aldólica (Esquemas VI.1: formación de C12UK^a, C12K, C12OL y C12H). Para altos niveles de conversión, las curvas de rendimiento a C12 tienden a un máximo debido a la formación consecutiva de otros productos tales como C18 y C24. Las pendientes iniciales iguales a cero de las curvas de rendimiento a C18 y C24 confirman que son productos secundarios formados por etapas de condensación aldólica adicionales. La distribución y formación de compuestos C9, C15 y C21 será discutida en las próximas secciones del capítulo.

VI.4.3. Caminos de reacción involucrados en la formación de los productos con número par de átomos de carbono (C12-C24)

Los ensayos catalíticos a diferentes W/F_{C6OL}^0 y atmósferas de reacción permitieron postular los caminos de reacción presentados en el Esquema VI.1, para la valorización de 2-hexanol sobre el catalizador 8.0CuMgAl hacia productos de condensación que puedan ser utilizados como combustibles líquidos para el transporte. Inicialmente, el C6OL se deshidrogena sobre un sitio metálico de cobre (Cu^0), generando una cetona (2-hexanona, C6K), Ec. VI.1.



De forma análoga al mecanismo de deshidrogenación descrito por Di Cosimo *et al.* [1] para la síntesis de metil-isobutil-cetona (MIBK) a partir de 2-propanol (IPA),

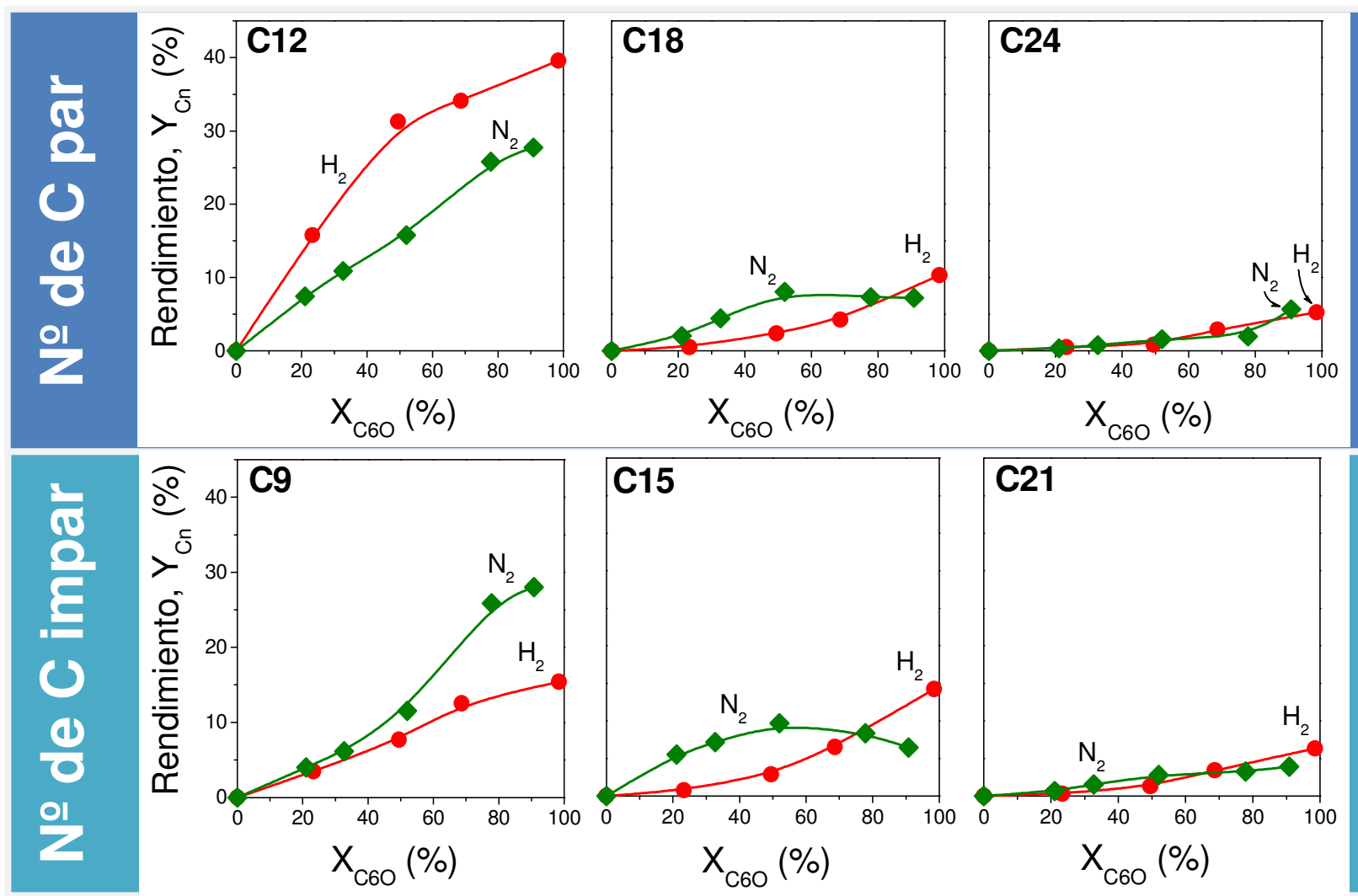
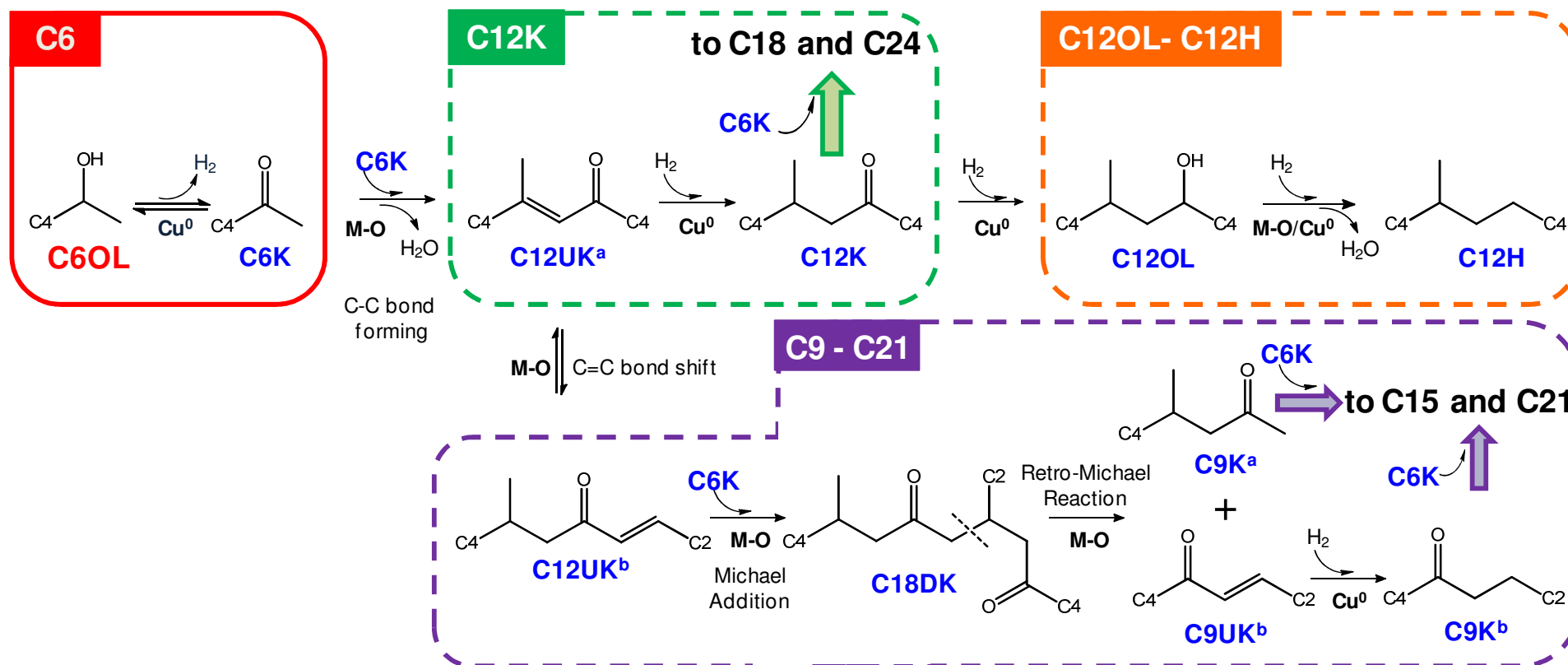


Figura VI.3: Efecto de la atmósfera de reacción (N_2 o H_2). Rendimiento a productos C_n ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24) en función de la conversión de C_6O . [Catalizador: 8.0CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C_6OL} = 4,1$ kPa].

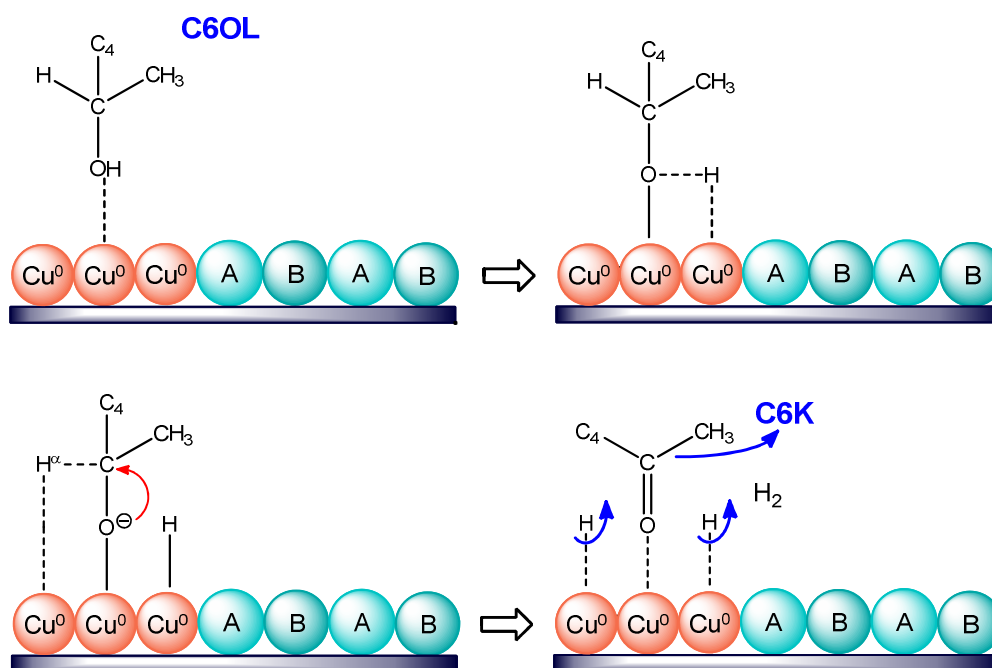


Esquema VI.1: Secuencia de reacciones involucradas en la conversión de C6OL sobre el catalizador bifuncional metal-básico 8.0CuMgAl.

M-O: par ácido-base (M = catión ácido de Lewis como Mg²⁺, Al³⁺, Ce⁴⁺);

CnOL: Alcoholes; CnK: Cetonas; CnDK: Dicetonas; CnUK: Cetonas insaturadas; CnH: Hidrocarburos.

sobre un catalizador bifuncional metal-base, la deshidrogenación de C6OL (Esquema VI.2) ocurriría sobre el sitio metálico en etapas que comienzan con la adsorción disociativa del alcohol a través del grupo OH (formación de un alcóxido y un átomo de hidrógeno superficial) y la posterior abstracción del hidrógeno α (H^α), generando la cetona C6K y fragmentos de hidrógeno adsorbidos sobre Cu^0 . La molécula de C6K y los fragmentos de hidrógeno formados finalmente desorben a la fase gas. En el caso de los fragmentos de hidrógeno, estos deben recombinarse previamente sobre la superficie metálica para dar hidrógeno molecular, H_2 . Además, los fragmentos de hidrógeno adsorbidos sobre Cu^0 pueden participar directamente en las etapas de hidrogenación posteriores, como se explica más adelante.



Esquema VI.2: Secuencia de etapas involucradas en la deshidrogenación de C6OL sobre el catalizador bifuncional metal-básico 8.0CuMgAl. **A-B:** sitio par ácido-base (A = catión ácido de Lewis como Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{4+} , B: anión O^{2-}); **Cu^0 :** sitio metálico; **CnOL:** Alcoholes; **CnK:** Cetonas.

Posteriormente a la formación de C6K, se produce la duplicación de la cadena carbonada (formación de enlace C-C) por condensación aldólica de dos moléculas de C6K (Esquema VI.3), sobre un sitio par M-O formado por un catión ácido de Lewis (M) y un anión oxígeno (O). En el caso del catalizador 8.0CuMgAl, M-O corresponde al par $Mg^{2+}-O^{2-}$, donde el catión Mg^{2+} se encuentra rodeado de cationes más ácidos Al^{3+} en el ambiente del óxido mixto. El compuesto aldólico obtenido, una hidroxiketona (C12HK), es rápidamente deshidratada originando una cetona α,β -insaturada (C12UK^a), Ec. VI.2.



Las reacciones de condensación aldólica han sido ampliamente estudiadas principalmente sobre catalizadores básicos [2,3,4] y bifuncionales metal-base [1,5,6]. En base a estos estudios podemos inferir que la auto-condensación aldólica de moléculas de C6K, adsorbidas mediante el par de electrones del oxígeno del grupo carbonilo (C=O) sobre sitios ácidos de Lewis (cationes Mg^{2+} o Al^{3+} del óxido mixto 8.0CuMgAl), comienza con la abstracción del H^α de una de las cetonas por parte del sitio básico (anión oxígeno, O^{2-}) generando un carbanión intermediario estable, Esquema VI.3. El carbanión formado produce un ataque nucleofílico sobre el C=O de una segunda molécula de C6K adsorbida sobre un sitio M-O vecino, obteniéndose la hidroxiketona de C12. El compuesto formado, C12HK, se deshidrata rápidamente obteniéndose C12UK^a y agua.

Luego, el producto C12UK^a se hidrogena en su enlace C=C sobre un sitio de Cu^0 dando una cetona saturada (C12K). Es decir, la molécula de H_2 generada en la

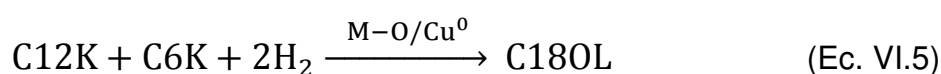
deshidrogenación de C6OL a C6K (Esquema VI.2), se adsorbe disociativamente sobre los átomos del metal para formar fragmentos de hidrógeno superficiales que son los encargados de hidrogenar el enlace C=C de la molécula de C12UK^a para producir la cetona saturada, C12K (Esquema VI.3), como se muestra en la Ec. VI.3.

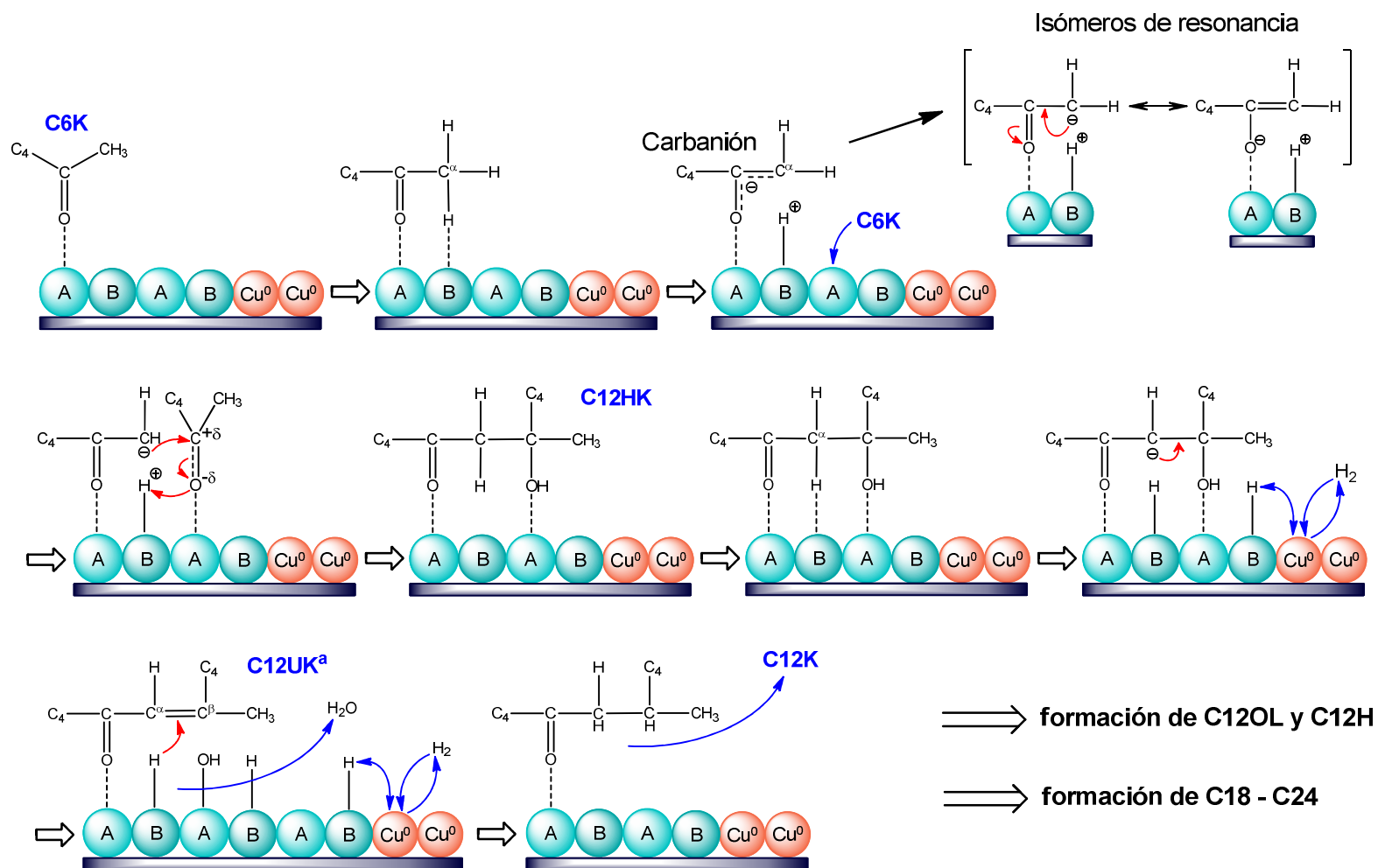


Una vez obtenida la cetona saturada C12K, ésta puede continuar por dos caminos diferentes, Esquema VI.1. En primer lugar, por medio de una reacción de hidrogenación promovida sobre un sitio metálico, C12K puede transformarse en un alcohol (C12OL), Ec. VI.4.



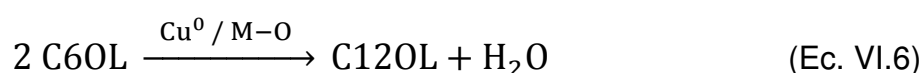
Por otro lado, el aumento de la cadena carbonada puede proseguir por reacción de C12K con una nueva molécula de C6K, repitiendo la secuencia de reacciones detalladas, de modo de dar lugar a la formación de una cetona de 18 átomos de carbono (C18K). Esta cetona obtenida puede ser hidrogenada en presencia de un sitio de Cu⁰, formándose el correspondiente alcohol C18OL, como se muestra en la Ec. VI.5.



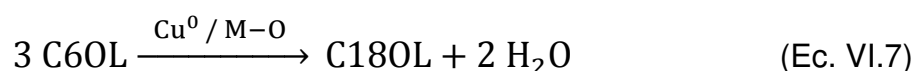


Esquema VI.3: Secuencia de etapas involucradas en la autocondensación aldólica de C6K sobre el catalizador bifuncional metal-básico 8.0CuMgAl. Además, se incluye la etapa de hidrogenación de C12UK^a que lleva a C12K. A-B: sitio par ácido-base (A = catión ácido de Lewis como Mg²⁺, Al³⁺, Ce⁴⁺, B: anión O²⁻); Cu⁰: sitio metálico; **CnOL**: Alcoholes; **CnK**: Cetonas; **CnHK**: Hidroxicetonas; **CnUK**: Cetonas insaturadas; **CnH**: Hidrocarburos.

Hasta aquí, teniendo presente las reacciones globales de la síntesis de C12OL (Ec. VI.6) y C18OL (Ec. VI.7) a partir de 2-hexanol, se aprecia que la cantidad de hidrógeno generada inicialmente por la deshidrogenación de C6OL a C6K (Ec. VI.1) es estequiométricamente suficiente para hidrogenar al producto insaturado de la autocondensación aldólica de C6K a C12K, es decir, la cetona α,β -insaturada C12UK^a, Ec. VI.3. Mientras que el exceso de hidrógeno, producto de la deshidrogenación de la segunda molécula de C6OL a C6K, permite también formar alcohol correspondiente, C12OL, Ec. VI.6.



Del mismo modo, si se considera segundo camino descrito a partir de C12K, el exceso de hidrógeno producto de la deshidrogenación de la tercera molécula de C6OL a C6K, permite obtener el alcohol de 18 átomos de carbono C18OL, Ec. VI.7.



Entonces, desde el punto de vista de la estequiometría de las ecuaciones planteadas, no sería necesario el suministro de hidrógeno en la alimentación para que las reacciones consecutivas detalladas (deshidrogenación – condensación aldólica – deshidratación – hidrogenación) se lleven a cabo, para obtener los compuestos oxigenados (cetonas y alcoholes). Sin embargo, la cantidad de hidrógeno auto-generada en la deshidrogenación del C6OL no sería suficiente para convertir los alcoholes en alcanos. Un exceso de hidrógeno en la atmósfera de reacción podría

favorecer la formación de los correspondientes hidrocarburos por reacciones de deshidratación/hidrogenación sobre el par de sitios M-O/Cu⁰. Por ejemplo, la formación del hidrocarburo de 12 átomos de C (C12H) a partir de C12OL se muestra en la Ec. VI.8.



Finalmente, como se muestra en la Figura VI.3 se observaron en ambas atmósferas de reacción, productos de hasta 24 átomos de carbono, estos compuestos se obtienen a partir de la adición de una nueva molécula de C6K a la cetona saturada C18K por la secuencia de reacciones explicadas previamente.

VI.4.4. Caminos de reacción involucrados en la formación de los productos con número impar de átomos de carbono (C9-C21)

La Figura VI.3 muestra cantidades significativas de productos con un número impar de átomos de carbono (C9, C15 y C21) formados a partir de la conversión de C6OL sobre 8.0CuMgAl. Sin embargo, la formación de estos compuestos no puede ser explicada por la secuencia de reacciones propuesta para la formación de los compuestos con número par de carbonos (bloque C12-C24) descrita en el apartado anterior. La forma de la curva de rendimiento a C9 en la Figura VI.3 indica que los productos de C9 son secundarios formados a partir de los compuestos de C12.

Una posibilidad para la formación de compuestos de C9 es por acoplamiento de un compuesto C6 con uno C3 ya que recientemente se demostró que los

catalizadores bifuncionales metal-base tales como 8.0CuMgAl promueven la ruptura de enlaces C-C en polioles, dando lugar a la formación de compuestos oxigenados más livianos [7]. Sin embargo, los resultados de la Tabla VI.1 muestran rendimientos inferiores a 10 % para los productos de C3. Por lo tanto, la concentración de compuestos de C3 formados posiblemente por reacciones del tipo retro-aldol, no es suficiente para dar rendimientos altos a productos de C9 (Figura VI.3) por condensación aldólica con C6K. Esto último sugiere que para explicar la formación de productos con un número impar de átomos de carbono (C9, C15 y C21) se debe encontrar un camino de reacción diferente al expuesto en la sección anterior para los productos C12-C24. Kunkes *et al.* [8], también encontraron productos de número de átomo de carbono impar durante la conversión de 2-hexanona sobre un catalizador de Pd/CeZrO_x. En coincidencia con nuestros resultados experimentales mostrando la no factibilidad de formación de C9 por reacción entre C3 y C6, estos autores determinaron experimentalmente que la magnitud de la energía aparente de activación para la formación de C9 (140 KJ/mol) es un orden mayor que las requeridas para obtener por condensación aldólica los compuestos C12 (15 KJ/mol) y C18 (28 KJ/mol). Debido a esto, los compuestos de C9 no serían obtenidos por reacciones formadoras de enlaces C-C sino por ruptura de enlaces C-C de compuestos con mayor número de C. Sin embargo, descartan que el compuesto de C9 se forme a partir de la degradación de C12, porque las concentraciones de C3 que obtuvieron no fueron significativas. Posteriormente, los autores postularon un camino alternativo para la formación de cetonas de C9, que involucra una etapa de ruptura de enlace C-C en un compuesto de C18. El camino de reacción propuesto para la formación de productos con número impar de C, se presenta en el Esquema VI.1

como el bloque de C9-C21. Inicialmente, la cetona α,β -insaturada C12UK^a puede sufrir una migración del enlace C=C, dando C12UK^b, Ec. VI.9.

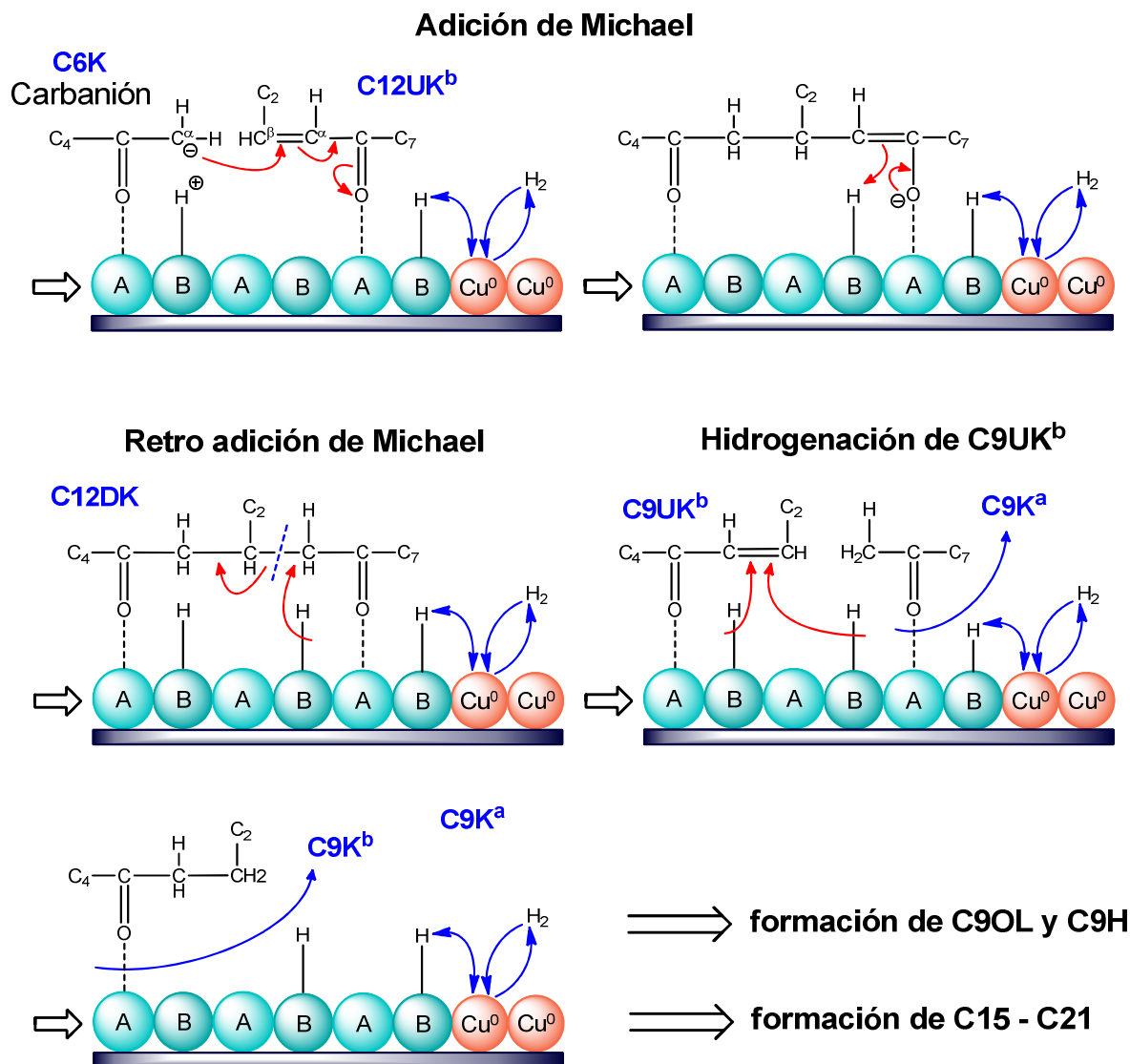


Aunque las cetonas insaturadas no se detectaron entre los productos de reacción obtenidos sobre el catalizador 8.0CuMgAl, se conoce por experiencia previa del grupo de trabajo en el que se realizó esta Tesis, que las cetonas α,β -insaturadas son productos intermediarios de reacción inestables, que en ausencia de hidrógeno molecular en la alimentación del reactor, se convierten rápidamente en otros productos sobre catalizadores bifuncionales metal-base de características similares. La migración del enlace C=C sobre sitios básicos ocurre preferencialmente por sobre la reducción del mismo sobre un sitio metálico [9,10,11]. En otras palabras, la migración del enlace C=C de C12UK^a, promovida por sitios básicos, sería más rápida que la hidrogenación del enlace C=C, catalizada por Cu⁰ en ausencia de H₂. La formación de C9K continúa mediante una adición de Michael con C6K (Esquema VI.4), formando una dicetona de C18 (C18DK), Ec. VI.10.



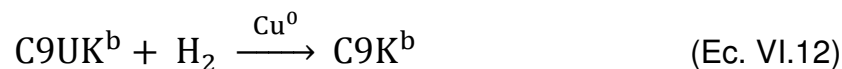
La dicetona C18DK por medio de una retro-adición de Michael (Esquema VI.4), genera cetonas de C9 (una saturada, C9K^a, y otra α,β -insaturada, C9UK^b), Ec. VI.11.



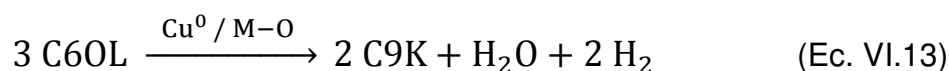


Esquema VI.4: Secuencia de etapas involucradas en la formación de compuestos C9K sobre el catalizador bifuncional metal-básico 8.0CuMgAl. **A-B:** sitio par ácido-base (A = catión ácido de Lewis como Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{4+} , B: anión O^{2-}); **Cu^0 :** sitio metálico; **CnK:** Cetonas; **CnOL:** Alcoholes; **CnH:** Hidrocarburos; **CnDK:** Diketonas; **CnUK:** Cetonas insaturadas

Luego, la cetona α,β -insaturada, C9UK^b, se hidrogena en su enlace C=C sobre un sitio de Cu^0 dando la correspondiente cetona saturada (C9K^b), Ec. VI.12. Es decir, se utiliza en esta hidrogenación una molécula de H_2 generada en la etapa de deshidrogenación de C6OL a C6K (Esquema VI.2).



Si se observa la reacción global de la síntesis de cetonas de C9 a partir de C6OL, Ec. VI.13, por este camino de reacción, del mismo modo a lo realizado para la formación de compuestos C12-C24, se aprecia que desde el punto de vista de la estequiometría de las ecuaciones planteadas, no sería necesario el suministro de hidrógeno en la alimentación.



Finalmente, las moléculas H₂ generadas en la Ec. VI.13 permiten que, a partir de las cetonas de C9 se pueda obtener por hidrogenaciones sucesivas sobre sitios Cu⁰ el alcohol (C9OL) y en mucha menor medida, el hidrocarburo (C9H) correspondiente. También las cetonas C9K convertirse mediante etapas de condensación aldólica convencionales, reaccionando con C6K, para dar lugar a productos tales como cetonas, alcoholes e hidrocarburos de C15 y C21, como se muestra en la Figura VI.3.

VI.4.5. Efecto de la atmósfera reductora (N₂ vs H₂) sobre los caminos de reacción que llevan a productos pares e impares

El camino de reacción postulado para la formación de C9K esclarece la causa por la cual la conversión de C6OL en atmósfera de N₂ brinda rendimientos a

productos de C9 más altos que para compuestos de C18 y C24 (Figura VI.3). Para poder explicar la diferente distribución de productos en ambas atmósferas de reacción a conversiones altas, en las que los productos de C12 predominan en atmósfera de H₂ y los de C9-C12 en atmósfera de N₂, Figura VI.3, se gráfico la relación de rendimientos a C9/C12 (Y_{C9}/Y_{C12}) en función de X_{C6O} , Figura VI.4. En atmósfera de H₂ la relación C9/C12 es de $\sim 0,3$ y no depende significativamente del nivel de conversión obtenido ó del tiempo de contacto. Este resultado sugiere que en presencia de H₂ molecular, el producto de la autocondensación aldólica de C6K, C12UK^a, se hidrogenaría rápidamente en su enlace C=C sobre sitios de Cu⁰, dando como producto la cetona saturada C12K. De este modo se disminuye la posibilidad de migración del enlace C=C que da lugar a la formación de la cetona insaturada C12UK^b, punto de inicio del camino que lleva a obtener productos de C9. En cambio,

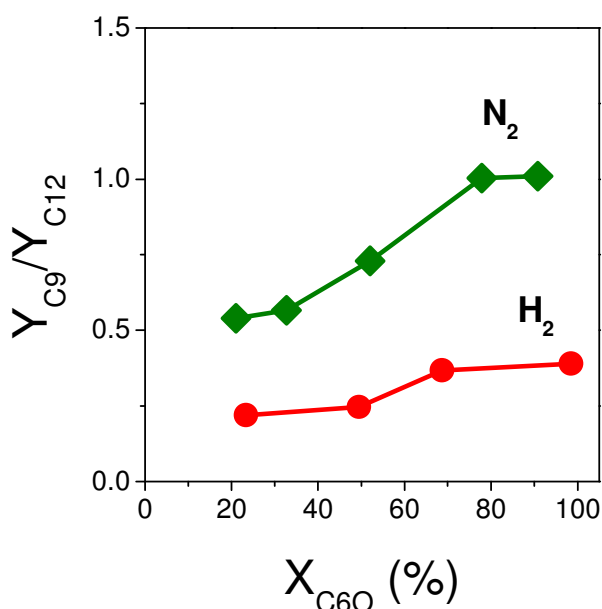


Figura VI.4: Efecto de la atmósfera de reacción (N₂ o H₂) sobre la relación de rendimientos a C9/C12 en función de la conversión, X_{C6O} . [Catalizador: 8.0CuMgAl, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa].

cuando la reacción se lleva a cabo en atmósfera de N_2 se observa que la relación Y_{C9}/Y_{C12} aumenta con X_{C6OL} , alcanzando valores superiores a 1 a niveles altos de conversión. Como se expuso previamente, en atmósfera de N_2 el único hidrógeno disponible sobre la superficie del catalizador está constituido por fragmentos de hidrógeno provenientes de la deshidrogenación inicial de C6OL a C6K. Esta deficiencia de hidrógeno favorece el rendimiento a productos C9-C21 por verse limitada la hidrogenación competitiva de C12UK^a, permitiendo así la migración del enlace C=C que lleva a C12UK^b, como ya se explicó.

VI.4.6. Rendimiento a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24

En esta sección se muestran los rendimientos obtenidos a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 (discriminados por número de átomos de carbono) en función del tiempo de contacto, en N_2 y en H_2 . En la Figura VI.5 se presentan los resultados obtenidos en atmósfera de H_2 para el rango de tiempo de contacto ensayado, entre 11 y 150 h g/mol. Claramente se aprecia que a $W/F_{C6OL}^0 < 75$ h g/mol, el rendimiento a compuestos oxigenados es mayor, siendo C12O el producto principal dentro de este grupo. Mientras que, para mayores tiempos de contacto los compuestos predominantes son los hidrocarburos. Es decir, las curvas de rendimiento a compuestos oxigenados presentan un máximo a bajo tiempo de contacto debido a la formación consecutiva de los correspondientes hidrocarburos, productos secundarios formados por las etapas de deshidratación/hidrogenación posteriores a la condensación aldólica (formación de enlace C-C). Se destaca que a $W/F_{C6OL}^0 = 150$ h g/mol y conversión total de C6O, el rendimiento a hidrocarburos de

C9-C24 es de 76 %, Tabla VI.1. El mayor rendimiento fue a C12H (32 %), mientras que el resto de los hidrocarburos mostraron rendimientos similares y cercanos a 10 %.

Por otro lado, en la Figura VI.6 se presentan los resultados obtenidos para las experiencias realizadas en atmósfera de N₂ a diferentes W/F_{C6OL}^0 (25 - 500 h g/mol). En atmósfera de N₂ se observó una distribución de productos similar a la descrita para las experiencias en atmósfera de H₂. Las curvas de rendimiento a productos oxigenados presentan un máximo debido a la formación consecutiva de los productos secundarios C_nH. Los principales productos oxigenados son: el producto primario C12O que presenta una curva de rendimiento con pendiente distinta de cero para $W/F_{C6OL}^0 \rightarrow 0$; y el producto secundario C9O, formado a partir de los compuestos C12O (específicamente, la cetona α,β -insaturada C12UK^b). Previamente se explicó, que a pesar de aumentar el tiempo de contacto de 350 h g/mol a 500 h g/mol, no se logró obtener un aumento significativo de la conversión de C6O que varió de 90,8 % a 92,4 %, respectivamente. Sin embargo, la distribución de productos oxigenados e hidrocarburos presenta un cambio significativo para estos tiempos de contacto, siendo los hidrocarburos (principalmente C12H) los producto mayoritarios para un $W/F_{C6OL}^0 = 500$ h g/mol. Es de notar el bajo rendimiento de C9H, posiblemente debido a la poca disponibilidad de hidrógeno en la superficie.

La Figura VI.7 presenta el rendimiento total a compuestos oxigenados e hidrocarburos C9-C24 (A) y la relación de estos compuestos (B) en función de la conversión. En la Figura VI.7(A), la forma de las curvas de los hidrocarburos es consistente con el hecho de que los mismos son productos secundarios formados a

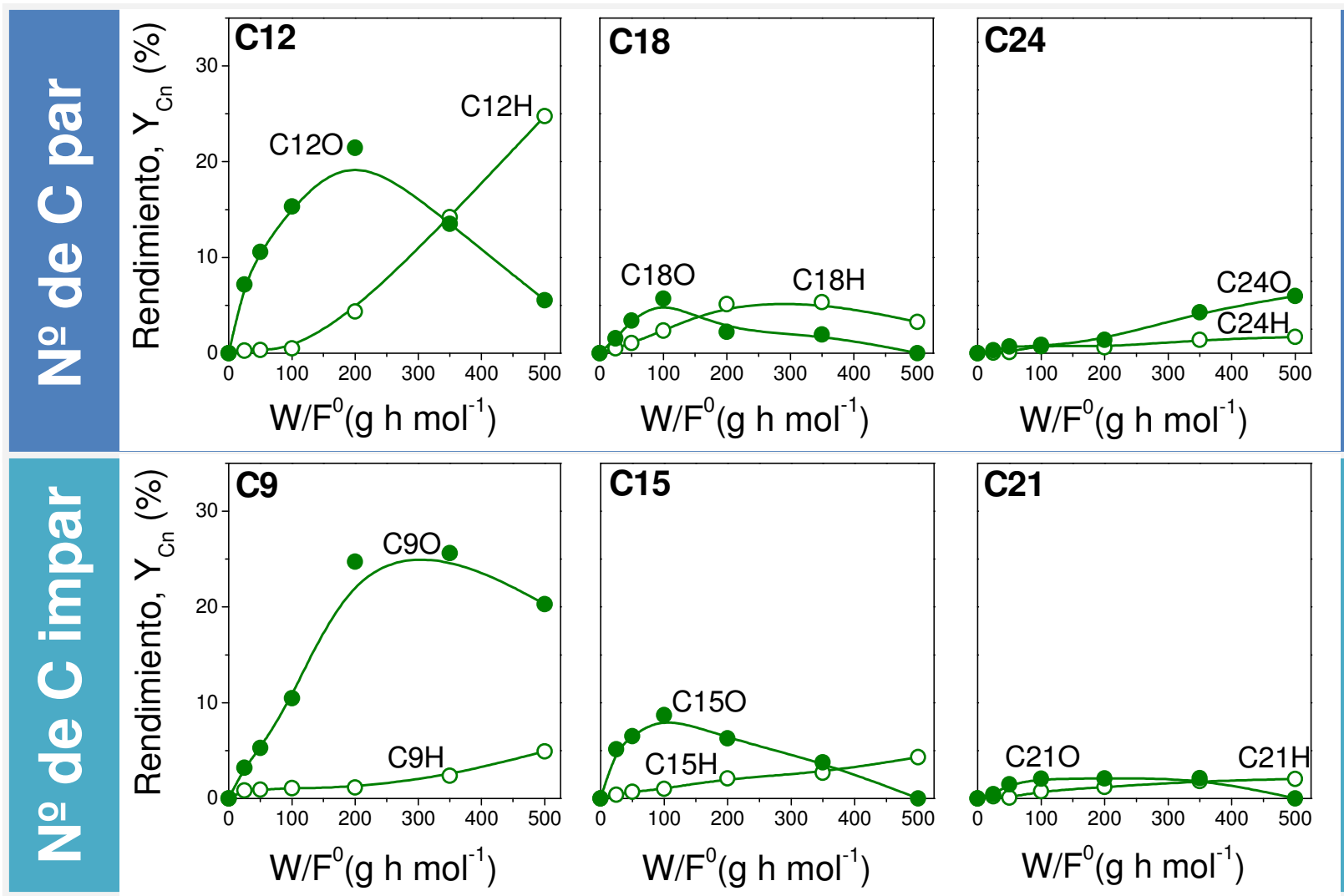


Figura VI.6: Rendimientos a productos C_nO y C_nH ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24) en atmósfera de N_2 y en función del tiempo de contacto. [Catalizador: 8.0CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa].

Tabla VI.1: Rendimiento a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 para diferentes atmósferas de reacción (N_2 o H_2) y tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0).

Catalizador 8.0CuMgAl – Atmósfera de N_2															
W/F_{C6OL}^0 (g h mol ⁻¹)	Rendimiento (%)														Y_{CnH}/Y_{CnO}^a n=9-24
	C3O + C3H	C6H	C9H	C9O	C12H	C12O	C15H	C15O	C18H	C18O	C21H	C21O	C24H	C24O	
25	0.70	0.36	0.82	3.19	0.25	7.18	0.37	5.14	0.49	1.55	0.22	0.43	0.05	0.30	0.12
50	1.00	0.66	0.90	5.28	0.34	10.56	0.70	6.49	1.05	3.39	0.08	1.46	0.10	0.69	0.11
100	1.85	0.70	1.07	10.46	0.50	15.31	0.98	8.69	2.35	5.69	0.75	2.05	0.88	0.72	0.15
200	2.82	2.45	1.15	24.73	4.34	21.45	2.09	6.26	5.12	2.21	1.18	2.07	0.60	1.38	0.25
350	6.85	4.97	2.38	25.62	14.21	13.52	2.69	3.77	5.31	1.93	1.79	2.11	1.39	4.27	0.54
500	10.48	9.21	4.92	20.28	24.74	5.53	4.30	0.00	3.26	0.00	2.03	0.00	1.69	5.97	1.29

Catalizador 8.0CuMgAl – Atmósfera de H_2															
W/F_{C6OL}^0 (g h mol ⁻¹)	Rendimiento (%)														Y_{CnH}/Y_{CnO}^a n=9-24
	C3O + C3H	C6H	C9H	C9O	C12H	C12O	C15H	C15O	C18H	C18O	C21H	C21O	C24H	C24O	
11	0.35	1.61	1.02	2.45	1.33	14.47	0.10	0.65	0.15	0.38	0.04	0.26	0.18	0.34	0.15
25	0.50	2.55	1.10	6.60	3.42	27.88	0.36	2.51	0.75	1.65	0.60	0.71	0.34	0.52	0.16
50	0.70	4.23	1.47	11.06	6.04	28.06	1.38	5.15	1.89	2.37	1.96	1.46	1.24	1.68	0.28
100	0.74	6.54	5.26	10.14	26.32	13.23	11.10	3.14	9.46	0.86	5.71	0.62	2.89	2.36	2.00
150	1.02	8.13	6.81	7.00	31.72	7.41	11.45	0.00	10.65	0.00	8.25	0.00	7.56	0.00	5.30

^aRelación de rendimientos a hidrocarburos/oxigenados para el bloque C9-C24.

partir de los compuestos oxigenados, como se planteó en el Esquema VI.1 y se observó además en las Figuras VI.5 y VI.6. Para conversiones de C6O menores a 50 %, no se observan diferencias significativas entre los rendimientos totales a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 en las diferentes atmósferas de reacción. Sin embargo, a conversiones altas de C6O, se aprecia que la curva de los compuestos oxigenados en atmósfera de H₂ pasa por un máximo a conversiones menores que en atmósfera de N₂, debido a la rápida transformación de los mismos en hidrocarburos. Entonces, cuando la conversión de C6OL sobre 8.0CuMgAl, se lleva a cabo en atmósfera de N₂ y sólo los fragmentos de hidrógeno generados por deshidrogenación de C6OL están disponibles en la superficie, los compuestos oxigenados son predominantes. Los compuestos oxigenados también predominan cuando se alimenta H₂ al reactor, pero su hidrogenación se produce mucho más rápido que en N₂ de manera que a conversiones altas, los hidrocarburos son los

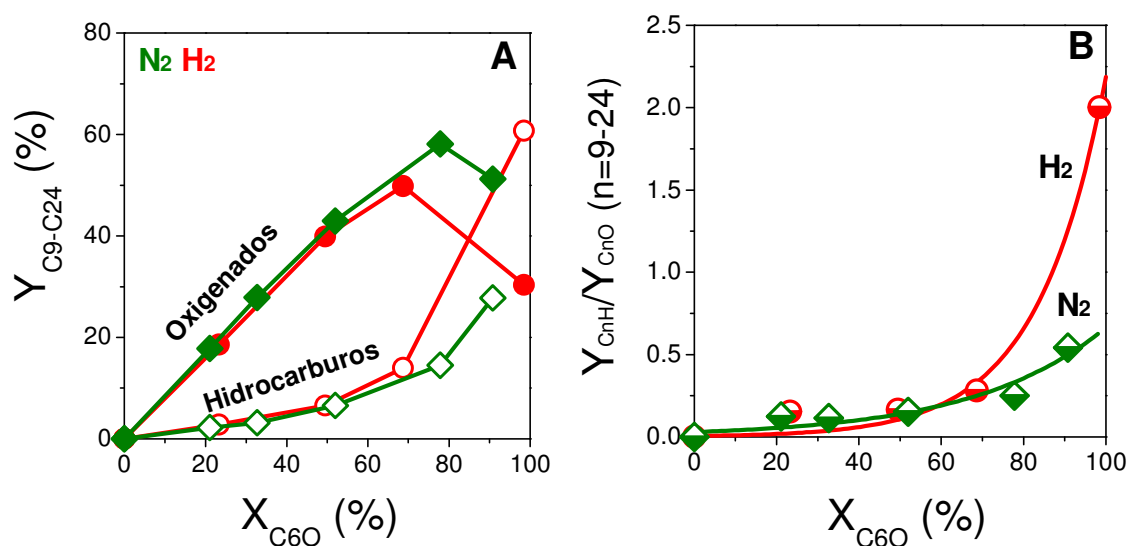


Figura VI.7: Efecto de la atmósfera de reacción (N₂ o H₂): **A**, rendimiento a productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 en función de la conversión de C6O; **B** Relación de hidrocarburos/oxigenados en función de X_{C6O}. [Catalizador: 8.0CuMgAl, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa].

principales productos. En el mismo sentido, se observa que la relación de hidrocarburos/oxigenados para los productos C9-C24 en atmósfera de H₂, es 4 veces superior a la obtenida en atmósfera de N₂ para conversiones de C6O cercanas a 100 % (Figura VI.7B).

El efecto de la atmósfera de reacción y del tiempo de contacto sobre la distribución de productos oxigenados e hidrocarburos, puede observarse claramente de forma cualitativa en los condensados obtenidos a la salida del reactor. En la Figura VI.8 se muestran los condensados de las diferentes experiencias realizadas. En atmósfera de N₂, los condensados mostraron un color amarillo característico de cetonas. La coloración amarilla se incrementó al variar el W/F_{C6OL}^0 de 100 a 350 h g/mol, producto de un aumento de la conversión de C6O hacia cetonas de C9-C24. Mientras que, cuando la experiencia se realizó con un tiempo de contacto de 500 h g/mol, el color amarillo disminuyó notoriamente. Como se explicó recientemente y puede observarse en la Figura VI.5 y Tabla VI.1, en esta última experiencia hubo un gran aumento del rendimiento total a hidrocarburos (41 %), superando inclusive al obtenido para compuestos oxigenados (32 %). La disminución en la tonalidad amarilla se debe a que los hidrocarburos son compuestos incoloros. Por otro lado, en atmósfera de H₂ los condensados mostraron una tonalidad amarilla de menor intensidad a la obtenida en atmósfera de N₂. Esta diferencia se debe al mayor rendimiento a productos hidrogenados. Si bien, para un $W/F_{C6OL}^0 = 50$ h g/mol el rendimiento a productos oxigenados es mayor (relación $Y_{CnH}/Y_{CnO} = 0,28$), es de esperar que predominen los alcoholes (incoloros) sobre las cetonas (color amarillo). Mientras que para un $W/F_{C6OL}^0 = 150$ h g/mol, el condensado es incoloro debido al alto rendimiento a hidrocarburos C9-C24 (76 %) y también a C6H (8 %).



Figura VI.8: Condensados de la reacción en estudio (C6OL no convertido y productos de C3-C24) recolectados a la salida del reactor, para ensayos realizados a diferentes tiempos de contacto en atmósferas de N_2 e H_2 . [Catalizador: 8.0CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa]

VI.4.7. Efecto de la atmósfera de reacción sobre el contenido de oxígeno por átomo de carbono

En el Capítulo I, se presentó a los combustibles derivados de la biomasa lignocelulósica como una alternativa atractiva a los combustibles fósiles (petróleo, carbón, *shale oil*, *shale gas*, entre otros). Sin embargo, se planteó que para lograr biocombustibles capaces de sustituir a los combustibles actuales, era necesario cumplir con dos objetivos indispensables: disminuir el contenido de oxígeno (relación atómica O/C) y obtener compuestos por reacciones formadoras de enlace C-C de mayor número de átomos de carbono.

La transformación primaria de de azúcares y polioles derivados de biomasa [12], como se explicó en el Capítulo II.3.1, permite disminuir la relación atómica O/C = 1 típica de los azúcares, obteniendo una mezcla hidrofóbica de compuestos plataforma monofuncionales de C4-C6 (alcoholes, cetonas, ácidos, entre otros). El compuesto C6OL es una molécula plataforma representativa de esta mezcla hidrofóbica.

Entonces, de acuerdo a los resultados presentados hasta aquí, se logró obtener altos rendimientos a compuestos de condensación de entre 9 y 24 átomos de carbono por conversión de C6OL sobre el catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl. Estos productos de C9-C24 son poco ramificados y con características similares a la composición química de los combustibles líquidos tipo *jet fuels*. Por otro lado, en la Figura VI.9 se muestra la relación atómica O/C para el conjunto de productos de C9-C24, obtenida para las diferentes atmósferas de reacción, en función de la conversión de C6O. El contenido de oxígeno para los productos C9-C24

disminuye notoriamente en comparación con C6OL, cuya relación atómica O/C es 0,167, llegando a valores similares al contenido de oxígeno presente en *shale oil* y petróleo crudo con una relación atómica O/C < 0,03 [13,14]. El efecto de la atmósfera de reacción sobre el contenido de oxígeno es también evidente, ya que a conversiones altas, el valor de la relación O/C en atmósfera de H₂ (0,025) es la mitad que en atmósfera de N₂ (0,054). Esta diferencia radica principalmente en el alto rendimiento a hidrocarburos obtenido en atmósfera de H₂ para conversiones altas de C6O.

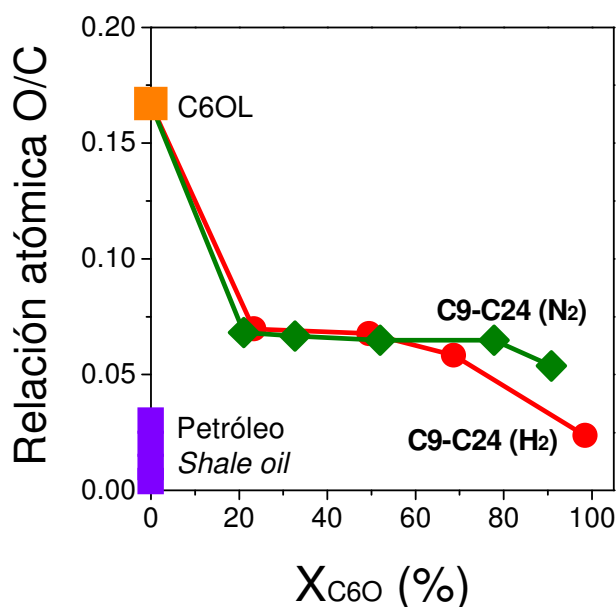


Figura VI.9: Efecto de la atmósfera de reacción (N₂ o H₂) sobre la relación atómica O/C de productos C9-C24 en función de la conversión de C6O. [Catalizador: 8.0CuMgAl, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa].

VI.5. Desactivación

Previamente en el Capítulo V, sección 3, se mostró que en las experiencias catalíticas desarrolladas utilizando el catalizador 8.0CuMgAl, la velocidad de

conversión de C6O disminuye en función del tiempo. Este fenómeno de pérdida de actividad del catalizador es denominado como desactivación.

La actividad catalítica relativa $a_{(t)}$ se define como se muestra en la Ecuación VI.14 (ver también Figura VI.10-A):

$$a_{(t)} = \frac{r_{C6O(t)}}{r_{C6O(t=0)}} \quad (\text{Ec.VI.14})$$

donde: $0 < a_{(t)} < 1$,

$r_{C6O(t)}$ es la velocidad de reacción a $t = t$,

$r_{C6O(t=0)}$ es la velocidad de reacción a $t = 0$.

Para comparar la desactivación $t = 0$ que presenta el catalizador en dos o más ensayos catalíticos se deben obtener los valores de la velocidad de desactivación ($-d_0$). Para esto, primero se determinan experimentalmente las curvas de $a = f_{(t)}$ (Figura VI.10-B) y luego se calculan los valores de la desactivación a $t = 0$ como las tangentes al origen de las curvas de $a = f_{(t)}$, Ec. VI.15.

$$-d_0 = \left(\frac{da}{dt} \right)_{t=0} \quad (\text{Ec.VI.15})$$

donde $\left(\frac{da}{dt} \right)_{t=0}$ es la derivada de la actividad respecto al tiempo, para $t = 0$.

Finalmente, se comparan los valores ($-d_0$) obtenidos para el catalizador en los diferentes ensayos catalíticos.

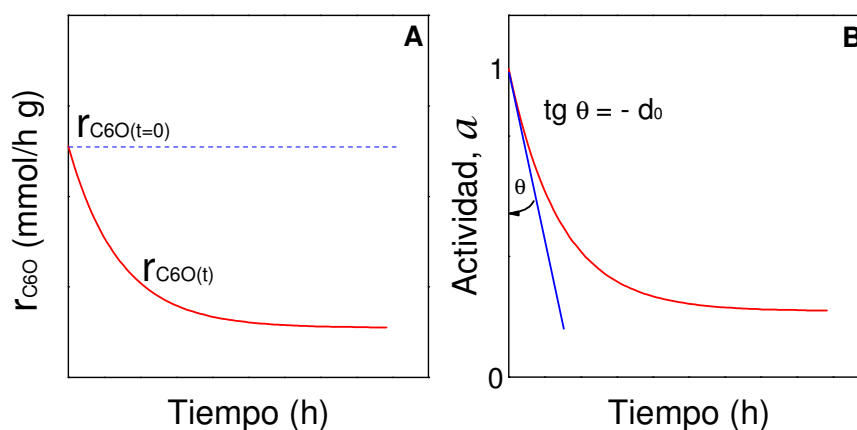


Figura VI.10: Determinación experimental de las curvas $a = f(t)$. Cálculo de la velocidad de desactivación inicial ($-d_0$) como la tg al origen de las curvas $a = f(t)$.

VI.5.1. Desactivación del catalizador 8.0CuMgAl

En la Figura VI.11 se presentan las velocidades de conversión de C6O obtenidas en atmósfera de N_2 , a distintos tiempos de contacto (W/F_{C6OL}^0 entre 25 y 500 h g/mol), en función del tiempo de reacción. Los resultados de las experiencias realizadas muestran que la r_{C6O} decrece con el tiempo, como consecuencia de un proceso de desactivación. Curvas de $r_{C6O} = f(t)$ similares se obtuvieron para las muestras ensayadas en atmósfera de H_2 (no presentadas aquí), donde la disminución de la r_{C6O} en función del tiempo fue mayor.

Las curvas de $a = f(t)$ obtenidas para las experiencias realizadas a distintos tiempos de contacto y atmósferas de reacción (N_2 e H_2), se muestran en la Figura VI.12. La mayor parte de la pérdida de la actividad del catalizador ocurre en las primeras horas de reacción. Luego, la actividad catalítica remanente permanece prácticamente constante hasta la finalización del ensayo catalítico (5 h). Además,

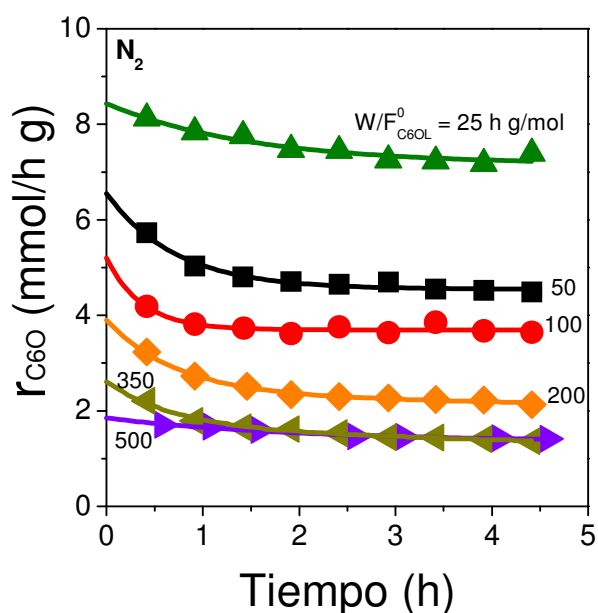


Figura VI.11: Variación de la r_{C6O} con el tiempo de reacción, para los diferentes W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl. [$T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, atmósfera de N_2].

como se observó en la Figura V.6 del Capítulo V, las selectividades de la mayoría de los productos C_n , permanecieron estables luego de las primeras horas de reacción. Por otro lado, al observar el efecto de la atmósfera de reacción, se advierte que los mayores valores de pérdida de actividad catalítica se alcanzan en atmósfera de H_2 .

Para evaluar cuantitativamente el fenómeno de desactivación del catalizador se determinó la velocidad de desactivación a $t = 0$ ($-d_0$, Ec. VI.15) a partir de las curvas $a = f(t)$ (Figura VI.12), como se explicó previamente. En la Figura VI.13, se grafican los valores obtenidos de $-d_0$ en función del tiempo de contacto para las dos atmósferas ensayadas: N_2 e H_2 . También se incluyen los rendimientos totales a productos oxigenados e hidrocarburos (C3-C24). Las curvas de $-d_0$ en función del tiempo de contacto presentan un máximo en ambas atmósferas. Este comportamiento

sugiere que las especies causantes del proceso de desactivación podrían ser productos intermediarios de la reacción.

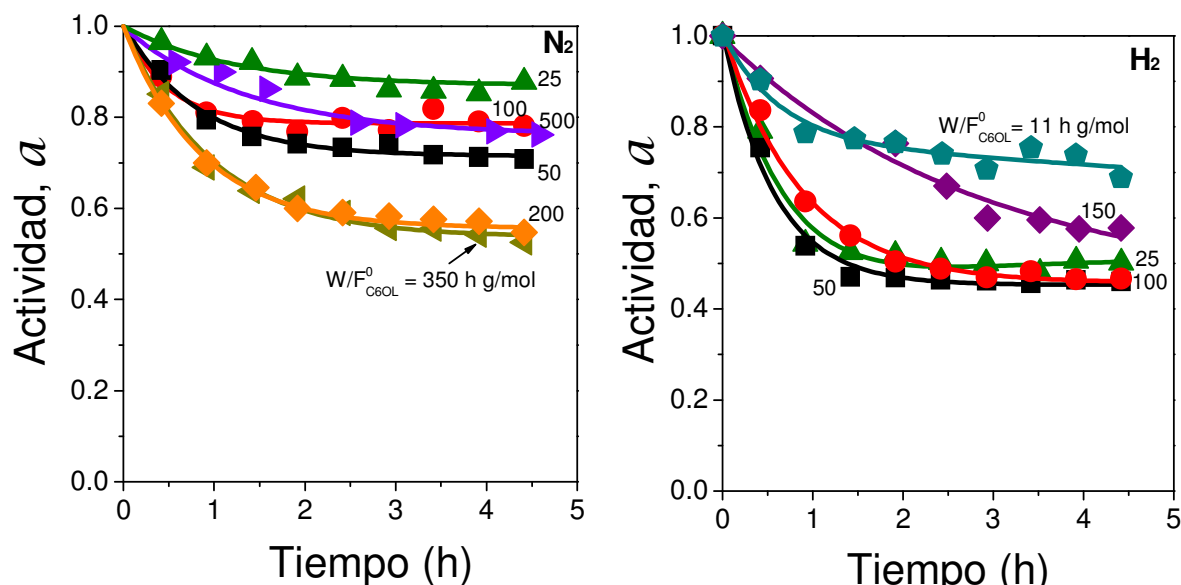


Figura VI.12: Actividad de conversión de C6O en función del tiempo de reacción, para los diferentes W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl en atmósferas de N₂ e H₂. [T = 573 K, P = 101,3 kPa, \bar{P}_{C6OL} = 4,1 kPa].

Se podría pensar en el agua como causante de la desactivación. Sin embargo, de acuerdo a los caminos de reacción postulados en el Esquema VI.1, el agua se forma en las etapas de deshidratación del compuesto aldólico (C_nHK) obtenido luego de la condensación aldólica (Esquema VI.3, C₁₂HK → C₁₂UK^a) y en la deshidratación de los alcoholes tales como el reactivo C6OL y los productos C_nOL. Es decir, la presión parcial de H₂O sobre el catalizador debería aumentar cuando se incrementa el W/F_{C6OL}^0 , un comportamiento diferente al presentado entre $-d_0$ y el tiempo de contacto.

Por otro lado, las curvas de rendimiento a hidrocarburos, aumentan a medida que lo hace el W/F_{C6OL}^0 , en coincidencia con su carácter de productos terminales de la

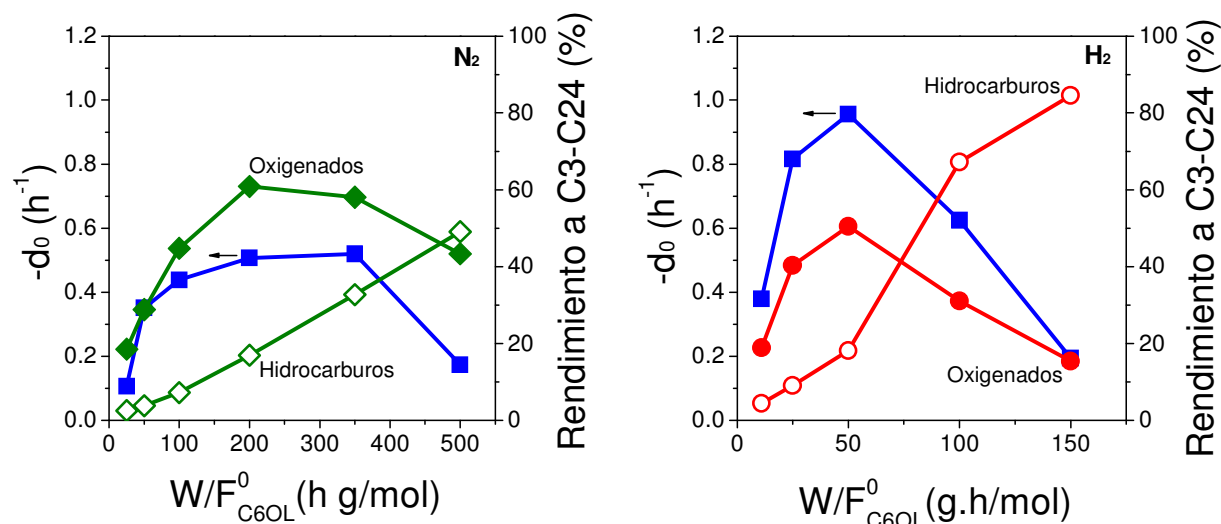


Figura VI.13: Velocidad de desactivación y rendimientos a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 en función del W/F_{C6OL}^0 sobre 8.0CuMgAl, en atmósferas de N_2 e H_2 . [T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa].

reacción. Este hecho indica que los hidrocarburos no son las especies responsables de la pérdida de actividad del catalizador. En cambio, las curvas de rendimiento a compuestos oxigenados en función del W/F_{C6OL}^0 presentan una forma similar a las obtenidas para $-d_0$. Entonces, es posible pensar que las especies oxigenadas tales como alcoholes y cetonas de alto peso molecular, saturados e insaturados, formados previo a su conversión en hidrocarburos, estén involucradas en el decaimiento de la actividad del catalizador. Los productos oxigenados en general y en particular los insaturados, presentan gran afinidad por los sitios básicos superficiales del catalizador. Es esperable entonces que la adsorción fuerte de los mismos sobre estos sitios disminuya la cantidad de sitios básicos vecinos disponibles para que dos cetonas se adsorban adyacentemente dando lugar a las etapas de condensación aldólica (Esquema VI.3).

Resultados similares se observaron cuando se evaluó el fenómeno de

desactivación de MgO y de óxidos mixtos Mg-Al, en el proceso de autocondensación aldólica de acetona (DMK) [15,16,17]. Allí se mostró que las especies precursoras de coque sobre estos catalizadores son compuestos oxigenados altamente insaturados formados a partir de óxido de mesitilo (MO) y DMK, mediante reacciones de condensación aldólica secundarias. En el mismo sentido, Bravo-Suárez *et al.* [18] que estudiaron el proceso de acoplamiento C-C entre metanol y etanol sobre catalizadores CuMgAl y MgAlO_x, concluyeron que las especies oligoméricas de formaldehído y acetaldehído serían las responsables de la rápida desactivación de MgAlO_x.

En resumen, los compuestos oxigenados de elevado peso molecular, pueden adsorberse fuertemente sobre la superficie del catalizador. Estos compuestos podrían desactivar el catalizador por formación de depósitos que bloqueen los sitios activos involucrados en la reacción, dificultando la adsorción de los reactivos y disminuyendo la actividad global del catalizador.

VI.6. Resumen y conclusiones

En este capítulo se continuó con el estudio de la conversión de 2-hexanol en productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 (con aplicaciones como combustibles líquidos tipo *jet fuels*) por medio de un proceso catalítico bifuncional que involucra reacciones tándem de deshidrogenación - condensación aldólica - deshidratación - hidrogenación. En este proceso bifuncional se empleó un catalizador del tipo Cu-Mg-Al con 8.0 % en peso de Cu (8.0CuMgAl), el que posee sitios metálicos aportados por los átomos de Cu⁰ y sitios par catión ácido de Lewis (Mg²⁺,

Al³⁺)-anión oxígeno, denominados como M-O. Los sitios de Cu⁰ están involucrados en la etapa de deshidrogenación de C6OL a C6K y en las etapas de hidrogenación, posteriores a las reacciones formadoras de enlaces C-C, para obtener cetonas saturadas, alcoholes e hidrocarburos. Mientras que, los sitios básicos M-O son los responsables del proceso de condensación aldólica por el cual se obtienen cetonas insaturadas y además cumplen un rol en diferentes etapas tales como migración de enlace C=C y reacciones de deshidratación.

Con el fin de identificar los caminos de reacción involucrados en la conversión de 2-hexanol también se investigó el efecto de la atmósfera de reacción (N₂ o H₂) y del tiempo de contacto, sobre la actividad catalítica y la distribución de productos. La actividad catalítica de 8.0CuMgAl fue mayor en atmósfera reductora (H₂), logrando conversión total de C6O a $W/F_{C6OL}^0 = 100$ h g/mol. Mientras que, en atmósfera inerte (N₂) la mayor conversión fue de 92,4 % para $W/F_{C6OL}^0 = 500$ h g/mol. La velocidad de reacción inicial en atmósfera de H₂ fue 2,5 veces superior a la obtenida en atmósfera de N₂. Estos resultados permiten inferir que el hidrógeno participa en la expresión cinética global de la reacción en estudio.

La conversión de C6OL sobre 8.0CuMgAl produce 73-91% de productos de reacciones de acoplamiento de enlace C-C; estos productos tienen entre 9 y 24 átomos de carbono. La distribución de productos es similar en ambas atmósferas de reacción; a conversiones altas de C6O, alrededor del 53-60 % de los productos fueron compuestos de C9-C12. Además de los productos mayoritarios, C9 y C12, se cuantificaron compuestos oxigenados e hidrocarburos de C15 y C18, y en menor medida de C21 y C24.

La disponibilidad de hidrógeno superficial determina el camino de reacción y la

formación selectiva de los productos. En atmósfera de H_2 el mayor rendimiento se obtuvo para C12; mientras que, en atmósfera de N_2 los productos más importantes fueron C9 y C12, que se obtuvieron con rendimientos similares. En atmósfera de N_2 , la formación de productos de número de átomo de carbono impar es más factible que en H_2 , lo cual disminuye el peso molecular promedio del *pool* de productos. Además, en N_2 , los compuestos oxigenados (cetonas y alcoholes) son los productos dominantes debido a que sólo los fragmentos de hidrógeno (generados a partir de la deshidrogenación de C6OL hacia C6K) están disponibles en la superficie para las etapas de hidrogenación. Los compuestos oxigenados también predominan cuando se alimenta H_2 al reactor, pero su hidrogenación hacia hidrocarburos se produce mucho más rápido que en N_2 de manera que a conversiones altas, son los principales productos. Entonces, el uso de atmósferas de reacción inerte o reductora (N_2 o H_2) afecta el peso molecular promedio del *pool* de productos y el contenido de compuestos oxigenados e hidrocarburos.

El *pool* de productos de condensación C9-C24 muestra, en ambas atmósferas de reacción, un contenido de oxígeno (relación O/C) claramente inferior respecto a C6OL. Los mejores resultados se consiguen en atmósfera de H_2 , alcanzando valores similares al contenido de oxígeno presente en petróleo crudo y *shale oil*.

Finalmente, se estudió el fenómeno de desactivación del catalizador 8.0CuMgAl. Los compuestos oxigenados de elevado peso molecular que pueden adsorberse fuertemente sobre la superficie del catalizador y bloquear los sitios activos involucrados en la reacción, serían los responsables de producir una disminución en la actividad global del catalizador.

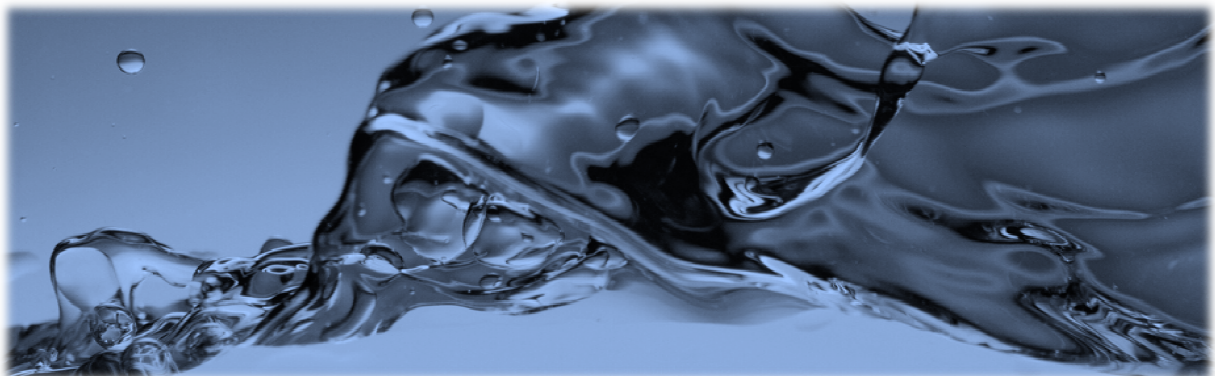
VI.7. Bibliografía

- [1] J.I. Di Cosimo, G. Torres, C.R. Apesteguía, J. Catal., 208 (2002) 114.
- [2] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C. Ferretti, C.R. Apesteguía, Catalysis, 26 (2014) 1.
- [3] G.S. Salvapati, K.V. Ramanamurty, M. Janardanarao, J. Molec. Catal., 54 (1990) 9.
- [4] S. Lippert, W. Bauman, K. Thomke, J. Molec. Catal., 69 (1991)199.
- [5] G. Torres, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Appl. Catal. A: General 317 (2007) 161.
- [6] G. Torres, “Síntesis de metil isobutil cetona en una única etapa a partir de 2-propanol”, Tesis doctoral, UNL, Agosto de 2007.
- [7] P.A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren and J.I. Di Cosimo, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 3203.
- [8] E.L. Kunkes, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, J. Catal., 266 (2009) 236.
- [9] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, J. Molec. Catal. A: Chemical, 222 (2004) 87.
- [10] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, J. Molec. Catal. A: Chemical, 234 (2005) 111.
- [11] F. Braun, J.I. Di Cosimo, Catal. Today, 116 (2006) 206.
- [12] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, Science, 322 (2008) 417
- [13] T.V. Choudhary, C.B. Phillips, Appl. Catal. A: General 397 (2011) 1.
- [14] E. Furimsky, Appl. Catal. A: General 199 (2000) 147.
- [15] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 130

-
- (1998) 177.
- [16] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Latin American Applied Research, 33 (2003) 79.
- [17] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Deactivation of Mg_yAlO_x mixed oxides during aldol condensation reactions of ketones, In: Studies in Surface Science and Catalysis, J.J. Spivey, G.W. Roberts, B.H. Davis, Editor(s), Elsevier, 139 (2001) 303.
- [18] J.J. Bravo-Suárez, B. Subramaniama, R.V. Chaudhari, Applied Catalysis A: General 455 (2013) 234.

CAPÍTULO VII

Conversión de C6OL sobre
óxidos mixtos Cu-Mg-Al con
diferentes contenidos de
cobre



CAPÍTULO VII: Conversión de C6OL sobre óxidos mixtos Cu-Mg-Al con diferentes contenidos de cobre

VII.1. Introducción	6
VII.2. Preparación de catalizadores bifuncionales ZCuMgAl.....	7
VII.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl.....	7
VII.3.1. Caracterización textural y estructural.....	8
VII.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl	11
VII.3.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMgAl	16
VII.4. Ensayos catalíticos	20
VII.5. Efecto del contenido de cobre. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMgAl.....	23
VII.5.1. Desempeño catalítico de los catalizadores ZCuMgAl en el rango de Z comprendido entre 4,1 y 61,2 % P	24
VII.5.2. Actividad catalítica y distribución de productos de la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl con Z entre 0,3 y 61,2 % P	31
VII.5.3. Efecto del contenido de cobre sobre la distribución de compuestos oxigenados e hidrocarburos en el grupo C9-C24	35
VII.6. Efecto del contenido de cobre y del tiempo de contacto sobre el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL	39
VII.6.1. Resultados de conversión de C6O y rendimiento total a C9-C24 obtenidos sobre las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl	40

VII.6.2. Distribución de los productos de C9-C24 para las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl	46
VII.7. Resumen y conclusiones	50
VII.8. Bibliografía	53

Índice de Tablas

Tabla VII.1: Caracterización textural y estructural de los catalizadores ensayados.	8
Tabla VII.2: Reducibilidad y dispersión del cobre en los óxidos ZCuMgAl.	14
Tabla VII.3: Propiedades básicas de los óxidos ZCuMgAl.....	19
Tabla VII.4: Conversión de C6O obtenida a t=0 en los ensayos catalíticos con ZCuMgAl.	21
Tabla VII.5: Actividad y selectividad de catalizadores ZCuMgAl.	28
Tabla VII.6: Selectividades a productos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 obtenidas a t=0 durante la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl.	38
Tabla VII.7: Actividad catalítica de catalizadores ZCuMgAl.	42
Tabla VII.1: Actividad catalítica del catalizador 0.6CuMgAl en diferentes atmósferas de reacción (N ₂ o H ₂).....	45

Índice de Figuras

Figura VII.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos ZCuMgAl.....	10
Figura VII.2: Perfiles TPR para los catalizadores ZCuMgAl.....	12

Figura VII.3: Variación de la dispersión de Cu ⁰ (D) y de la temperatura del máximo del pico de TPR (T _M) con el contenido de cobre (Z).....	15
Figura VII.4: Perfiles de TPD de CO ₂ para los catalizadores ZCuMgAl.....	17
Figura VII.5: Conversión de C6O y selectividad a los diferentes productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción..	22
Figura VII.6: Número de sitios metálicos superficiales (n _{Cu} ⁰) y número de sitios básicos (n _b) en función del contenido de Cu (Z) en los catalizadores ZCuMgAl	26
Figura VII.7: Actividad específica por sitio metálico turnover rate (TOR) de conversión de la mezcla reactiva (C6O) en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales (n _b /n _{Cu} ⁰)..	27
Figura VII.8: Velocidad específica por sitio metálico, site time yield (STY) de formación de los diferentes grupos de productos (C3, C6H y C9-C24) en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales (n _b /n _{Cu} ⁰).....	29
Figura VII.9: Variación de la selectividad a los diferentes grupos de productos (C3, C6H y C9-C24) con el contenido de Cu (Z) de los catalizadores ZCuMgAl.....	32
Figura VII.10: Selectividad a productos C _n (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24), C _{par} (C12 + C18 + C24) y C _{impar} (C9 + C15 + C21) en función del contenido de Cu (Z) de la serie de catalizadores ZCuMgAl.	34
Figura VII.11: Distribución de productos C9-C24, discriminados en oxigenados (C _n O) e hidrocarburos (C _n H), (n=9-24), en función del contenido de Cu (Z) de la serie de catalizadores ZCuMgAl.	35
Figura VII.12: Variación de la conversión de C6O con el tiempo de contacto (W/F _{C6OL} ⁰) para los catalizadores 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl.....	41
Figura VII.13: Efecto del contenido de cobre y del tiempo de contacto (W/F _{C6OL} ⁰) sobre el rendimiento total a productos de condensación C9-C24.....	44

Figura VII.14: Efecto del contenido de cobre (Z). Rendimiento a productos Cn (n = 9, 12, 15, 18, 21 y 24) en función de la conversión de C6O.. 47

Figura VII.15: Efecto de la carga de cobre (Z) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la relación entre los rendimientos a Cimpar y Cpar (Y_{Cimpar}/Y_{Cpar}). 49

VII.1. Introducción

En el Capítulo VI, se investigó el efecto de la atmósfera (N_2 vs H_2) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la actividad del catalizador bifuncional metal-base 8.0CuMgAl y la distribución de los productos de condensación C9-C24, con el objetivo de identificar los caminos de reacción involucrados en la conversión de 2-hexanol. La actividad y selectividad al grupo de productos C9-C24, mostró depender de la atmósfera de reacción empleada (N_2 o H_2), siendo mayores en H_2 . Además, la disponibilidad de hidrógeno superficial determinó el camino de reacción y la formación selectiva a los productos con número de carbono par (C12-C24) o impar (C9-C21).

En base en estos resultados y a los reportados anteriormente en el Capítulo V para los catalizadores M_nO_x , MgO-CeO₂ y ZCuM_I(M_{II}), se busca en el presente Capítulo VII evaluar la influencia de las propiedades metálicas del Cu en conjunto con las ácido-básicas de la matriz de los óxidos mixtos Cu-Mg-Al, sobre el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL a combustibles líquidos. Con ese fin, se prepararon, caracterizaron y ensayaron catalizadores bifuncionales ZCuM_I(M_{II}) con diferentes cargas de cobre [ZCuM_I(M_{II}), con M_I = Mg²⁺ y M_{II} = Al³⁺; 0,3 < Z < 61,2 % P]. Siendo la muestra 8.0CuMgAl (Capítulo VI) una de las integrantes de esta serie de catalizadores (ZCuMgAl). Con el mismo objetivo, se realizaron experiencias adicionales variando la atmósfera de reacción y el tiempo de contacto de forma complementaria a las investigaciones desarrolladas en el Capítulo VI.

VII.2. Preparación de catalizadores bifuncionales ZCuMgAl

La serie de catalizadores bifuncionales basados en cobre $ZCuMg_{10}Al_7O_x$, siendo Z la carga de cobre expresada en % P, se preparó por coprecipitación de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo III de esta Tesis. Para estos catalizadores se utilizará la nomenclatura simplificada: ZCuMgAl.

Toda la serie de óxidos mixtos Cu-Mg-Al tiene una relación molar constante de $Mg:Al \cong 10:7$ y un contenido de cobre que se varió en un rango de Z entre 0,3 y 61,2 % P. La elección de la relación $Mg:Al = 1,5$ para los óxidos ZCuMgAl se debe a que materiales similares, debido a sus propiedades básicas moderadas, se emplearon exitosamente en la conversión de 2-propanol mediante reacciones de deshidrogenación - condensación aldólica – deshidratación - hidrogenación [1,2]. También se emplearon en la reducción del enlace C=C de cetonas insaturadas por transferencia de hidrógeno usando 2-propanol como fuente de hidrógeno [3]. Además, parte de esta serie de catalizadores ZCuMgAl fue previamente evaluada en la conversión de polioles (molécula modelo: 1,3-butanodiol) por reacciones de deshidrogenación y deshidratación, demostrando ser catalizadores aptos para llevar a cabo estas reacciones de interés [4].

VII.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl

Para la caracterización de los óxidos mixtos bifuncionales ZCuMgAl se realizaron estudios destinados a determinar las propiedades texturales, las fases

cristalinas presentes, la dispersión de Cu y el tamaño de los cristales de Cu. Además se realizaron ensayos de desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ con el objeto de medir las propiedades básicas de los mismos. Los métodos de caracterización utilizados en estas muestras fueron descritos en el Capítulo III.

VII.3.1. Caracterización textural y estructural

Los resultados obtenidos en la caracterización textural y estructural de la serie de catalizadores ZCuMgAl, por determinación de la superficie específica (S_g) empleando el método de BET, y la identificación de las fases cristalinas presentes por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD) y el empleo de las fichas ASTM para polvos, se presentan en la Tabla VII.1. Como puede observarse, la superficie específica de los catalizadores con $Z \leq 15,1$ % P, son similares y oscilan entre 208 y

Tabla VII.1: Caracterización textural y estructural de los catalizadores ensayados.

Catalizador ZCuMgAl ^a	S_g^b (m ² /g)	Composición nominal (% P)			a_{MgO}^c (Å)	XRD Fases cristalinas
		Cu	Mg	Al		
0.3CuMgAl	217	0,5	32,9	23,7	4,167	MgO periclase
0.6CuMgAl	260	0,8	32,7	23,6	4,172	MgO periclase
1.2CuMgAl	294	1,0	32,7	23,6	4,156	MgO periclase
1.8CuMgAl	225	2,0	32,2	23,2	4,167	MgO periclase
4.1CuMgAl	230	4,2	31,4	22,6	4,171	MgO periclase
8.0CuMgAl	248	7,8	29,7	21,4	4,150	MgO periclase
15.1CuMgAl	208	15,0	26,9	19,3	4,145	MgO-CuO
32.7CuMgAl	90	35,0	18,6	13,3	4,145	MgO-CuO
61.2CuMgAl	42	70,0	4,1	2,9	-	CuO

^aZ: contenido de cobre calculado por AAS y expresado como % P; ^bSuperficie específica BET; ^cParámetro de red del MgO.

294 m²/g. La remoción de agua y CO₂ durante la descomposición térmica de los precursores coprecipitados tipo hidroxicarbonatos de Cu-Mg-Al genera la estructura porosa en este tipo de materiales y es la responsable de la alta área superficial de los mismos [5]. Sin embargo, se observa una notable disminución de la *Sg* al aumentar la carga de Cu por encima del 15.1 % P. La disminución de la *Sg* en estos catalizadores (*Z* > 15,1 % P) puede ser atribuida a diferentes factores:

- i. *Disminución del contenido de cationes Al³⁺*. El aluminio es conocido por ser un promotor textural en catalizadores Mg-Al o Cu-Zn-Al [5,6];
- ii. *Formación de grandes partículas de CuO* (será discutido más adelante), que pueden bloquear los poros del óxido, reduciendo así la superficie expuesta del mismo.

En la Figura VII.1 se presentan los difractogramas obtenidos para la serie de catalizadores ZCuMgAl. La temperatura moderada de calcinación (773 K) a la que se someten los precursores de los catalizadores ZCuMgAl obtenidos por coprecipitación, genera óxidos mixtos Cu-Mg-Al pobremente cristalinos [2]. Las muestras con un contenido de cobre menor 15,1% P, exhiben líneas anchas en sus correspondientes patrones de difracción, evidenciando una estructura cuasi-amorfa de MgO (periclase, ASTM 4-0829) y en ellas no se detectaron fases cristalinas de especies de óxidos de cobre o aluminio. Di Cosimo *et al.* [5] mostraron que en óxidos mixtos Mg-Al con diferentes relaciones molares Mg/Al en un rango de 1 a 9, los cationes Al³⁺ están íntimamente asociados a la estructura del MgO luego de la calcinación. La incorporación de los cationes Al³⁺ en la matriz del MgO es evidente en los

difractogramas mostrados en la Figura VII.1; el desplazamiento de la posición de la línea de difracción correspondiente al plano cristalográfico, (200) hacia valores 2θ más altos ($\sim 43^\circ$) en comparación con la del MgO puro ($42,87^\circ$), es un indicio de que algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} en la fase periclase. Los valores obtenidos del parámetro de red del MgO (a_{MgO}) (Tabla VII.1) muestran una

contracción de la celda unitaria de MgO en los óxidos ZCuMgAl en comparación con la del MgO puro ($4,216 \text{ \AA}$) como resultado de la sustitución de cationes Mg^{2+} ($r_{Mg^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$) por cationes Al^{3+} más pequeños ($r_{Al^{3+}} = 0,535 \text{ \AA}$) en la estructura. Estos valores de a_{MgO} concuerdan con el valor de $4,175 \text{ nm}$ reportado por Sato *et al.* [7] para un óxido mixto Mg-Al con una relación molar Mg/Al similar. Aunque la relación molar Mg/Al es constante e igual a 1,5 en todos los óxidos de ZCuMgAl, los valores a_{MgO} disminuyen con el aumento de Z como se discutirá más adelante.

Como se mencionó previamente, para $Z < 15,1 \text{ \% P}$ no se detectaron especies de cobre cristalino (fase

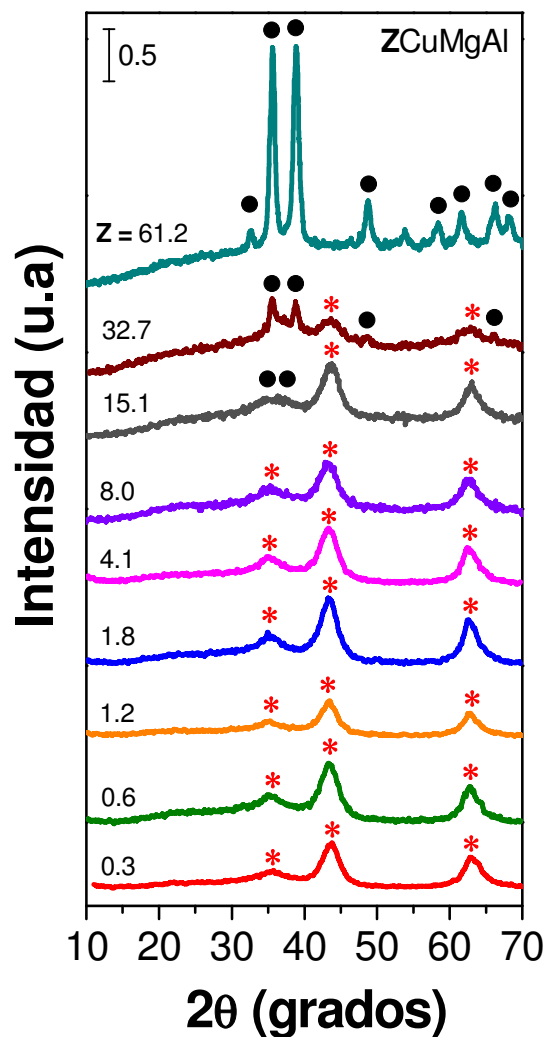


Figura VII.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos ZCuMgAl.

* MgO (periclase) ASTM 4-0829;
• CuO (tenorita) ASTM 5-0661.

tenorita). Resultados similares fueron reportados por Xu *et al.* [8] para óxidos CuMgCe con cargas de cobre de 8,0 % P y Tanasoi *et al.* [9] para óxidos CuMgAl con composiciones comparables. Este hecho podría deberse a que estas especies estén muy dispersas como pequeños cristalitas CuO (no detectables por XRD) o a que estén formando una solución sólida dentro de la red de óxido.

Por otro lado, las muestras con un contenido de cobre mayor o igual que 15,1 % P, exhiben la fase cristalina correspondiente a CuO (tenorita, ASTM 5-0661), la cual aumenta gradualmente a medida que aumenta Z, de manera que se convierte en la especie cristalina principal en la muestra 61.2CuMgAl. Por otro lado, la fase MgO (periclase, ASTM 4-0829) decrece concomitantemente.

Los resultados de XRD también indican que el tamaño del cristal de Cu varía notablemente con la carga metálica. A partir de los difractogramas obtenidos para las muestras 32.7CuMgAl y 61.2CuMgAl se estimó, mediante la aplicación de la fórmula de Debye-Scherrer (Capítulo III), un tamaño del cristal de CuO de 7,1 y 10,4 nm, respectivamente. Este aumento del tamaño de cristal de Cu a cargas de metal crecientes es una de las causas de la caída de la superficie específica, ya que podría pensarse que el mayor contenido metálico genera partículas de cobre aglomeradas que obstruyen los poros del catalizador reduciendo la superficie expuesta del mismo.

VII.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl

El análisis de la reducibilidad de las especies de Cu presentes en los catalizadores ZCuMgAl se realizó por medio de experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). En la Figura VII.2 se presentan los perfiles de TPR

de los catalizadores calcinados a 773 K y del CuO, empleado como referencia.

En las muestras con $Z \geq 4,1$ % P, se observa un único y amplio pico de reducción entre 450 y 650 K. Para obtener mayor información acerca de la ubicación de las especies cobre en los óxidos ZCuMgAl, se cuantificó a partir de las experiencias de TPR y previa calibración con CuO comercial, la cantidad de moles de Cu reducidos y se la comparó con el número de moles totales de Cu en el catalizador determinado por AAS. Se encontró que para las

muestras con $Z \geq 4,1$ % P, el porcentaje de cobre reducido superaba el 85 %, un valor que permite asumir la reducción cuantitativa del cobre en estos materiales, teniendo en cuenta la incertidumbre de las diversas técnicas analíticas (TPR y AAS) empleadas en su cálculo. De esta forma se pudo concluir que en los óxidos mixtos con $Z \geq 4,1$ % P, prácticamente la totalidad de las especies de cobre se encuentra accesible para ser reducida durante las experiencias de TPR. Como ejemplo, en la Figura VII.2 se incluye el perfil de TPR de la

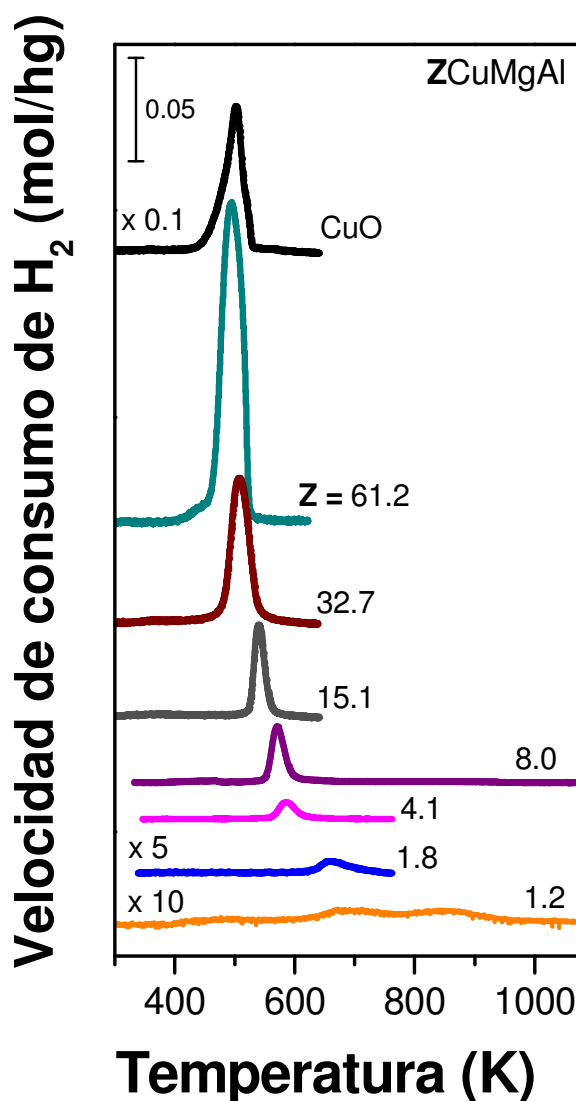


Figura VII.2: Perfiles TPR para los catalizadores ZCuMgAl.

muestra 8.0CuMgAl realizado hasta una temperatura de 1073 K, donde puede verse claramente que la reducción total de las especies de cobre ocurre por debajo de los 650 K. En la Tabla VII.2 se presenta el valor de la temperatura del máximo del pico (T_M) correspondiente a la reducción de las especies de cobre para cada catalizador ZCuMgAl investigado. Como se aprecia, el incremento del contenido de cobre en los catalizadores, provoca un desplazamiento de T_M hacia menores temperaturas. En investigaciones previas desarrolladas por el grupo de trabajo [10,11], se advirtió un comportamiento similar en catalizadores de Cu preparados por intercambio iónico sobre sílice del tipo ZCuSiO₂. En aquel caso, se demostró que el incremento en el contenido de cobre en los catalizadores ZCuSiO₂ promovía la formación de especies de CuO tridimensionales de mayor tamaño, y que las mismas se reducían más fácilmente debido a una menor interacción con el soporte. En base a los resultados de XRD de la Figura VII.1 y a los resultados previos obtenidos con los catalizadores metálicos ZCuSiO₂, es posible pensar que al aumentar el contenido de cobre sobre los catalizadores ZCuMgAl se generen partículas de Cu de mayor tamaño segregadas fuera de la matriz del óxido mixto, que se reducen a menores temperaturas debido a una menor interacción con el óxido mixto.

Contrariamente, para las muestras con baja carga de cobre ($Z \leq 1,8 \% P$), la reducción no fue completa y solo alrededor del 30 % del total de los átomos de cobre fue reducido a esa temperatura. En el perfil de TPR de la muestra 1.2CuMgAl, realizado hasta 1073 K, puede observarse la presencia de al menos 2 picos amplios de reducción, el primero con una temperatura del máximo (T_M) del pico alrededor de 700 K y el segundo con una $T_M \sim 850$ K. Para esta muestra, se obtuvo una reducción del 95 % del total de los átomos de cobre en el rango de temperatura de 400 a 1073 K. Esto sugiere que estas muestras con baja carga de cobre contienen, además de

especies de Cu superficiales, iones Cu^{2+} interactuando íntimamente con la matriz del óxido mixto. Estas especies Cu^{2+} que se encontrarían en el interior del óxido estarían siendo reducidas durante las experiencias de TPR a temperaturas superiores a los 650 K, siendo ésta la temperatura final típica de los experimentos de TPR. Resultados similares fueron descritos previamente en el Capítulo V para el catalizador 9.8CuMg, en donde se concluyó que en esta muestra se produce la formación de una solución sólida Cu-Mg cuya reducción completa se alcanza recién a los 1100 K.

La presencia de un pico de reducción a alta temperatura en los catalizadores de baja carga de metal, se explica por la fuerte interacción del Cu en el óxido mixto, debido a la formación de fases amorfas Cu-Mg o Cu-Al difícilmente reducibles y no detectables por XRD [6,12]. La formación de una solución sólida de Cu-Mg que

Tabla VII.2: Reducibilidad y dispersión del cobre en los óxidos ZCuMgAl.

Catalizador ZCuMgAl	D ^a	n _{Cu} ^{0b}	L ^c	T _M ^d
	(%)	($\mu\text{mol/g}$)	(nm)	(K)
0.3CuMgAl	n/d ^e	n/d ^e	n/d ^e	n/d ^e
0.6CuMgAl	n/d ^e	n/d ^e	n/d ^e	n/d ^e
1.2CuMgAl	n/d ^e	n/d ^e	n/d ^e	693
1.8CuMgAl	n/d ^e	n/d ^e	n/d ^e	658
4.1CuMgAl	16,9	109	6,1	586
8.0CuMgAl	12,2	154	8,5	571
15.1CuMgAl	10,2	242	10,2	539
32.7CuMgAl	5,6	288	18,6	506
61.2CuMgAl	4,4	424	23,8	493

^aDispersión de Cu^0 calculada por titulación con N_2O ; ^bNúmero de sitios metálicos superficiales; ^cTamaño de partícula de Cu calculado a partir de D; ^dTemperatura del máximo del pico de TPR; ^eno determinado, debajo límite de detección de la técnica

contribuye a la baja reducibilidad de las muestras ZCuMgAl con $Z \leq 1,8 \%$ P, se puede inferir a partir del cálculo del parámetro de red del MgO (a_{MgO}) (Tabla VII.1). Dado que el radio iónico de Cu^{2+} coordinado octaédricamente ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,73 \text{ \AA}$) es ligeramente más grande que el del catión Mg^{2+} en el MgO ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,72 \text{ \AA}$) [13], la pequeña expansión de la red del MgO (valores más altos de a_{MgO}) a bajas cargas de Cu es el resultado de pequeñas cantidades de iones Cu^{2+} sustituyendo las posiciones de los iones Mg^{2+} dentro de la estructura periclase, como se postuló para la muestra 9.8CuMg en el Capítulo V. La solubilidad de los iones Cu^{2+} dentro de la estructura del MgO se ve favorecida por la ligera diferencia en el tamaño iónico entre Cu^{2+} y Mg^{2+} [14].

La dispersión de cobre (D) de estos óxidos mixtos se obtuvo empleando el método combinado, detallado en el ítem III.4.4.2 del Capítulo III. En la Tabla VII.2 y en la Figura VII.3 se presentan los resultados obtenidos. Como puede apreciarse, los valores de D crecen a medida que disminuye Z desde un valor de 4,4 % para $Z = 61,2 \%$ P, hasta 16,9 % para $Z = 4,1 \%$ P. Este crecimiento de D va

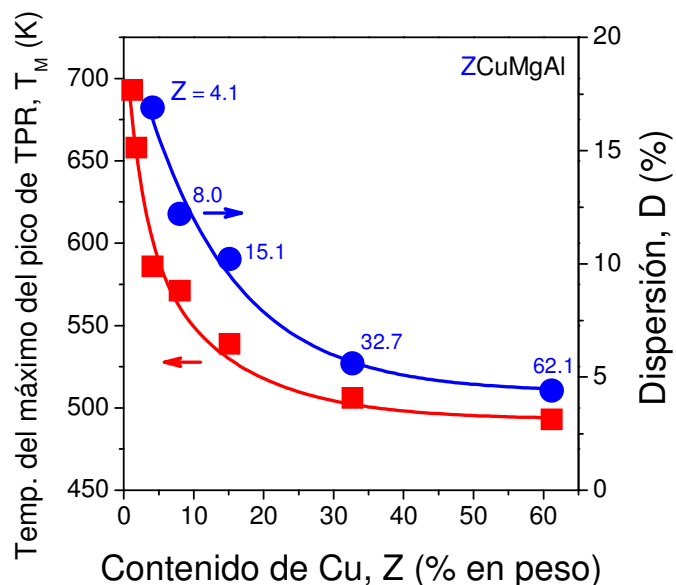


Figura VII.3: Variación de la dispersión de Cu^0 (D) y de la temperatura del máximo del pico de TPR (T_M) con el contenido de cobre (Z).

acompañado de una disminución del tamaño de cristal de Cu (L), Tabla VII.2. Sin embargo, el número de moles de sitios metálicos superficiales (n_{Cu^0}) aumentó gradualmente para cargas de cobre más altas debido a que la disminución en la dispersión está sobrecompensada por los valores más altos de Z (por cálculo de D, L y n_{Cu^0} , consultar Capítulo III.4.4.5). Por lo tanto, a valores altos de Z la superficie del catalizador contiene más partículas Cu^0 de mayor tamaño.

En los óxidos ZCuMgAl con ($Z \leq 0,6\% \text{ P}$) no se pudieron realizar los experimentos de TPR debido a que para estas muestras se requeriría el empleo de masas de catalizador muy superiores a las empleadas en las restantes experiencias (para obtener una masa de cobre comprendida dentro de la curva de calibración con CuO comercial (Capítulo III.4.4), con la posibilidad de aparición de fenómenos difusionales y/o readsorción del agua generada. Por otro lado, para cargas de cobre por debajo del 4,1 % P no se pudo determinar D en forma confiable. Es decir, la determinación de la cantidad de especies reducibles y la medición de D en las muestras de baja carga de cobre están por debajo del límite de detección de ambas técnicas. La eventual extrapolación a bajas cargas de la curva de T_M en la Figura VII.3 mostraría como aumentaría la temperatura de reducción en estas muestras. Por otro lado, una de las razones por las cuales en los catalizadores de baja carga de cobre no se puede determinar el valor de D es que los átomos de Cu^0 no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N_2O [15,16].

VII.3.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMgAl

Las propiedades básicas superficiales, tales como el número de sitios básicos

superficiales (n_b) y la distribución de fuerza básica (baja, media y alta), se determinaron por TPD de CO_2 . Estas experiencias se realizaron empleando las condiciones operativas descritas en el Capítulo III de esta Tesis (ítem III.4.5.1).

En la Figura VII.4 se presentan los perfiles de TPD de CO_2 obtenidos para la serie de óxidos mixtos bifuncionales ZCuMgAl con carga de cobre entre 0,3 y 61,2 % P. Se incluyen además en la Figura VII.4, los perfiles de TPD de CO_2 correspondientes a las muestras 9.8CuMgAl y 6.4CuAl. Las propiedades fisicoquímicas de estas dos muestras fueron descritas en el Capítulo V y se utilizan en este capítulo como referencia para comparar con los resultados obtenidos para la serie ZCuMgAl.

La desorción del CO_2 en estos materiales se produce en un amplio rango de temperaturas entre 350 – 700 K. La forma de los perfiles obtenidos, sugiere la presencia de sitios básicos superficiales que interactúan con el CO_2 con distinta fuerza. En términos generales, es posible identificar dos picos principales, uno

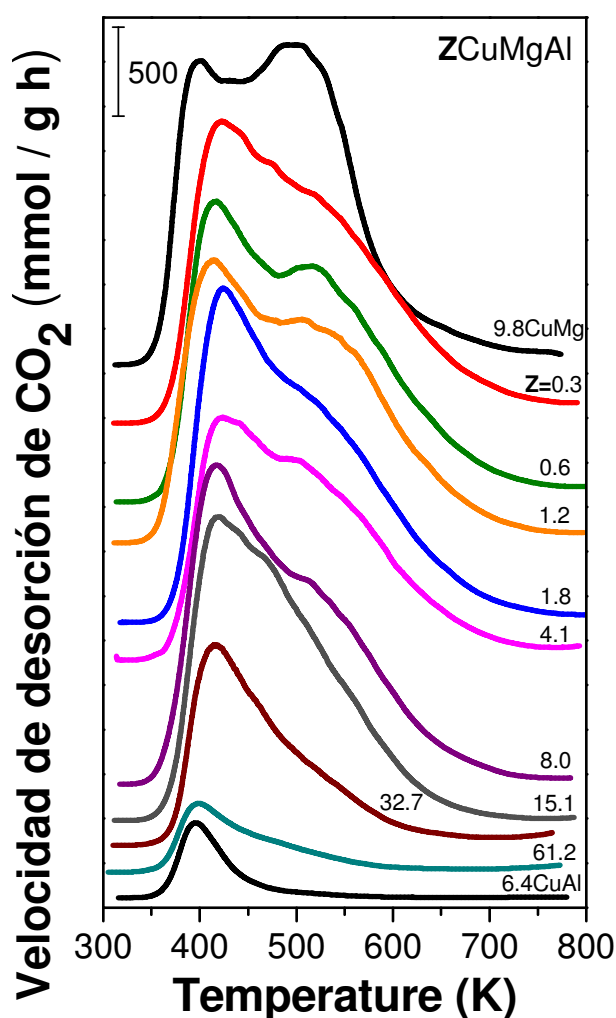


Figura VII.4: Perfiles de TPD de CO_2 para los catalizadores ZCuMgAl.

correspondiente a sitios de baja-media fuerza básica (~ 420 K) y otro que correspondería a CO_2 adsorbido sobre sitios de media-alta fuerza básica (~ 520).

El cálculo del n_b se realizó mediante la integración de las curvas de TPD- CO_2 y se expresó por unidad de masa de catalizador.

La distribución de fuerza básica se obtuvo mediante la deconvolución de las señales de TPD de CO_2 , tomando como referencia estudios previos realizados por el grupo de trabajo sobre el óxido simple MgO y los óxidos mixtos Mg_yAlO_x y Mg_yCeO_x [5,17,18]. En estos trabajos previos, la identificación de las especies superficiales básicas que adsorben CO_2 y su fuerza básica fue realizada por espectroscopia infrarroja (IR) de CO_2 adsorbido. De este modo se determinó la existencia de al menos tres tipos de carbonatos superficiales. Por analogía, para las muestras de la Figura VII.4, el pico que aparece a bajas temperatura en el TPD es asignado a la especie bicarbonato formada por la adsorción de CO_2 sobre sitios básicos débiles del tipo OH^- , mientras que el que aparece a una temperatura intermedia corresponde a la especie carbonato bidentado formado sobre sitios de mediana fuerza básica (O^{2-} en pares $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$) y el pico a mayor temperatura es asignado a la especie carbonato unidentado formado sobre sitios básicos de fuerza alta (O^{2-} insaturados) [5,17,18].

Los valores obtenidos de n_b y la distribución de fuerza básica se presentan en la Tabla VII.3. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el Capítulo V para los óxidos mixtos 9.8CuMg y 6.4CuAl, perfiles de TPD de CO_2 incluidos en la Figura VII.4, puede observarse que los óxidos mixtos ZCuMgAl presentan un comportamiento intermedio entre ambos óxidos. Además los números de sitios básicos (n_b) de los óxidos ZCuMgAl (Tabla VII.3), también son intermedios entre los valores del 9.8CuMg ($652 \mu\text{mol/g}$) y 6.4CuAl ($45 \mu\text{mol/g}$).

Si bien se observa una disminución progresiva de n_b , la distribución de fuerza

básica, como puede apreciarse en los perfiles de desorción de CO₂, no se ve sensiblemente afectada por el incremento de la carga de cobre en los catalizadores con $Z \leq 15,1$ % P. Estos resultados sugieren que las propiedades básicas de estos materiales están esencialmente relacionadas con las características de la matriz de Mg-Al y no resultan directamente atribuibles a las especies de Cu. Este comportamiento concuerda con resultados previos que indicaban que para una dada relación M_I/M_{II} , siendo M_I y M_{II} cationes de Lewis tales como Mg²⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺, tanto el óxido mixto Cu-M_I-M_{II} como su par sin Cu presentaban prácticamente las mismas propiedades básicas [1]. Sin embargo, se advierte en los perfiles de desorción la desaparición gradual del pico de alta temperatura a medida que Z aumenta, siendo esto más evidente para $Z \geq 15,1$ % P. Esto se ve claramente en los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de los perfiles de TPD, cuando se observan los

Tabla VII.3: Propiedades básicas de los óxidos ZCuMgAl.

Catalizador ZCuMgAl	Número de sitios básicos (μmol/g)				
	n_b^a Total	n_{OH}^b Débiles	n_{M-O}^b Mediana fuerza	n_O^b Fuertes	Rf_b^c
0.3CuMgAl	527	127 (24)	127(24)	273(52)	1,57
0.6CuMgAl	532	128(24)	137(26)	267(50)	1,52
1.2CuMgAl	511	123(24)	135(27)	252(49)	1,50
1.8CuMgAl	497	141(28)	169(34)	187(38)	1,15
4.1CuMgAl	413	106(26)	146(35)	161(39)	1,22
8.0CuMgAl	457	126(28)	180(39)	151(33)	1,08
15.1CuMgAl	412	113(27)	165(40)	134(33)	1,07
32.7CuMgAl	225	68(30)	100(45)	57(25)	0,93
61.2CuMgAl	66	22(34)	32(49)	11(17)	0,80

^aNúmero de sitios básicos; ^bentre paréntesis porcentaje de contribución de cada sitio; $M = Mg^{2+}$, Al^{3+} ; ^crelación de fuerza de sitios básicos definida en la Ec.VII.1.

valores de la relación de fuerza de sitios básicos (Rf_b) definida como (Ecuación VII.1):

$$Rf_b = \frac{f_{\text{media-alta}}}{f_{\text{media-débil}}} = \frac{n_{\text{M-O}^+} + n_{\text{O}}}{n_{\text{M-O}^+} + n_{\text{OH}}} \quad (\text{Ec. VII.1})$$

donde: n_{OH} número de sitios básicos débiles
 $n_{\text{M-O}}$ número de sitios básicos de mediana fuerza
 n_{O} número de sitios básicos fuertes

El catalizador 61.2CuMgAl tiene una relación $Rf_b = 0,80$ que aumenta gradualmente a medida que disminuye Z, obteniéndose para la muestra 0.3CuMgAl una $Rf_b = 1,57$, duplicándose el valor de la relación de fuerzas de sitios básicos para los catalizadores con menor carga metálica y mayor número de sitios básicos totales. Este resultado es esperable teniendo en cuenta el amplio rango de carga metálica empleada, $0,3 \% P \leq Z \leq 61,2 \% P$ y la variación concomitante del contenido de Mg y Al. La disminución de n_b a medida que se incrementa Z, es fundamentalmente consecuencia de la disminución del contenido del catión más básico, el Mg. Además, un enriquecimiento superficial en Cu a altas cargas, en forma de partículas de CuO grandes, podría estar causando el bloqueo de los sitios básicos superficiales. Por otro lado, no se descarta que como el Cu introduce modificaciones estructurales en el óxido mixto, estas podrían tener efecto sobre las propiedades básicas superficiales.

VII.4. Ensayos catalíticos

Las experiencias catalíticas se realizaron en fase gaseosa a 573 K y presión atmosférica, en un reactor de lecho fijo, con C6OL diluido en atmósfera de N_2 (presión

parcial de C6OL = 4,1 kPa). Los catalizadores ZCuMgAl fueron reducidos *in-situ* a 573 K previo a la reacción. Se varió el tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) en un rango de 6,6 a 233,2 h g/mol, con el objetivo de obtener conversiones de compuestos oxigenados de C6 (X_{C6O}) similares y de alrededor del 20 %. Los valores de X_{C6O} obtenidos para estos catalizadores varían entre 17,4 y 25,6 % (Tabla VII.4). De este modo, los catalizadores ZCuMgAl serán evaluados comparativamente en condiciones de isoconversión.

Tabla VII.4: Conversión de C6O obtenida a $t=0$ en los ensayos catalíticos con ZCuMgAl.

Catalizador ZCuMgAl	W/F_{C6OL}^0 (g h/mol)	X_{C6O} (%)
0.3CuMgAl	9,7	21,3
0.6CuMgAl	6,6	24,1
1.2CuMgAl	7,6	18,7
1.8CuMgAl	32,9	25,6
4.1CuMgAl	31,5	17,4
8.0CuMgAl	25,6	21,1
15.1CuMgAl	25,8	20,6
32.7CuMgAl	61,4	17,6
61.2CuMgAl	233,2	18,1

Los resultados catalíticos muestran que los catalizadores de alta carga de cobre ($Z \geq 1,8 \% P$) fueron menos activos que los de baja carga y por lo tanto, para obtener conversiones del mismo orden, se necesitó emplear tiempos de contacto mayores. Por ejemplo, se necesitó aumentar más de 20 veces el tiempo de contacto en el catalizador 61.2CuMgAl respecto a las muestras con bajo contenido de cobre.

La X_{C6O} , el rendimiento (Y_j) y la selectividad (S_j) se determinaron como se definió previamente en el Capítulo IV. Los productos de reacción se denominan como C_n (suma de productos oxigenados e hidrocarburos), C_nO (O: suma de cetonas y alcoholes), C_nOL (OL: alcoholes), C_nK (K: cetonas) y C_nH (H: hidrocarburos); siendo n el número de átomos de carbono, entre 3 y 24.

En la Figura VII.5 se muestran dos ensayos típicos llevados a cabo sobre óxidos ZCuMgAl con bajo (Figura VII.5A) y alto (Figura VII.5B) contenido de cobre, respectivamente. En las mismas se presenta la evolución de la conversión de C6O y las selectividades a los distintos productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción. De igual forma a lo descrito en capítulos previos para el resto de los catalizadores utilizados en la tesis, los óxidos mixtos ZCuMgAl exhiben una leve desactivación inicial y por esta razón las curvas con los puntos experimentales se extrapolaron a $t=0$. Se procedió de igual modo en todas las experiencias catalíticas. Cada punto experimental de las gráficas y tablas

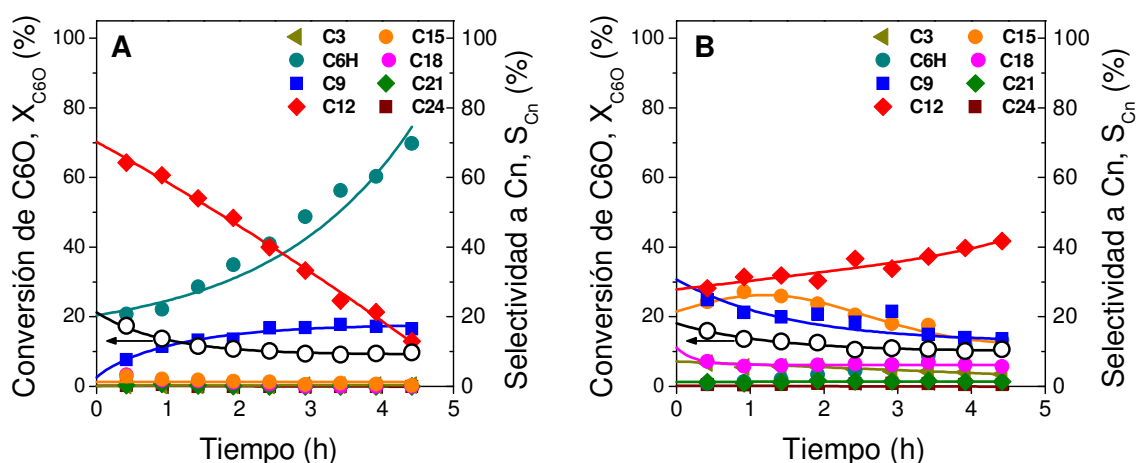


Figura VII.5: Conversión de C6O y selectividad a los diferentes productos, agrupados por número de átomos de C, en función del tiempo de reacción. [Catalizador: (A) 0.3CuMgAl y (B) 61.2CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, atmósfera de N_2].

presentadas en las siguientes secciones del capítulo, corresponde a un ensayo catalítico diferente.

VII.5. Efecto del contenido de cobre. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMgAl

En pos de profundizar el conocimiento sobre el rol que cumplen los sitios metálicos y básicos en el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL a combustibles líquidos. Se analizará a continuación el efecto catalítico de variar en los óxidos ZCuMgAl el número de especies de Cu^0 superficiales, variando la carga metálica.

En el Capítulo V se demostró que 2-hexanol puede convertirse a compuestos valiosos de entre nueve y veinticuatro átomos de carbono (C9-C24). Estos compuestos son cetonas, alcoholes e hidrocarburos poco ramificados. Las selectividades más altas a productos de condensación aldólica C9-C24, se obtuvieron en los catalizadores con mayor relación entre el número de sitios básicos y ácidos. En contraste, los catalizadores con menor relación de sitios básicos/ácidos fueron selectivos para la reacción de deshidratación de C6OL hacia hexano (C6H). Los catalizadores bifuncionales metal-básicos presentaron mayor actividad catalítica, en la conversión de 2-hexanol, que los óxidos sin cobre. Se observó la naturaleza bifuncional del proceso catalítico en el cual las partículas dispersas de Cu^0 promueven las etapas de deshidrogenación e hidrogenación y los sitios ácido-base de basicidad moderada participan en el acoplamiento C-C por condensación aldólica.

Por otro lado, en el Capítulo VI se identificaron los principales caminos de reacción involucrados en el proceso catalítico bifuncional, evaluando el efecto de la atmósfera de reacción (N_2 o H_2) y del tiempo de contacto, sobre la actividad catalítica y la distribución de productos. Para estos ensayos se seleccionó el catalizador 8.0CuMgAl que posee sitios metálicos (Cu^0) y sitios básicos de fuerza moderada. La actividad y selectividad a C9-C24 mostraron depender de la atmósfera de reacción empleada (N_2 o H_2), siendo mayores en H_2 . En atmósfera de H_2 el rendimiento mayor se obtuvo para C12; mientras que, en N_2 los productos más importantes fueron C9 y C12. En N_2 , los compuestos oxigenados son los productos dominantes. Los productos oxigenados también predominan cuando se alimenta H_2 al reactor, pero su hidrogenación a hidrocarburos se produce mucho más rápido que en atmósfera de N_2 , de manera que a conversiones altas los hidrocarburos son los productos principales.

Con base en estos resultados, es esperable que los catalizadores bifuncionales metal/ácido-básicos ZCuMgAl tengan un comportamiento que combine los reportados anteriormente para los catalizadores M_nO_x , MgO-CeO₂ y ZCuM_I(M_{II}), teniendo principalmente como referencia los resultados obtenidos en el Capítulo VI para uno de los catalizadores (8.0CuMgAl) de la serie ZCuMgAl.

VII.5.1. Desempeño catalítico de los catalizadores ZCuMgAl en el rango de Z comprendido entre 4,1 y 61,2 % P

Para evaluar el efecto del contenido de cobre sobre la actividad catalítica y la distribución de productos en la conversión de 2-hexanol sobre los óxidos mixtos ZCuMgAl, una herramienta válida es presentar los resultados experimentales en

función del número de sitios metálicos superficiales (n_{Cu}^0). Como se mostró previamente en la sección de caracterización, Tabla VII. 2, los valores de n_{Cu}^0 de los catalizadores de baja carga de Cu ($Z < 4,1$ % P) no pudieron ser calculados puesto que la determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico por el método de titulación con N_2O a 363 K (TPR-D, Capítulo III.4.4), presenta diferentes limitaciones para este rango de contenidos de Cu. En consecuencia, se procedió a evaluar la correlación que existe entre el n_{Cu}^0 y el contenido metálico de los catalizadores estudiados, Figura VII.6, observándose que en el rango de $Z = 4,1 - 61,2$ % P, el n_{Cu}^0 aumenta con la carga de cobre siguiendo una correlación no lineal. Estos resultados no permiten inferir cual será el comportamiento de los catalizadores con $Z: 0,3 - 1,8$ % P. Entonces, cuando sea requerido, los resultados se expresarán en función del número de sitios metálicos superficiales solo en el rango ($Z = 4,1 - 61,2$ % P) en el que es posible calcularlo a partir de la dispersión metálica. Por otro lado, se utilizará el contenido de cobre en lugar del número de sitios superficiales de Cu^0 , cuando se requiera presentar los resultados experimentales en todo el rango de $Z (0,3 - 61,2$ % P) presente en los catalizadores ZCuMgAl.

En la Figura VII.6 también se incluyen los valores de n_b en función del contenido de Cu ($Z = 0,3 - 62,1$ % P). Existe una correlación lineal entre estas variables, en donde el número de sitios básicos disminuye conforme aumenta el contenido metálico, como se explicó en el apartado VII.3.3. En la serie de catalizadores ZCuMgAl estudiada, el n_b es alto (400 - 550 $\mu\text{mol/g}$) para los catalizadores con $Z \leq 15,1$ % P. Mientras que para los catalizadores con carga de cobre 32,7 y 62,1 % P, el número de sitios básico es muy inferior, 225 y 66 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente.

La velocidad de conversión (r_{C6O}), los valores de actividad específica expresada como moles de C6O convertidos por segundo y por mol de cobre superficial (*turnover rate*, TOR) y las selectividades a compuestos de C3 (S_{C3}), C6H (S_{C6H}) y C9-C24 (S_{C9-C24}), se muestran en la Tabla VII.5. La actividad medida como r_{C6O} disminuye con el aumento del contenido de Cu, como se explicó anteriormente.

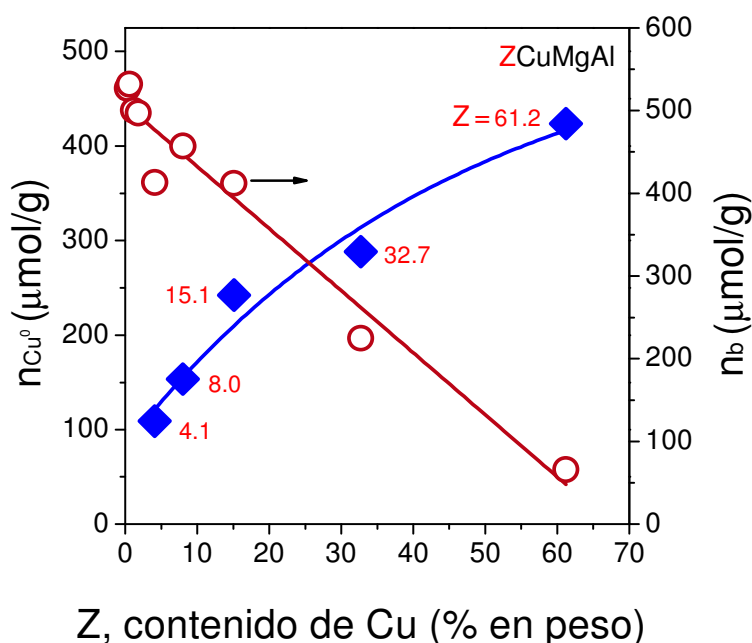


Figura VII.6: Número de sitios metálicos superficiales (n_{Cu^0}) y número de sitios básicos (n_b) en función del contenido de Cu (Z) en los catalizadores ZCuMgAl [n_{Cu^0} para Z entre 4,1 y 61,2 % P, y n_b en el rango de Z: 0,3 –1,8 % P].

Para poder evaluar el rol que desempeñan los sitios metálicos en la conversión de C6O sobre los catalizadores ZCuMgAl con cargas de cobre comprendidas entre 4,1 y 62,1 % P, se presentan en la Figura VII.7 los valores del TOR en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales

(n_b/n_{Cu}^0) . Los valores más altos del TOR corresponden a los catalizadores 8.0CuMgAl y 4.1CuMgAl, que tienen un número alto de sitios básicos $> 400 \mu\text{mol/g}$ y en el otro extremo se encuentra el valor del TOR de la muestra 61.2CuMgAl, que tiene el n_b más bajo de la serie ($66 \mu\text{mol/g}$). Se observa que el TOR crece a medida que aumenta la relación n_b/n_{Cu}^0 , llegando a un valor que permanece aproximadamente constante a partir de $n_b/n_{Cu}^0 > 2,5$. La constancia en el valor de TOR indica que esos catalizadores con $Z \leq 8,0$ % P comparten la misma etapa controlante en la cinética de la reacción. La disminución del valor de TOR en los catalizadores con carga de cobre mayores a 8,0 % P, indica un cambio en la etapa limitante de la velocidad a medida que disminuye la relación n_b/n_{Cu}^0 .

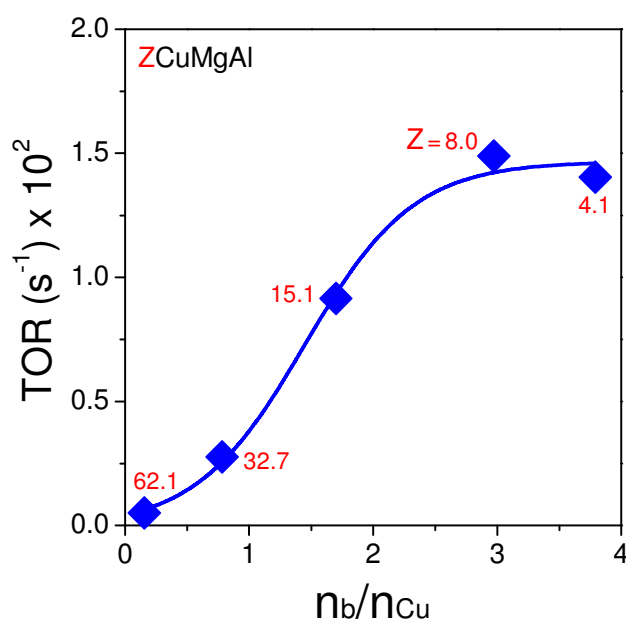


Figura VII.7: Actividad específica por sitio metálico turnover rate (TOR) de conversión de la mezcla reactiva (C6O) en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales (n_b/n_{Cu}^0). [Catalizadores: ZCuMgAl con Z entre 4,1 y 61,2 % P, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, atmósfera de N_2].

Tabla VII.5: Actividad y selectividad de catalizadores ZCuMgAl.

Catalizador	Resultados catalíticos					
	$r_{C_6O}^a$ (mmol/hg)	TOR ^b (s ⁻¹) x100	S _{C₃} ^c (%)	S _{C₆H} ^c (%)	S _{C₉-C₂₄} ^c (%)	O/C ^d n=9-24
0.3CuMgAl	22,08	-	0,13	19,97	79,91	0,070
0.6CuMgAl	36,33	-	0,54	11,67	87,79	0,069
1.2CuMgAl	24,48	-	1,23	3,72	95,05	0,070
1.8CuMgAl	7,79	-	1,65	13,95	84,40	0,068
4.1CuMgAl	5,51	1,40	4,13	8,41	87,46	0,065
8.0CuMgAl	8,42	1,49	3,33	1,70	94,97	0,067
15.1CuMgAl	7,99	0,92	4,47	2,40	93,13	0,066
32.7CuMgAl	2,87	0,28	4,56	4,77	90,67	0,065
61.2CuMgAl	0,78	0,05	7,17	0,64	92,20	0,069

^aVelocidad de reacción; ^bTurnover rate por mol de sitios de Cu⁰ superficial; ^cSelectividad a X_{C₆O} = 20%;

^dRelación atómica en el pool de productos C9-C24 a X_{C₆O} = 20%.

La Figura VII.8 muestra el rendimiento por segundo y por sitio metálico (STY, *site time yield*) para la formación de los productos más relevantes tales como los compuestos obtenidos por reacciones de acoplamiento C-C (C9-C24) y los compuestos indeseables obtenidos por reacciones de escisión del enlace C-C (C3) y por deshidratación del reactivo 2-hexanol (hexano, C6H), en función de la relación de números de sitios básicos y metálicos, n_b/n_{Cu^0} . También se incluyen en la Figura VII.8, los STY de productos C9-C24 obtenidos para los diferentes catalizadores ZCuM_I(M_{II}) del Capítulo V: 6.4CuAl, 7.4CuCe, 6.9CuMgCe y 9.8CuMg.

Se aprecia en la Figura VII.8 que los catalizadores ZCuMgAl promueven fundamentalmente la formación de compuestos deseados de C9-C24. Los STY para los productos indeseables C3 y C6H, son muy bajos y prácticamente constantes para todo el rango de carga de cobre presentado (Z = 4,1 - 61,2 % P). Sin embargo, el STY

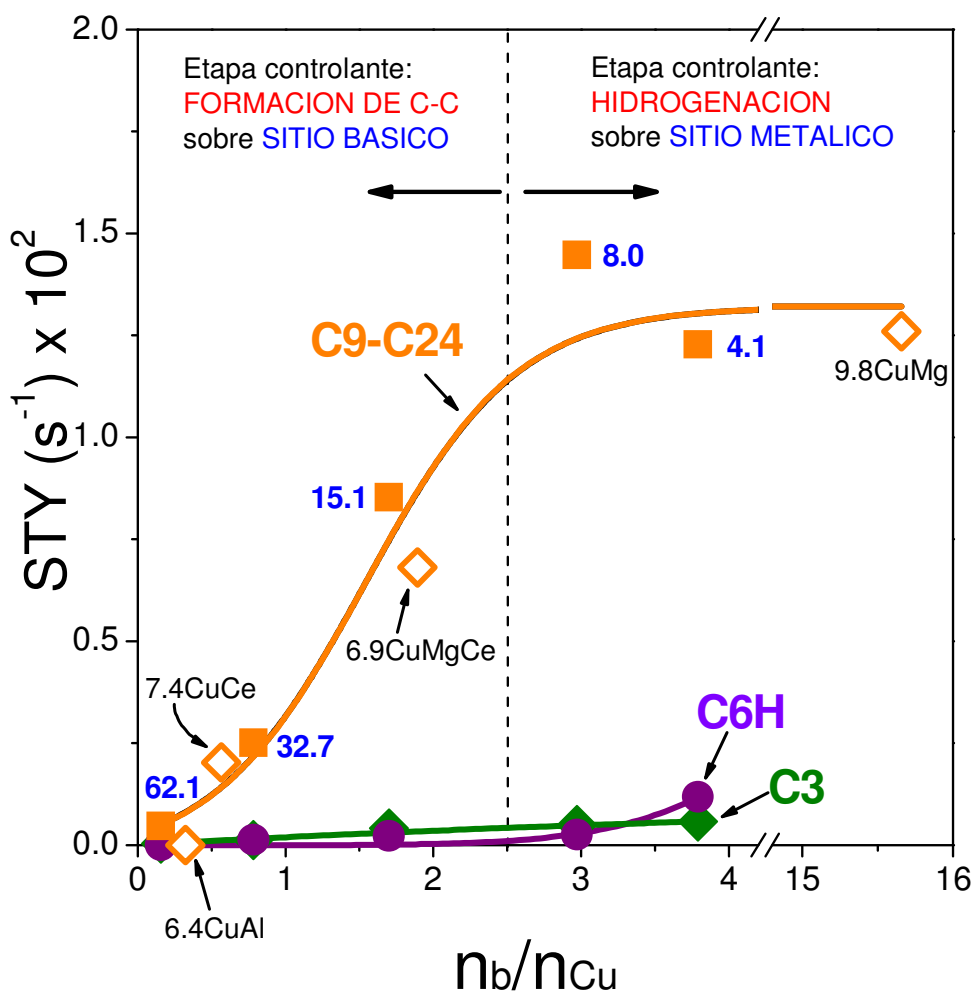


Figura VII.8: Velocidad específica por sitio metálico, site time yield (STY) de formación de los diferentes grupos de productos (C3, C6H y C9-C24) en función de la relación entre el número de sitios básicos y el número de sitios metálicos superficiales (n_b/n_{Cu}^0). [Catalizadores: ZCuMgAl con Z entre 4,1 y 61,2 % P y las muestras ZCuM_I(M_{II}) evaluadas en el Capítulo V, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, atmósfera de N₂].

de C6H presenta una leve tendencia de crecimiento a medida que aumenta la relación n_b/n_{Cu}^0 . Esto es esperable, ya que en la formación de C6H está involucrada una etapa de deshidratación sobre sitios básicos, los cuales aumentan a medida que disminuye la carga metálica del catalizador, como se apreció en la Figura VII.6. Por otro lado, el STY para los productos de condensación aldólica C9-C24 aumenta con

la relación n_b/n_{Cu^0} y luego se mantiene constante para los catalizadores más básicos ($n_b/n_{Cu^0} > 2,5$). Esto sugiere que para catalizadores con $n_b/n_{Cu^0} < 2,5$, la etapa limitante de la velocidad del proceso catalítico bifuncional que conduce a productos C9-C24 debe involucrar la participación de sitios básicos (condensación aldólica, Esquema VII.1). Por otro lado, los valores similares de STY para productos C9-C24 obtenidos sobre los catalizadores ZCuMgAl con $Z \leq 8,0$ % P, y $n_b > 400$ $\mu\text{mol/g}$ indican que los sitios básicos no participan en la etapa controlante, encontrándose el proceso catalítico limitado (para estas cargas de cobre, 4,1 y 8,0 % P) por las etapas de hidrogenación promovidas por los sitios metálicos.

Estos resultados confirman las conclusiones obtenidas en el Capítulo V respecto al rol que cumplen los sitios básicos y metálicos en este proceso catalítico bifuncional, en donde la participación de especies Cu^0 superficiales o pares $M^{m+}-O^{2-}$ (siendo M^{m+} : Mg^{2+} , Ce^{4+} o Al^{3+}) en los pasos limitantes de la velocidad de formación de productos de condensación aldólica C9-C24 depende de la abundancia relativa de estos sitios en los catalizadores bifuncionales. Esto puede observarse claramente al comparar en la Figura VII.8 los STY a productos C9-C24 sobre catalizadores ZCuM_I(M_{II}) (Capítulo V) y ZCuMgAl (Capítulo VII): todos los puntos experimentales caen aceptablemente sobre la misma curva.

Además, es necesario recordar que en el Capítulo VI se obtuvieron conclusiones en el mismo sentido cuando se evaluó el catalizador 8.0CuMgAl en diferentes atmósferas de reacción (N_2 o H_2). De acuerdo a lo descrito previamente, la etapa limitante de la velocidad del proceso para esta muestra sería alguna de las etapas de hidrogenación promovidas por los sitios superficiales de Cu^0 .

Como fue explicado previamente, no es posible obtener los valores de n_{Cu}^0 para las muestras ZCuMgAl con $Z \leq 1,8$ % P, necesarios para evaluar en estos catalizadores el rol que cumplen los sitios básicos y metálicos en el proceso bifuncional. Sin embargo, es de esperar que los mismos tengan un comportamiento similar al obtenido para las muestras 8.0CuMgAl, 4.1CuMgAl y 9.8CuMg, debido al rango de carga de Cu y alto número de sitios básicos $n_b > 400$ $\mu\text{mol/g}$ que poseen en común estos catalizadores.

VII.5.2. Actividad catalítica y distribución de productos de la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl con Z entre 0,3 y 61,2 % P

Los resultados obtenidos de r_{C6O} para $X_{C6O} \sim 20$ % (Tabla VII.5), muestran que para altos contenidos de cobre ($Z \geq 1,8$ % P) la velocidad de conversión de C6O disminuye en un orden respecto a los valores calculados para los catalizadores ZCuMgAl con $Z < 1,8$ % P, esta diferencia en las velocidades de conversión de C6O será evaluada más adelante en el texto.

En la Figura VII.9, se presenta la variación de las selectividades hacia compuestos de los grupos C3, C6H y C9-C24 en función del contenido de Cu (Z, % P) de la serie de catalizadores ZCuMgAl. Los valores presentados en la Tabla VII.5 muestran que en todo el rango de Z (0,3 - 61,2 % P), predominan con altas selectividades ($\sim 80 - 95$ %), los productos de reacciones formadoras de enlace C-C (C9-C24). En general, las menores S_{C9-C24} se obtuvieron para las muestras con bajo contenido de cobre ($Z \leq 4,1$ % P) y alto número de sitios básicos ($n_b \sim 500$ mmol/g).

Se observa un crecimiento de la selectividad a C9-C24 a medida que aumenta Z y luego permanece constante para altas cargas de cobre, donde el proceso catalítico bifuncional estaría controlado por las etapas de condensación aldólica, como fue explicado previamente. Además, en las muestras con $Z \leq 1,8 \% P$, se observó un aumento en la selectividad a compuestos del bloque C6H, producto de la etapa de deshidratación de C6OL, alcanzando $S_{C6H} \sim 20 \%$ para el catalizador 0.3CuMgAl. Como se explicó en los Capítulos V y VI, el reactivo 2-hexanol inicialmente puede deshidrogenarse formando 2-hexanona (C6K), o bien deshidratarse dando como producto n-hexano (C6H), estas etapas en los catalizadores bifuncionales ZCuMgAl son promovidas por las especies de Cu^0 al activar los enlaces O-H o C-O del alcohol, respectivamente (Esquema VII.1).

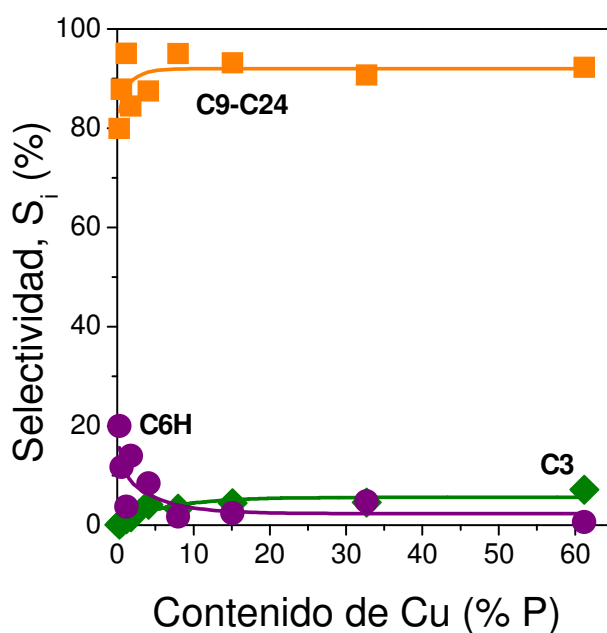


Figura VII.9: Variación de la selectividad a los diferentes grupos de productos (C3, C6H y C9-C24) con el contenido de Cu (Z) de los catalizadores ZCuMgAl [Catalizador: ZCuMgAl con Z entre 0,3 y 61,2 % P, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, $X_{C6O} \sim 20 \%$, atmósfera de N_2].

En estudios previos de conversión de otros alcoholes (2-propanol) y polioles (1,3-butanodiol) sobre catalizadores basados en Cu, en los que se investigó la existencia de reacciones competitivas de deshidrogenación o deshidratación, se pudo determinar que cuanto más pequeña es la partícula de Cu^0 , más se encuentra favorecido el camino de deshidratación [1,11]. En concordancia con estos resultados previos, el tamaño de partícula de Cu^0 (L) calculado (Tabla VII.2) disminuye en los catalizadores con bajas cargas de Cu que son los que más deshidratan. Además, estas muestras con bajo Z presentan un alto contenido de Al y un número elevado de sitios básicos; estos últimos también promueven reacciones de deshidratación como se observó para el MgO en los resultados presentados en el Capítulo V. Allí se mostró la alta selectividad del MgO a C6H (64,1 %), siendo el resto los compuestos C9-C24.

Por otra parte, ninguno de los catalizadores ensayados de la serie ZCuMgAl mostró romper significativamente el enlace C-C del C6OL para dar compuestos indeseables de bajo peso molecular (compuestos C3). Sin embargo, se observa una leve tendencia de crecimiento de la S_{C_3} cuando se aumenta la carga de cobre.

La influencia del contenido de Cu de las muestras ZCuMgAl sobre la selectividad a los diferentes productos del grupo C9-C24, para una conversión inicial de C6O del 20 %, se muestra en la Figura VII.10. Allí se presentan los resultados discriminados por número de átomos de carbono y en dos gráficas de acuerdo a los caminos de reacción (ver Esquema VII.1) descritos en el Capítulo VI: número de C par (C12, C18 y C24, Figura VII.10A) y número de C impar (C9, C15 y C21, Figura VII.10B). Claramente se aprecia que para cargas de cobre menores a 8,0 % P, la selectividad a compuestos de Cpar (principalmente C12) es superior; mientras que

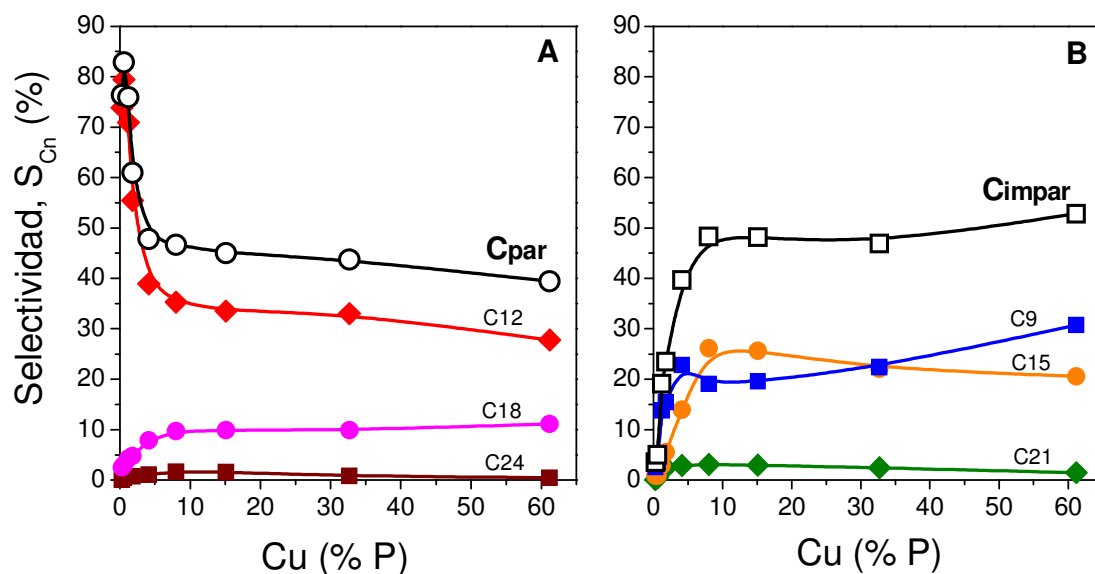


Figura VII.10: Selectividad a productos C_n ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24), C_{par} ($C_{12} + C_{18} + C_{24}$) y C_{impar} ($C_9 + C_{15} + C_{21}$) en función del contenido de Cu (Z) de la serie de catalizadores $ZCuMgAl$. [Catalizador: $ZCuMgAl$ con Z entre 0,3 y 61,2 % P, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C_6OL} = 4,1$ kPa, $X_{C_6O} \sim 20$ %, atmósfera de N_2].

para mayores cargas de cobre se obtienen selectividades similares para la suma de los productos de cada grupo, C_{par} y C_{impar} . Al incrementar el contenido de cobre hasta 8,0 % P, la selectividad al producto primario C_{12} disminuye acompañado con un aumento en la selectividad a productos secundarios tanto del grupo C_{par} (C_{18} y C_{24}) como el grupo C_{impar} (C_9 , C_{15} y C_{21}). Para contenidos de cobre superiores a 8,0 % P, las selectividades a los diversos productos permanecieron casi constantes porque la cinética de la reacción estaría ahora controlada por una de las etapas de condensación aldólica, la cual se encuentra promovida por sitios básicos. Para contenidos de cobre elevados (32,7 y 61,2 % P) y para los productos de número de carbono impar, se observa una disminución de los productos formados en etapas consecutivas de alargamiento de cadena (C_{15} y C_{21}), favoreciendo el aumento de la selectividad a productos de C_9 . Esto posiblemente se debe a la importante

disminución en el número y fuerza relativa (n_b y Rf_b , Tabla VII.3), de los sitios básicos presentes en estas muestras.

VII.5.3. Efecto del contenido de cobre sobre la distribución de compuestos oxigenados e hidrocarburos en el grupo C9-C24

En la Tabla VII.6 se presentan los valores de las selectividades a productos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 obtenidas a $t=0$ durante la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl, discriminados por número de átomos de carbono. Además, en la Figura VII.11 se presenta la distribución de compuestos oxigenados e hidrocarburos del grupo C9-C24, en función del contenido de cobre de la serie ZCuMgAl. En los resultados obtenidos para una conversión de C6O de

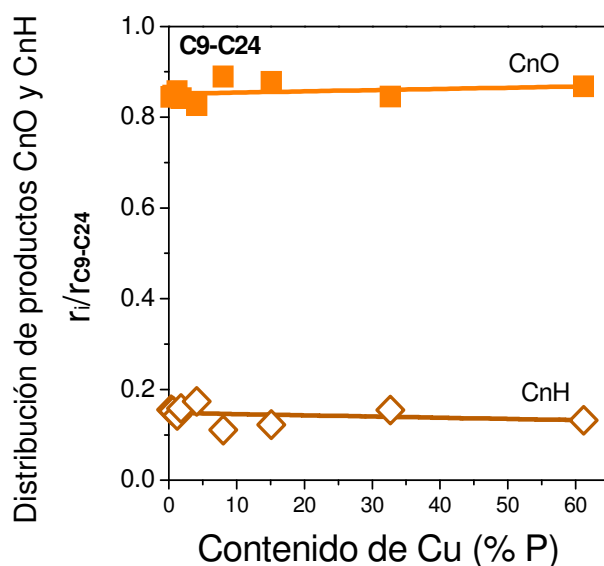
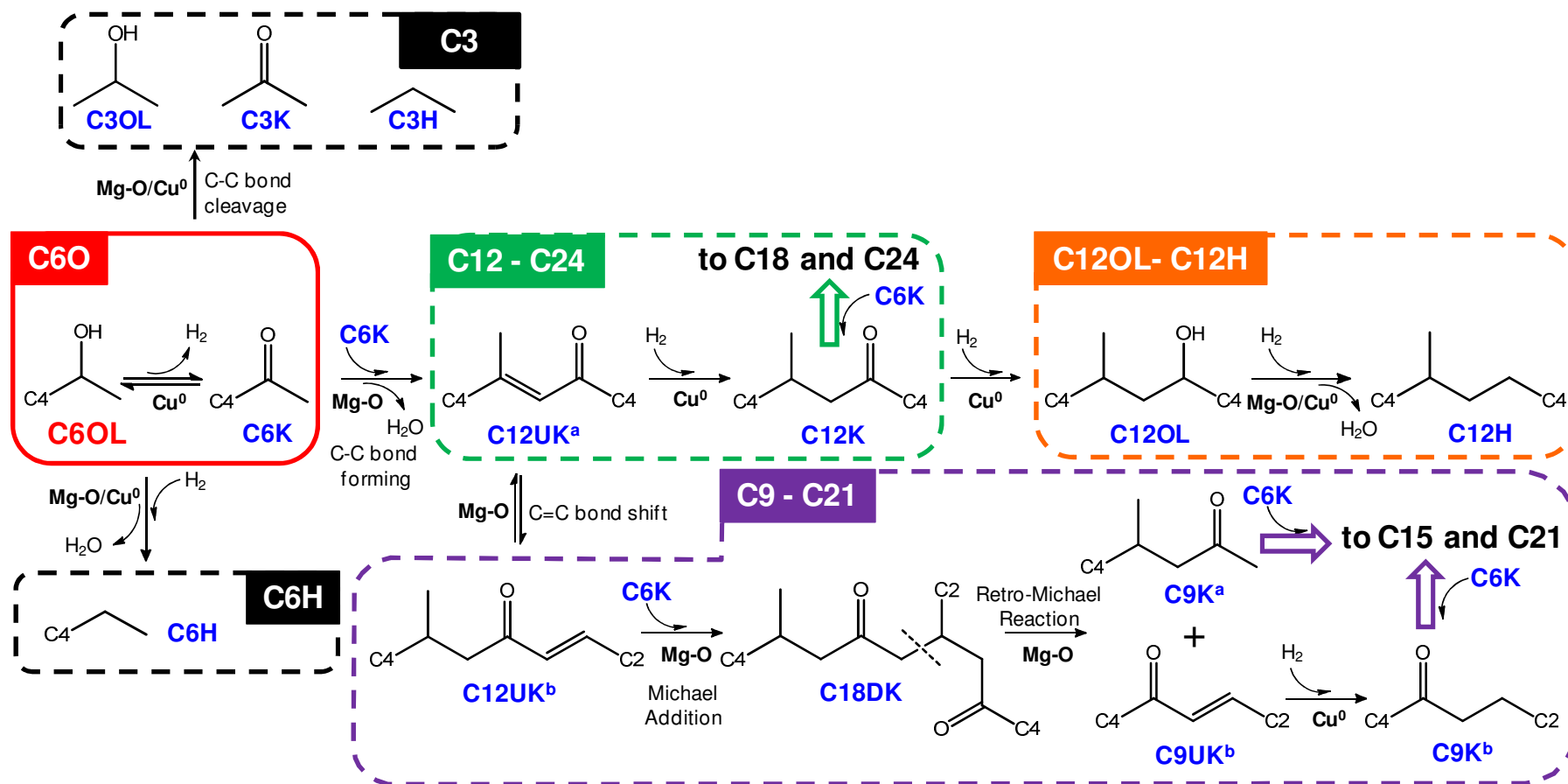


Figura VII.11: Distribución de productos C9-C24, discriminados en oxigenados (CnO) e hidrocarburos (CnH), ($n=9-24$), en función del contenido de Cu (Z) de la serie de catalizadores ZCuMgAl. [Catalizador: ZCuMgAl con Z entre 0,3 y 61,2 % P, T = 573 K, P = 101,3 kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, $X_{C6O} \sim 20$ %, atmósfera de N₂].

aproximadamente 20 %, no se observan diferencias significativas entre las selectividades a compuestos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 en todo el rango de Z evaluado (0,3 – 61,2 % P). Obteniéndose una distribución a productos C_nO de aproximadamente 0,85 y completando el resto los hidrocarburos (C_nH).

El hecho de que se obtengan valores independientes del contenido de Cu y teniendo en cuenta que los ensayos se realizaron en una atmósfera deficiente en H₂ (atmósfera de N₂), parece sugerir un efecto de reactivo limitante y no de variación de Z. Sin embargo, cuando se evaluó en el Capítulo VI la muestra de 8.0CuMgAl en ambas atmósferas de reacción (N₂ e H₂) y para diferentes tiempos de contacto, se observó que para conversiones de C6O menores a 50 % no había diferencias significativas en los rendimientos a compuestos C_nO y C_nH en ambas atmósferas. En cambio, para conversiones de C6O cercanas al 100 % la relación de hidrocarburos/oxigenados para los productos C9-C24 en atmósfera de H₂, es 4 veces superior a la obtenida en atmósfera de N₂. En consecuencia, se puede afirmar que a bajas conversiones de C6O el contenido de cobre de las muestras ZCuMgAl, no muestra un efecto significativo sobre la distribución de productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24.

Para todo el rango de Z la relación atómica entre el contenido de átomos de oxígeno y de carbono (O/C) de los productos C9-C24, mostró una importante disminución de alrededor del 60 %, Tabla VII.5, respecto al reactivo C6OL (O/C = 0,167), de forma similar a los resultados obtenidos en el Capítulos V para los catalizadores ZCuM_I(M_{II}). Sin embargo, es importante destacar que cuando el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL a combustibles líquidos se realiza en atmósfera de N₂ y bajas conversiones (X_{C6O} ~ 20 %), la relación atómica



Esquema VII.1: Secuencia de reacciones involucradas en la conversión de C6OL sobre la serie de catalizadores bifuncionales metal-básico ZCuMgAl. Mg-O: par ácido-base; CnOL: Alcoholes; CnK: Cetonas; CnDK: Dicetonas; CnUK: Cetonas insaturadas; CnH: Hidrocarburos.

Tabla VII.6: Selectividades a productos oxigenados e hidrocarburos de C3-C24 obtenidas a t=0 durante la conversión de C6OL sobre los catalizadores ZCuMgAl.

Catalizador ZCuMgAl	Selectividades (%)													
	C3 ^a	C6H	C9H	C9O	C12H	C12O	C15H	C15O	C18H	C18O	C21H	C21O	C24H	C24O
0.3CuMgAl	0,13	19,97	0,80	1,80	10,30	63,56	0,27	0,58	1,02	1,47	0,01	0,11	0,00	0,00
0.6CuMgAl	0,54	11,67	1,26	2,31	10,16	69,26	0,35	0,53	1,26	1,72	0,22	0,29	0,14	0,30
1.2CuMgAl	1,23	3,72	5,49	8,33	4,84	66,08	0,55	2,34	1,67	2,59	0,92	1,49	0,12	0,64
1.8CuMgAl	1,65	13,95	5,02	10,43	3,31	52,14	1,86	3,70	1,82	2,94	1,17	1,29	0,17	0,55
4.1CuMgAl	4,13	8,41	7,03	15,79	1,83	37,06	2,55	11,40	2,35	5,50	1,17	1,71	0,28	0,79
8.0CuMgAl	3,33	1,70	3,89	15,17	1,20	34,08	1,77	24,38	2,32	7,36	1,04	2,05	0,26	1,44
15.1CuMgAl	4,47	2,40	4,18	15,38	1,58	31,97	2,22	23,41	2,44	7,46	0,72	2,23	0,27	1,29
32.7CuMgAl	4,56	4,77	6,64	15,75	2,01	31,01	2,47	19,63	2,33	7,59	0,31	2,14	0,24	0,55
61.2CuMgAl	7,17	0,64	5,52	25,22	1,67	26,10	1,20	19,39	3,28	7,86	0,45	1,03	0,08	0,40

^asuma de C3O y C3H

O/C de la mezcla de productos obtenidos es similar en todos los catalizadores e independiente de carga de cobre.

Finalmente, es de esperar que la carga de cobre de las muestras ZCuMgAl tenga un efecto marcado sobre la distribución de productos C_nH y C_nO, y en la relación atómica O/C, cuando las conversiones a C₆O sean elevadas y además las etapas finales de hidrogenación se encuentren desfavorecidas por la baja presión parcial de H₂ en la atmósfera de reacción.

VII.6. Efecto del contenido de cobre y del tiempo de contacto sobre el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL

En el Capítulo VI se presentaron los resultados del efecto de variar el tiempo de contacto y la atmósfera de reacción (N₂ o H₂) sobre la conversión de C₆O para la muestra 8.0CuMgAl, con el fin de determinar los caminos de reacción involucrados en la conversión de C₆OL hacia productos con propiedades aptas para ser utilizados como combustibles líquidos. En las secciones siguientes, se realizará un análisis comparativo entre los resultados obtenidos al variar el tiempo de contacto en atmósfera de N₂ para 8.0CuMgAl, siendo esta representativa del rango de carga de cobre $4,1 \leq Z \leq 61,2$ % P, y la muestra 0.6CuMgAl, como representativa del rango $0,3 \leq Z \leq 1,8$ % P. En los rangos de Z seleccionados, cuando se evaluaron los resultados obtenidos para una $X_{C_6O} \sim 20$ % se observaron diferencias importantes en la actividad catalítica y en la distribución de productos obtenida. De acuerdo a lo discutido previamente (ítem VII.5.1), ambos catalizadores de la serie ZCuMgAl (Z: 0,6 y 8,0 %

P) poseen propiedades básica ($n_b > 400 \mu\text{mol/g}$) y metálicas ($Z \leq 8,0 \% P$), que posicionan a estos catalizadores en el rango de Z y n_b de la serie ZCuMgAl para la cual la etapa limitante de la velocidad del proceso catalítico bifuncional estaría controlada por los sitios metálicos. Es conocido que las especies superficiales de Cu^0 están involucradas en las etapas de deshidrogenación/hidrogenación y además pueden contribuir en las etapas de deshidratación al activar el enlace C-O del alcohol. Se buscará determinar si en ambos catalizadores la etapa limitante controlada por los sitios metálicos, es la misma.

VII.6.1. Resultados de conversión de C6O y rendimiento total a C9-C24 obtenidos sobre las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl

Los resultados obtenidos en las experiencias donde se evaluó el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de C6O, para las muestras ZCuMgAl con cargas de cobre 0,6 y 8,0 % P, se muestran en la Figura VII.12. En la misma se presenta la conversión de C6O en función del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0), para los catalizadores estudiados. Para 0.6CuMgAl, no se logró conversión total de C6O, alcanzándose una $X_{\text{C6O}} \sim 66 \%$ que permaneció constante para valores mayores de $W/F_{\text{C6OL}}^0 \sim 100 \text{ h g/mol}$. Resultados similares se habían conseguido para la muestra 8.0CuMgAl, pero en este caso la mayor conversión obtenida fue 92,4 % para $W/F_{\text{C6OL}}^0 = 500 \text{ h g/mol}$.

Por medio de las pendientes de las curvas presentadas en la Figura VII.12, se determinaron las velocidades iniciales de reacción (r_{C6O}^0 , mmol/h g) para $W/F_{\text{C6OL}}^0 \rightarrow 0$. Claramente, la velocidad de reacción inicial fue mayor para 0.6CuMgAl. La

velocidad de reacción para 0.6CuMgAl (47,7 mmol/h g) fue aproximadamente 5 veces superior a la obtenida para 8.0CuMgAl (9,6 mmol/h g). Este aumento en la r_{C6O}^0 , debe comprenderse a partir de la definición de la conversión realizada en el Capítulo IV, la cual corresponde al *pool* reactivo C6O (C6OL + C6K). De este modo, la velocidad inicial de conversión de C6O puede igualarse a la suma de las velocidades iniciales de formación de C6H (r_{C6H}^0) obtenido por deshidratación de C6OL, la velocidad inicial de formación de compuestos de C3 (r_{C3}^0) por reacciones de escisión de los enlaces C-C y la velocidad inicial de formación de productos C9-C24 (r_{C9-C24}^0) por reacciones formadoras de enlaces C-C. Mientras que, la etapa inicial de deshidrogenación de C6OL a C6K estará comprendida dentro las etapas de formación de compuestos C9-C24 afectando directamente la r_{C9-C24}^0 .

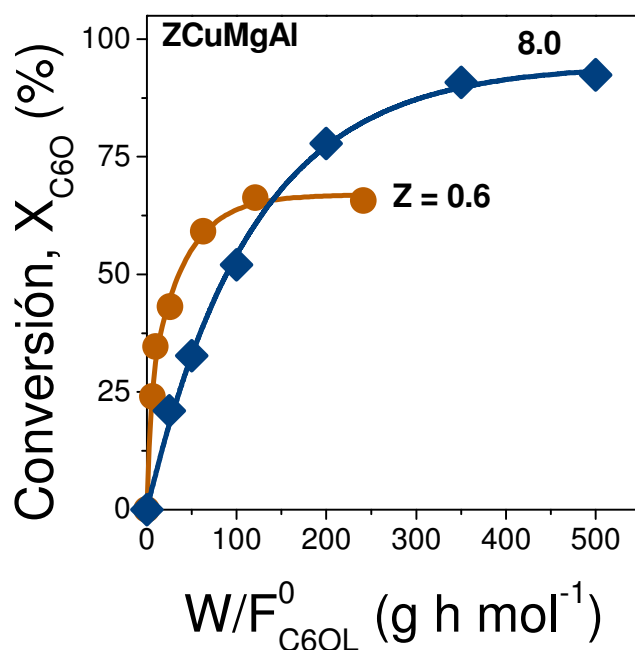


Figura VII.12: Variación de la conversión de C6O con el tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) para los catalizadores 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl. [T = 573 K, P = 101,3 kPa, \bar{P}_{C6OL} = 4,1 kPa, atmósfera de N₂].

Para la muestra 0.6CuMgAl se observó que la velocidad inicial de formación de C6H por deshidratación del reactivo (C6OL) es más de 20 veces mayor que la r_{C6H}^0 obtenida para la muestra 8.0CuMgAl (Tabla VII.7). Como fue explicado en secciones previas, la reacción de deshidratación se encuentra favorecida sobre 0.6CuMgAl por la mayor presencia de sitios $Mg^{2+}O^{2-}$ y $Al^{3+}O^2$ y por las partículas de Cu^0 de menor tamaño. La r_{C9-C24}^0 de la muestra 0.6CuMgAl también es bastante mayor que la de 8.0CuMgAl (4 veces). Este resultado puede atribuirse a alto número de sitios básicos y a la mayor fuerza básica relativa de estos sitios en la muestra 0.6CuMgAl, como se puede ver en los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de los perfiles de TPD-CO₂ (Tabla VII.3).

Tabla VII.7: Actividad catalítica de catalizadores ZCuMgAl.

Catalizador	Resultados catalíticos				
	r_{C6O}^0 ^a (mmol/hg)	r_{C9-C24}^0 ^b (mmol/hg)	r_{C3}^0 ^b (mmol/hg)	r_{C6H}^0 ^b (mmol/hg)	$X_{C6O}^{máx}$ ^c (%)
8.0CuMgAl	9,6	9,0	0,2	0,4	92,4
0.6CuMgAl	47,7	38,7	0,4	8,6	66,3

^aVelocidad inicial de reacción; ^bvelocidad inicial de formación de producto C_n;
^cConversión máxima de C6O conseguida en atmósfera de N₂.

Conjuntamente, se observó que en todas las experiencias con catalizadores con $Z \leq 1,2$ % P y a bajos tiempos de contacto ($W/F_{C6OL}^0 < 100$ h g/mol, para 0.6CuMgAl) no se lograba la transformación total de 2-hexanol a 2-hexanona en la etapa inicial de deshidrogenación promovida por sitios Cu^0 . Esto contribuye a una menor disponibilidad de C6K para las siguientes etapas formadoras de cadena

(condensación aldólica), afectando la distribución de productos obtenidos, como se discutirá más adelante.

La incompleta transformación por deshidrogenación de C6OL en C6K, para $Z \leq 1,2$ % P, genera una mayor disponibilidad del alcohol C6OL para ser convertido a través de la etapa inicial no deseada de deshidratación. De este modo, se produce un incremento de la velocidad de formación de los productos del bloque C6H mediante este tipo de reacciones. Resultados similares se observaron cuando se evaluó el efecto del contenido del cobre en la conversión de 2-propanol (IPA) sobre óxidos mixtos ZCuMgAl [2]. Allí se mostró que la transformación del alcohol era incompleta para cargas de cobre de entre 0,27 a 1,82 % P, aumentando la conversión de IPA linealmente con Z en ese rango de cargas, para luego mantenerse constante a mayores contenidos de cobre. El incremento lineal de la conversión de IPA con el contenido de cobre fue atribuido por los autores a que el cobre está muy diluido e inmerso en el interior de la matriz de los óxidos mixtos, lo cual hace que la etapa de deshidrogenación de IPA a 2-propanona (DMK) se encuentre desfavorecida.

Por otro lado, la disminución de Z y el aumento del n_b no parecen tener un efecto significativo sobre la formación de compuestos de C3. Esto era de esperar, porque una de las propiedades del cobre por las cuales se seleccionó como parte en las formulaciones catalíticas es que tiene la habilidad de remover átomos de hidrógeno de moléculas de alcoholes sin romper significativamente los enlaces C-C y C-O del alcohol, como en cambio lo hacen metales como Pd y Pt [1,2,4,11,19].

En la Figura VII.13 se presentan los rendimientos totales a productos C9-C24 (sin discriminar entre oxigenados e hidrocarburos) en función del tiempo de contacto, para los catalizadores bifuncionales 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl. Para ambas cargas de cobre (0,6 y 8,0 % P) los mayores rendimientos se obtuvieron para productos de

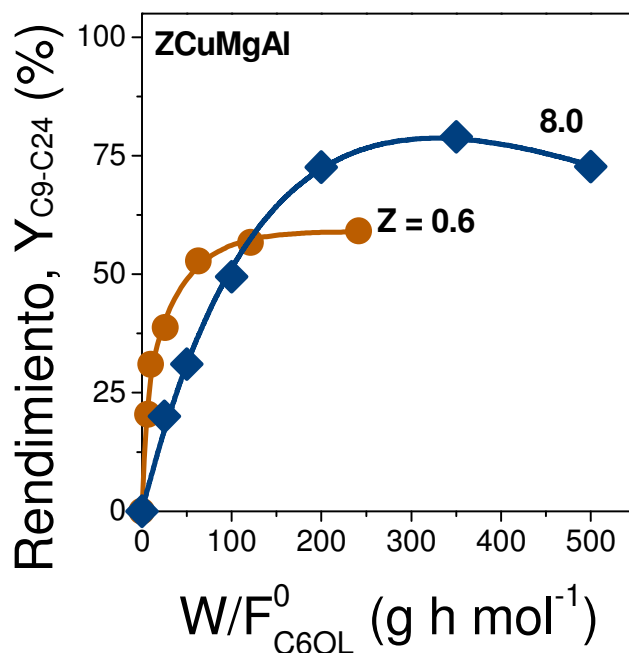


Figura VII.13: Efecto del contenido de cobre y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre el rendimiento total a productos de condensación C9-C24. [Catalizadores: 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl, T = 573 K, P = 101,3 kPa, \bar{P}_{C6OL} = 4,1 kPa, atmósfera de N₂].

reacciones formadoras de enlace C-C (C9-C24). El mayor rendimiento a C9-C24 sobre el catalizador 0.6CuMgAl fue de 59 %. Mientras que, para 8.0CuMgAl fue de 79 %.

En las experiencias catalíticas presentadas en los Capítulos V y VI, se demostró que la etapa limitante de la velocidad del proceso bifuncional sobre el catalizador 8.0CuMgAl es alguna de las reacciones de hidrogenación promovidas por especies Cu⁰. Entonces, cuando el proceso catalítico bifuncional se lleva a cabo en atmósfera inerte (N₂), deficiente en H₂, las etapas de hidrogenación (posteriores a las reacciones de formación de enlace C-C por condensación aldólica) se ven desfavorecidas y en consecuencia se observa un aplanamiento en la curva de la conversión de C6O para los mayores W/F_{C6OL}^0 , sin lograrse la conversión total del

pool de reactivos C6O. Esto es aún más marcado para la muestra 0.6CuMgAl, dado que la conversión final de C6O fue muy inferior. Si bien, la muestra 0.6CuMgAl posee un número de sitios básicos superior (532 $\mu\text{mol/g}$) al presente en 8.0CuMgAl (457 $\mu\text{mol/g}$), este aumento en las características básicas sólo se ve reflejado en un aumento en la velocidad inicial de conversión de C6O (a $W/F_{\text{C6OL}}^0 \rightarrow 0$), no pudiéndose lograr conversión total de C6O o altos rendimiento a productos de condensación (C9-C24), debido a encontrarse las etapas de hidrogenación limitadas (por reactivo limitante, H_2) para altos tiempos de contacto.

Para confirmar que la formación de compuestos C9-C24 sobre 0.6CuMgAl a $W/F_{\text{C6OL}}^0 > 100 \text{ h g/mol}$, se encuentra limitada por la baja disponibilidad de H_2 , se procedió a ensayar este catalizador en atmósfera de H_2 en condiciones idénticas a un ensayo en N_2 . En la Tabla VII.8, se presentan los resultados catalíticos obtenidos en estas experiencias. Claramente, la actividad catalítica fue mayor en atmósfera de H_2 , mostrando que es posible alcanzar conversiones de C6O cercanas a la total ($X_{\text{C6O}} = 94,71 \%$). En contraste, en atmósfera N_2 la conversión de C6O fue muy inferior, $X_{\text{C6O}} = 66,32 \%$. Por otro lado, en atmósfera de H_2 se aprecia un aumento en la

Tabla VII.8: Actividad catalítica del catalizador 0.6CuMgAl en diferentes atmósferas de reacción (N_2 o H_2).

Catalizador	Atmósfera de reacción	Resultados catalíticos				
		X_{C6O} (%)	$S_{\text{C9-C24}}$ (%)	S_{C6H} (%)	S_{C3} (%)	$S_{\text{CnH}}/S_{\text{CnO}}^a$ C9-C24
0.6CuMgAl	N_2	66,32	85,53	14,08	0,39	0,41
	H_2	94,71	92,54	6,87	0,55	1,29

^aRelación de selectividades a hidrocarburos/oxigenados para el bloque C9-C24. [$T = 573 \text{ K}$, $W/F_{\text{C6OL}}^0 = 120 \text{ h g/mol}$, $P_T = 101,3 \text{ kPa}$, $P_{\text{C6OL}}^0 = 4,1 \text{ kPa}$, $F_{\text{N}_2(\text{H}_2)}^0 = 16 \text{ ml/min}$]

selectividad hacia compuestos C9-C24 y una disminución en la selectividad a productos indeseables como C6H, respecto a los valores obtenidos en atmósfera inerte. Finalmente, se presenta la relación de selectividades a hidrocarburos/oxigenados ($S_{C_{nH}}/S_{C_{nO}}$) calculada para los compuestos C9-C24, que en atmósfera de H_2 ($S_{C_{nH}}/S_{C_{nO}} = 1,29$) fue tres veces superior a la obtenida en N_2 ($S_{C_{nH}}/S_{C_{nO}} = 0,41$). Estos resultados son similares a los presentados por la muestra 8.0CuMgAl cuando se evaluó el efecto de la atmósfera de reacción (Capítulo VI) y confirman que la formación de compuestos C9-C24 se encuentra limitada por la baja disponibilidad de H_2 cuando el proceso catalítico se desarrolla sobre 0.6CuMgAl y con valores de W/F_{C6OL}^0 superiores a 100 h g/mol.

VII.6.2. Distribución de los productos de C9-C24 para las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl

A continuación se presenta la distribución de los productos de C9-C24 obtenidos sobre los catalizadores bifuncionales metal-base 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl. En la Figura VII.14, se presentan los rendimientos a estos productos en función del tiempo de contacto, agrupados como C9-C21 (C_{impar}) y C12-C24 (C_{par}). Además, los rendimientos se agruparon por número de átomos de carbono, sin diferenciar entre oxigenados e hidrocarburos.

Cualitativamente, para los máximos rendimientos a C9-C24 (59 % y 79 %, para las muestras 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl, respectivamente), se obtuvo una distribución de productos similar. Sin embargo, los rendimientos a los grupos C_{impar} y C_{par} presentaron importantes diferencias. En los ensayos catalíticos realizados con 0.6CuMgAl, el mayor rendimiento se obtuvo para C12; mientras que, sobre

8.0CuMgAl se obtuvieron rendimientos similares de C9 y C12. Además de los productos mayoritarios, C9 y C12, se cuantificaron compuestos oxigenados e hidrocarburos de C15 y C18, y en menor medida de C21 y C24. En función a los caminos de reacción determinados en el Capítulo VI y presentados en el Esquema VII.1, se aprecia en la Figura VII.14 que el producto principal C12, presenta una curva con pendiente distinta de cero para bajos tiempos de contactos ($W/F_{C6OL}^0 \rightarrow 0$), característica de un producto primario formado a partir de C6K a través de la primera

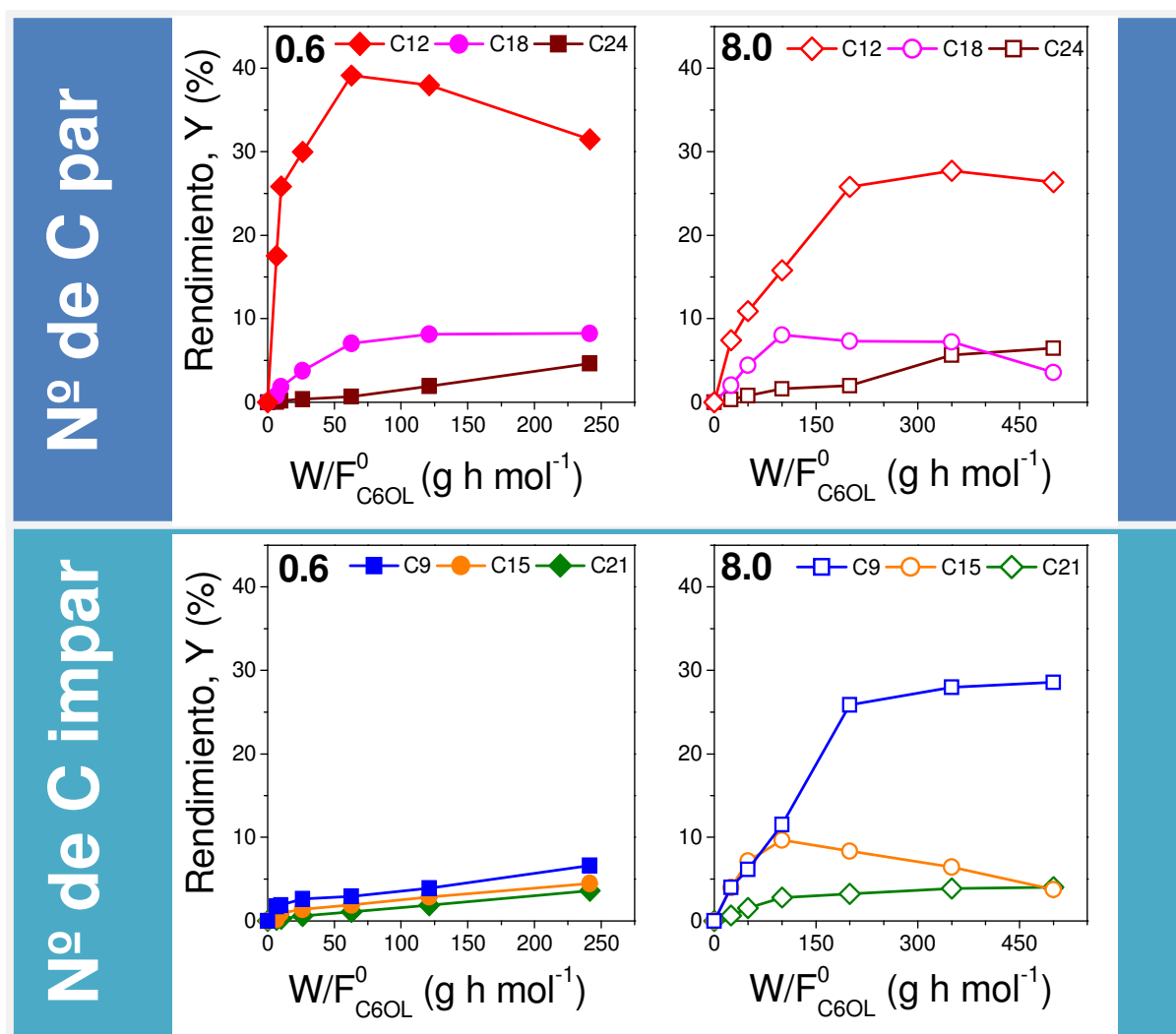


Figura VII.14: Efecto del contenido de cobre (Z). Rendimiento a productos C_n ($n = 9, 12, 15, 18, 21$ y 24) en función de la conversión de C6O. [Catalizadores: 0.6 CuMgAl y 8.0CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C6OL} = 4,1$ kPa, atmósfera de N_2].

etapa de condensación aldólica (Esquema VII.1: bloque C12K). La curva de rendimiento a C12 tiende a un máximo debido a la formación consecutiva de otros productos tales como C18-C24 y la serie de compuestos C_{impar} (C9, C15 y C21). Las pendientes iniciales de las curvas de rendimiento de estos compuestos son menores que la presentada por la curva de C12, lo que confirma que todos son productos secundarios formados por etapas de acoplamiento C-C adicionales.

En la muestra con $Z = 0,6 \% P$, el máximo presentado por la curva de rendimiento a C12, debido a la formación consecutiva de los productos de C_{par} y C_{impar} , se obtiene para un menor tiempo de contacto ($W/F_{\text{C6OL}}^0 \sim 60 \text{ h g/mol}$) en contraste con la muestra de mayor Z , donde la curva de rendimiento a C12 presentó una región de rendimiento máximo más amplia y a mayores W/F_{C6OL}^0 . No obstante, los rendimientos alcanzados para los productos C18 y C24 fueron similares en ambas muestras. Se observó además un rendimiento a C_{impar} 4 veces menor sobre la muestra 0.6CuMgAl. Este bajo rendimiento a productos secundarios, obtenidos luego de la formación del primer enlace C-C ($2 \text{ C6K} \rightarrow \text{C12K}$), sugiere que una o más etapas de reacción se encuentran limitadas en los diferentes caminos de reacción planteados en el Esquema VII.1.

En el Capítulo VI, se concluyó que para altas conversiones de C6O sobre 8.0CuMgAl, en atmósfera de N_2 , el único hidrógeno disponible sobre la superficie del catalizador está constituido por fragmentos de hidrógeno provenientes de la deshidrogenación inicial de C6OL a C6K. Esta deficiencia de hidrógeno favorece el rendimiento a productos C9-C21 por verse limitada la hidrogenación competitiva de C12UK^{a} , permitiendo así la migración del enlace $\text{C}=\text{C}$ que lleva a C12UK^{b} , punto de inicio del camino por el cual se obtienen los productos de C_{impar} .

Cuando se evalúan los resultados obtenidos sobre la muestra 0.6CuMgAl, se observa que a bajos tiempos de contacto (para los cuales la conversión del *pool* de C6O es baja y el 2-hexanol no es transformado completamente en 2-hexanona) la relación entre los rendimientos a C_{impar} y C_{par} ($Y_{\text{Cimpar}}/Y_{\text{Cpar}}$), es constante y de $\sim 0,15$; un valor muy inferior si se lo compara con el valor obtenido para la muestra 8.0CuMgAl a tiempos de contacto similares (Figura VII.15). Esta importante diferencia en los rendimientos a C_{impar} y C_{par} , puede ser atribuida a las limitaciones para que se produzcan las reacciones de acoplamiento C-C por las cuales se obtienen los productos secundarios luego de la formación de C12, debido a la baja disponibilidad de C6K, como se explicó previamente. De este modo, la limitación en el proceso bifuncional a bajos tiempos de contacto y para la muestra 0.6CuMgAl, se debe

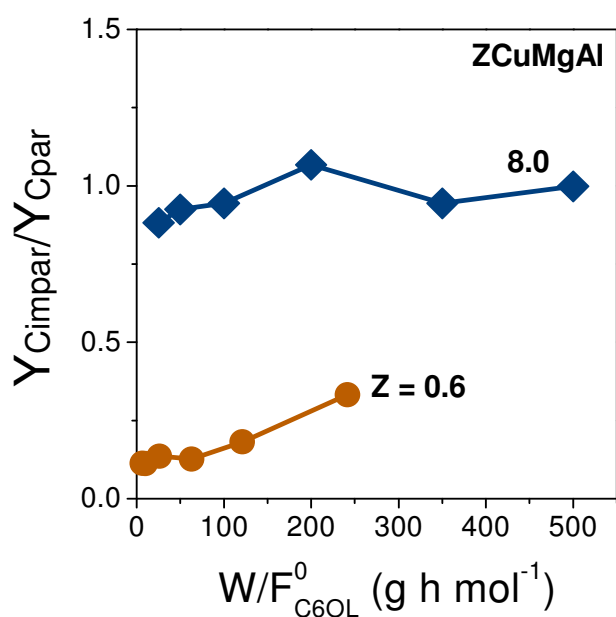


Figura VII.15: Efecto de la carga de cobre (Z) y del tiempo de contacto (W/F_{C6OL}^0) sobre la relación entre los rendimientos a C_{impar} y C_{par} ($Y_{\text{Cimpar}}/Y_{\text{Cpar}}$). [Catalizadores: 0.6CuMgAl y 8.0CuMgAl, $T = 573$ K, $P = 101.3$ kPa, $\bar{P}_{\text{C6OL}} = 4.1$ kPa, atmósfera de N_2].

claramente al bajo número de sitios metálicos (Cu^0), los cuales no son suficientes para deshidrogenar completamente el C6OL a C6K. Como esta es la primera etapa del camino por el cual se obtienen los productos de condensación C9-C24, se produce así un efecto de reactivo limitante que afecta las etapas posteriores de formación de enlace C-C.

Por otro lado, cuando la muestra 0.6CuMgAl se ensayó a altos tiempos de contacto ($W/F_{\text{C6OL}}^0 > 100 \text{ h g/mol}$), para los cuales el C6OL ha sido completamente deshidrogenado a C6K y el rendimiento a C6H es bajo, se aprecia que la relación $Y_{\text{Cimpar}}/Y_{\text{Cpar}}$ aumenta rápidamente alcanzando un valor de 0,33. Este aumento en la relación de rendimientos es producto de dos factores: i) la mayor disponibilidad de C6K, que promueve un aumento en los rendimientos a productos secundarios; ii) la limitación (por una baja disponibilidad de H_2) de la hidrogenación de C12UK^a; la migración del enlace C=C de C12UK^a que lleva a C12UK^b se encuentra así favorecida, permitiendo el aumento de los productos secundarios de número de carbono impar (C9-C21), de igual forma a lo explicado en el Capítulo VI para la muestra 8.0CuMgAl.

VII.7. Resumen y conclusiones

En este capítulo se evaluó el efecto del contenido de cobre en conjunto con otras variables experimentales tales como la atmósfera de reacción (N_2 e H_2), el tiempo de contacto y las propiedades ácido-básicas de los óxidos mixtos Cu-Mg-Al, sobre la conversión de 2-hexanol en productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24.

Se prepararon por coprecipitación una serie de óxidos mixtos ZCuMgAl con diferentes cargas de cobre (Z). La carga de cobre se varió en un amplio rango comprendido entre 0,3 y 61,2 % P. La serie de catalizadores se caracterizó por numerosas técnicas y se ensayó catalíticamente. El objetivo fue continuar con la investigaciones iniciadas en los Capítulos V y VI, evaluando la influencia de los sitios metálicos (Cu^0) en conjunto con las propiedades ácido-básicas de la matriz de los óxidos mixtos Cu-Mg-Al (aportadas por los cationes Mg^{2+} y/o Al^{3+}), sobre el proceso catalítico bifuncional de valorización de C6OL a combustibles líquidos.

Se observó para la serie de catalizadores ZCuMgAl que existe una correlación entre el contenido de cobre y las propiedades básicas de la matriz del óxido mixto, de modo que el número de sitios básicos (n_b), disminuye linealmente conforme aumenta el contenido metálico. Al igual que también lo hace la fuerza básica relativa de estos sitios básicos. Por otro lado, se pudo verificar que al aumentar la carga de Cu entre 4,1 y 61,2 % P, la dispersión metálica disminuye con el consecuente aumento del tamaño de cristal de Cu^0 .

Se determinó que la etapa limitante de la velocidad del proceso catalítico bifuncional de conversión de C6OL que conduce a productos C9-C24, en los catalizadores ZCuMgAl con $Z > 8,0$ % P, involucra la participación de sitios básicos (etapas de condensación aldólica). Mientras que para $4,1 \leq Z \leq 8,0$ % P, los sitios básicos no participan en la etapa controlante, encontrándose el proceso catalítico limitado por las etapas de hidrogenación promovidas por los sitios metálicos. Estos resultados confirman las conclusiones obtenidas en el Capítulo V respecto al rol que cumplen los sitios básicos y metálicos en este proceso catalítico bifuncional.

Los ensayos catalíticos realizados sobre la serie ZCuMgAl, para una $X_{\text{C6O}} \sim 20$ %, mostraron que en todo el rango de Z (0,3 - 61,2 % P), predominan con altas

selectividades ($\sim 80 - 95 \%$), los productos de reacciones formadoras de enlace C-C (C9-C24). Se observa un crecimiento de la selectividad al grupo de compuestos C9-C24 a medida que aumenta Z y luego permanece constante para altas cargas de cobre, donde el proceso catalítico bifuncional estaría controlado por las etapas de condensación aldólica. Para $Z \leq 4,1 \%$ P, los productos obtenidos con mayor selectividad son los de C12 (40-80 %) y en menor medida los compuestos del bloque C6H, formados por deshidratación inicial de C6OL. Por otro lado, para $Z > 4,1 \%$ P, se obtuvieron selectividades similares de C9 y C12. Además de los productos mayoritarios, C9 y C12, se cuantificaron compuestos oxigenados e hidrocarburos de C15 y C18, y en menor medida de C21 y C24.

Para bajas conversiones de C6O el contenido de cobre de las muestras ZCuMgAl, no mostró un efecto significativo sobre la distribución de productos oxigenados e hidrocarburos de C9-C24 y no afectó la relación atómica O/C del bloque de productos C9-C24, que permaneció constante.

Por otro lado, se realizó un análisis comparativo entre las muestras ZCuMgAl con Z: 0,6 y 8,0 % P. En estas muestras además de evaluar el efecto de Z, se estudió el efecto del tiempo de contacto y de la atmósfera de reacción. En atmósfera de N_2 , la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador para 0.6CuMgAl fue aproximadamente 5 veces superior a la obtenida para 8.0CuMgAl. Sin embargo, para ambas muestras no se logra conversión total de C6O aún a altos tiempos de contacto, siendo menor la conversión final alcanzada por la muestra 0.6CuMgAl. Entonces, cuando el proceso catalítico bifuncional se lleva a cabo en atmósfera inerte (N_2), deficiente en H_2 , las etapas de hidrogenación (posteriores a las reacciones de formación de enlace C-C por condensación aldólica) se ven desfavorecidas y en consecuencia se observa un aplanamiento en la curva de conversión de C6O versus

W/F_{C6OL}^0 a altos valores de W/F_{C6OL}^0 , sin alcanzar la conversión total. Al ensayar una muestra de bajo contenido de cobre como la muestra 0.6CuMgAl en atmósfera de H_2 en condiciones idénticas a un ensayo en N_2 , se obtiene una conversión cercana al 100 %, mostrando así que efectivamente la no disponibilidad de H_2 limita el alcance de la reacción.

Finalmente, se observó que para $Z \leq 1,2 \% P$ y bajos tiempos de contacto no se logra la transformación total de 2-hexanol en 2-hexanona en la etapa inicial de deshidrogenación promovida por sitios Cu^0 . Esto contribuye a una menor disponibilidad de C6K que es el compuesto que da comienzo a la secuencia de etapas de acoplamiento C-C, las cuales se ven desfavorecidas, afectando la selectividad a productos secundarios tales como C9, C15, C18, C21 y C24.

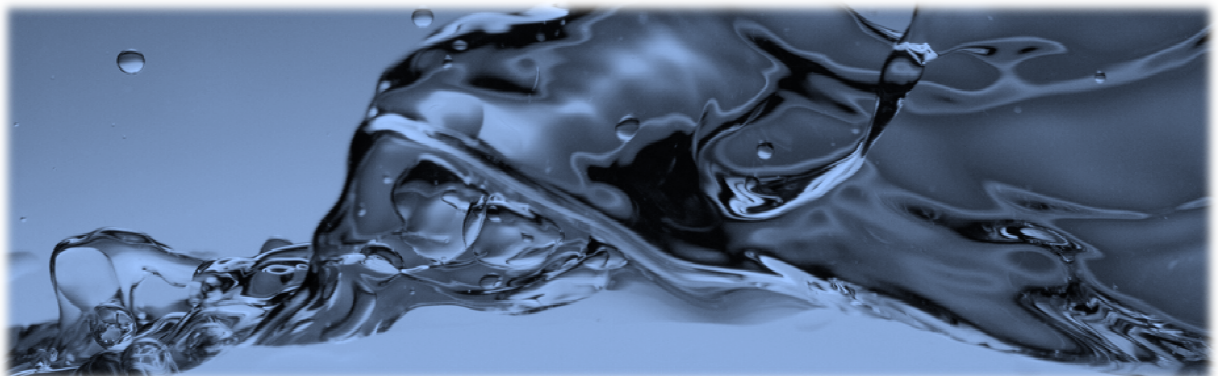
VII.8. Bibliografía

- [1] J.I. Di Cosimo, G. Torres, C.R. Apesteguía, J. Catal., 208 (2002) 114.
- [2] G. Torres, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Appl. Catal., A: General, 317 (2007) 161.
- [3] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, J. Molec. Catal. A; Chemical, 222 (2004) 87.
- [4] P.A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren and J.I. Di Cosimo, Catal. Sci. Technol., 4 (2014) 3203.
- [5] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, J. Catal. 178 (1998) 499.

- [6] R.T. Figueiredo, H.M.C. Andrade, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 318 (2010) 15.
- [7] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *React. Solids*, 5 (1988) 219.
- [8] M. Xu, M.J.L. Gines, A-M. Hilmen, B.L. Stephens, E.J. Iglesia, *Catal.*, 171 (1997) 130.
- [9] S. Tanasoi, N. Tanchoux, A. Urda, D. Tichit, I. Sandulescu, F. Fajula and I.-C. Marcu, *Appl. Catal. A*, 363 (2009) 135.
- [10] P.A. Torresi, Valorización de polioles mediante reacciones de deshidrogenación y deshidratación, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2013).
- [11] P.A. Torresi, V.K. Díez, P.J. Luggren, J.I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A*, 458 (2013) 119.
- [12] S. Gusi, F. Trifiró, A. Vaccari, *React. Solids*, 2 (1986) 59.
- [13] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk>
- [14] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *React. Solids*, 5 (1988) 219.
- [15] E.D. Guerreiro, O.F. Gorriz, J.B. Rivarola, L.A. Arrúa, *Appl. Catal. A*, 165 (1997) 259.
- [16] J.C. Kevlin, M.G. White, *J. Catal.* 130 (1991) 447
- [17] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.J.L. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.*, 190 (2000) 261.
- [18] C.A. Ferretti, Valorización catalítica de glicerol: Síntesis de monoglicéridos, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2010).
- [19] V.K. Díez, P.A. Torresi, P.J. Luggren, C.A. Ferretti, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today*, 213 (2013) 18.

CAPÍTULO VIII

Conclusiones finales y
tareas futuras




CAPÍTULO VIII: Conclusiones finales y tareas futuras

VIII.1. Conclusiones	3
VIII.2. Tareas futuras.....	12

VIII.1. Conclusiones

En los últimos años, la producción de compuestos de alto valor agregado aprovechando recursos de la biomasa o de su procesamiento, abundantes en Argentina, ha tomado notable interés. En particular, la conversión de los mismos en combustibles “verdes” de segunda generación (es decir, que no compitan con la producción de alimentos) y con adecuadas propiedades físicas y de combustión, es un desafío. En este sentido, se han planteado diferentes estrategias para convertir carbohidratos derivados de biomasa (azúcares) en combustibles líquidos usando el concepto de biorefinería. Algunos de estos tratamientos convierten los azúcares generando una mezcla hidrofóbica de compuestos oxigenados monofuncionales (aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, etc.) de 4 a 6 átomos de carbono. Algunos de estos compuestos, denominados “moléculas plataforma”, pueden transformarse a posteriori mediante acoplamiento C-C e hidrodeoxigenación, en compuestos de C9-C18+ para ser usados como combustibles para el transporte. Es decir, deben ser principalmente alcanos ligeramente ramificados o compuestos oxigenados de bajo tenor de oxígeno.

Tomando como punto de partida la posible aplicación de estas estrategias de conversión de biomasa, se plantearon en capítulos previos diferentes objetivos para esta Tesis. A continuación se detallan los logros más importantes alcanzados en la misma:

 **Los resultados de esta Tesis muestran que es factible obtener combustibles líquidos de segunda generación destinados al sector del transporte a partir de la conversión de derivados de biomasa lignocelulósica.**

A partir del estudio bibliográfico realizado se seleccionó como modelo de molécula plataforma derivada de azúcares, al 2-hexanol (C6OL). El compuesto elegido (C6OL) permite llevar a cabo el proceso catalítico en atmósfera inerte (N₂), aprovechando sus propiedades como donante de hidrógeno y plantear la reacción a presión atmosférica porque ésta ocurre con aumento del número de moles. Estas ventajas respecto de otras moléculas como 2-hexanona y 2-butanona, estudiadas previamente en la bibliografía, que requieren trabajar a presiones superiores a la atmosférica debido a limitaciones termodinámicas y en un ambiente de reacción rico en H₂ para obtener por condensación aldólica el producto saturado, constituyen una mejora tecnológica sustancial, en cuanto a operación y economía del proceso.

El proceso catalítico de valorización de 2-hexanol a combustibles líquidos de C₉-C₁₈+, involucra una secuencia de reacciones de deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación. Estas reacciones secuenciales pueden llevarse a cabo exitosamente mediante un proceso catalítico continuo, a temperatura moderada, presión atmosférica y sin el uso de solventes, sobre diferentes catalizadores bifuncionales conteniendo diferente carga metálica y propiedades ácido-básicas. Los productos principales obtenidos son cetonas, alcoholes e hidrocarburos de entre 9 y 24 átomos de carbonos (C₉-C₂₄), poco ramificados y aptos para ser utilizados como combustibles líquidos del tipo “jet fuel”. Los mejores resultados

obtenidos corresponden a valores de conversión del pool C6OL-C6K del 100 % y de selectividad a productos C9-C24 del 91 % sobre catalizadores bifuncionales metal-básico Cu-Mg-Al. Estos resultados superan tanto en actividad como en selectividad a productos C9-C24 a los reportados previamente en bibliografía para la conversión de otras moléculas plataforma como 2-hexanona sobre catalizadores de Pd/CeZrO_x, con la ventaja adicional de que en esta Tesis se utilizan catalizadores con metal no noble (cobre) y que el proceso catalítico puede llevarse a cabo a presión atmosférica y sin necesariamente alimentar hidrógeno.

Se logró establecer el rol desempeñado por los sitios metálicos y ácidos-básicos en el proceso catalítico de conversión de C6OL.

Para elucidar estos aspectos, se prepararon, caracterizaron y ensayaron diferentes catalizadores tales como:

- óxidos simples (MgO, CeO₂, Al₂O₃) y el óxido mixto (MgO-CeO₂) para individualizar el rol desempeñado por los sitios ácidos y básicos;
- óxidos mixtos binarios (Cu-Mg, Cu-Ce, Cu-Al) y ternarios (Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Ce) que contienen entre 6-10 % P de cobre. En particular, los catalizadores Cu-Mg y Cu-Al fueron utilizados para representar típicamente el comportamiento de catalizadores bifuncionales metal-base y metal-ácido, respectivamente.

Los catalizadores que contienen Cu presentaron mayor actividad catalítica, en la conversión de 2-hexanol, que los óxidos sin cobre. Esta mayor actividad se atribuyó a la capacidad de las especies superficiales de Cu^0 de promover la etapa inicial de la reacción, es decir, la deshidrogenación de C6OL, al activar el enlace O-H del alcohol. Las selectividades más altas hacia productos de condensación aldólica C9-C24, se obtuvieron en los catalizadores con mayor relación entre el número de sitios básicos y ácidos. Empleando catalizadores con cobre se alcanzaron selectividades a C9-C24 ~ 96 %, sobre óxidos mixtos de Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Ce y Cu-Mg. La presencia del catión de Lewis Mg^{2+} en todas las formulaciones catalíticas que presentan mayor selectividad a productos C9-C24, resalta la importancia del sitio activo por $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ (con propiedades básicas moderadas) en las etapas formadoras de enlace C-C.

Se demostró la naturaleza bifuncional metal-básica del proceso catalítico de conversión de C6OL.

Los resultados obtenidos al ensayar el grupo de catalizadores detallados en el punto anterior permitieron demostrar que las partículas dispersas de Cu^0 de tamaño nanométrico promueven las etapas de deshidrogenación e hidrogenación. Por otro lado, los sitios ácido-básicos de basicidad moderada constituidos por pares Catión de Lewis – Anión oxígeno, participan en el acoplamiento C-C por condensación aldólica.

Una de las conclusiones más importantes es que:

- ✓ **La participación de uno u otro tipo de sitio activo (Cu^0 o ácido-básicos) en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción depende de la**

abundancia relativa de estos sitios en cada catalizador bifuncional en particular.

En los catalizadores poco básicos (Cu-Al, Cu-Ce, Cu-Mg-Ce), la etapa limitante de la velocidad del proceso mencionado está promovida por sitios básicos. Por lo tanto, en estos materiales dicha etapa es la formación de enlace C-C (condensación aldólica). Mientras que en los catalizadores con mayor número de sitios básicos (Cu-Mg-Al, Cu-Mg) el proceso está limitado por las etapas de hidrogenación promovidas por especies Cu^0 superficiales dispersas.

Se identificaron los caminos de reacción involucrados en el proceso bifuncional de valorización de 2-hexanol

Para llevar a cabo esta parte del trabajo, se analizó la distribución de productos obtenidos sobre el catalizador bifuncional metal-básico Cu-Mg-Al con 8,0 % P de Cu al variar la atmósfera de reacción (N_2 o H_2) y tiempo de contacto.

Se observó la formación de compuestos de número de átomo de carbono par, múltiplos de 6 (C12, C18 y C24), típica de las reacciones de condensación aldólica. Se postuló la secuencia de reacciones que explican la formación de estos compuestos. Sin embargo, esta secuencia de reacciones no explicaba la aparición de compuestos de número de átomo de carbono impar (C9, C15 y C21). Se concluyó que los mismos no eran compuestos generados por rupturas de enlace C-C de los compuestos pares y se postuló entonces un camino alternativo que explicara la formación de los mismos. Se analizó también la influencia de la atmósfera de

reacción (inerte o reductora) sobre la factibilidad de formación de compuestos impares.

- ✓ **Se determinó que el uso de atmósferas de reacción inerte o reductora (N_2 o H_2) afecta el peso molecular promedio del *pool* de productos y el contenido de compuestos oxigenados e hidrocarburos.**

La disponibilidad de hidrógeno superficial determina el camino de reacción y la formación selectiva de los productos. En atmósfera de H_2 el mayor rendimiento se obtuvo para C_{12} . En atmósfera de N_2 los productos más importantes fueron C_9 y C_{12} , con rendimientos similares. En atmósfera de N_2 , la formación de productos de número de átomo de carbono impar es más factible que en H_2 .

Además, los compuestos oxigenados (cetonas y alcoholes) son los productos dominantes en ambas atmósferas. Sin embargo, en atmósfera de H_2 la hidrogenación hacia hidrocarburos se produce mucho más rápido que en N_2 de manera que a conversiones altas, son los principales productos.

Se investigó también el efecto de estas variables sobre la actividad catalítica. La actividad catalítica del óxido Cu-Mg-Al fue mayor en atmósfera reductora (H_2), logrando conversión total de C_6O . Mientras que, en atmósfera inerte (N_2) la mayor conversión fue de 92,4 %. La velocidad de reacción inicial en atmósfera de H_2 fue 2,5 veces superior a la obtenida en atmósfera de N_2 . Estos resultados permiten confirmar que el hidrógeno participa en la expresión cinética global para este catalizador.


- ✓ **Se postularon las especies que producen un fenómeno de desactivación en los catalizadores bifuncionales.**

Se estudió el fenómeno de desactivación sobre la muestra Cu-Mg-Al con 8 % P, en ambas atmósferas de reacción (N_2 e H_2). Los resultados de velocidad de desactivación ($-d_0$) y los rendimientos a los distintos productos en función del tiempo de contacto permiten concluir que los compuestos oxigenados de elevado peso molecular que pueden adsorberse fuertemente sobre la superficie del catalizador y bloquear los sitios activos involucrados en la reacción, serían los responsables de producir una disminución en la actividad global del catalizador.

- ✚ **Se logró reducir el contenido de oxígeno en el *pool* de productos a los niveles presente en petróleo crudo y *shale oil*.**

En esta Tesis se planteó lograr biocombustibles capaces de sustituir a los combustibles actuales derivados de combustibles fósiles y para lograrlo era necesario cumplir con dos objetivos indispensables: obtener compuestos por reacciones formadoras de enlace C-C de mayor número de átomos de carbono y disminuir el contenido de oxígeno (relación atómica O/C). El primero de estos desafíos ya fue cumplido de acuerdo a lo descrito previamente. Con respecto al segundo objetivo los resultados presentados en esta Tesis muestran que el *pool* de productos de condensación C9-C24 muestra, en ambas atmósferas de reacción, un contenido de oxígeno (relación O/C) claramente inferior respecto a C6OL (0,167). Los mejores resultados se consiguen en atmósfera de H_2 (0,025), alcanzando valores

similares al contenido de oxígeno presente en petróleo crudo y *shale oil* (relaciones $O/C < 0,03$).

 **Se evaluó la influencia del contenido de Cu de los óxidos mixtos Cu-Mg-Al sobre el proceso catalítico bifuncional.**

Para ese fin, se prepararon por coprecipitación, caracterizaron y ensayaron en condiciones de isoconversión catalizadores bifuncionales Cu-Mg-Al con diferentes cargas de cobre de entre 0,3 y 61,2 % P. Además, se realizaron experiencias variando la atmósfera de reacción (N_2 e H_2) y el tiempo de contacto de forma complementaria a las investigaciones descritas previamente.

Se observó para la serie de catalizadores Cu-Mg-Al que existe una correlación entre el contenido de cobre y las propiedades básicas de la matriz del óxido mixto, de modo que el número de sitios básicos (n_b), disminuye linealmente conforme aumenta el contenido metálico. Por otro lado, se pudo verificar que al aumentar la carga de Cu entre 4,1 y 61,2 % P, la dispersión metálica disminuye con el consecuente aumento del tamaño de cristal de Cu^0 .

✓ **Se determinó la variación de la etapa limitante de la velocidad del proceso catalítico bifuncional de conversión de C6OL dependiendo de la carga de cobre**

En los catalizadores Cu-Mg-Al con cargas de cobre $> 8,0$ % P, la etapa limitante de la velocidad del proceso de conversión de C6OL involucra la participación

de sitios básicos (etapas de condensación aldólica). Mientras que para cargas de cobre de entre 4,1 y 8,0 % P, los sitios básicos no participarían en la etapa controlante, siendo ésta alguna de las etapas de hidrogenación promovidas por los sitios metálicos. Estos resultados confirmaron las conclusiones obtenidas sobre el rol que cumplen los sitios básicos y metálicos en este proceso catalítico bifuncional detallado al inicio de este capítulo.

- ✓ **Se logró obtener altas selectividades a compuestos C9-C24 en todo el rango de cargas de cobre.**

Los ensayos catalíticos realizados sobre la serie Cu-Mg-Al, para una $X_{\text{CuO}} \sim 20$ %, mostraron que en todo el rango de carga de cobre (0,3 - 61,2 % P), predominan los productos de reacciones formadoras de enlace C-C (C9-C24), con altas selectividades ($\sim 80 - 95$ %). Para cargas de cobre $\leq 4,1$ % P, los productos obtenidos con mayor selectividad son los de C12 (40-80 %) y para cargas de cobre $> 4,1$ % P, se obtuvieron selectividades similares de C9 y C12. La formación preferencial de productos de C12 a bajas cargas de Cu puede atribuirse al bajo número de sitios metálicos Cu^0 en esos catalizadores. Se observó que para cargas de cobre $\leq 1,2$ % P y bajos tiempos de contacto no se logra la transformación total de 2-hexanol en 2-hexanona en la etapa inicial de deshidrogenación promovida por sitios Cu^0 . Esto contribuye a una menor disponibilidad de C6K que es el compuesto que da comienzo a la secuencia de etapas de acoplamiento C-C, las cuales se ven desfavorecidas, afectando la formación de productos secundarios tales como C9, C15, C18, C21 y C24.

- ✓ **Se determinó que en atmósfera inerte el proceso catalítico bifuncional se encuentra limitado por la disponibilidad de H₂.**

Se realizó un análisis comparativo entre las muestras Cu-Mg-Al con cargas de cobre 0,6 y 8,0 % P. En estas muestras además de evaluar el efecto de la carga de cobre, se estudió el efecto del tiempo de contacto y de la atmósfera de reacción. En atmósfera de N₂, la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador para la muestra con carga de cobre de 0,6 % P, fue aproximadamente 5 veces superior a la obtenida para Cu-Mg-Al (0,8 % P). Sin embargo, para ambas muestras no se logra conversión total de C₆O aún a altos tiempos de contacto, siendo menor la conversión final alcanzada por la muestra de menor contenido de cobre. Es decir, cuando el proceso catalítico bifuncional se lleva a cabo en atmósfera inerte (N₂), deficiente en H₂, las etapas de hidrogenación (posteriores a las reacciones de formación de enlace C-C por condensación aldólica) se ven desfavorecidas y en consecuencia no se logra alcanzar la conversión total. Al ensayar una muestra Cu-Mg-Al de bajo contenido de cobre (0,6 % P) en atmósfera de H₂ en condiciones idénticas a un ensayo en N₂, se obtuvo una conversión cercana al 100 %, mostrando así que efectivamente la no disponibilidad de H₂ limita el alcance de la reacción.

VIII.2. Tareas futuras

La investigación realizada en esta tesis permitió conocer la química del sistema y determinar las diferentes etapas de reacción, identificando la química superficial involucrada y las especies que promueven cada una de estas de manera

selectiva. Sin embargo, es menester consolidar el estudio del proceso catalítico bifuncional, en pos de lograr un sistema eficiente y altamente selectivo a hidrocarburos. Para ello, se prevé desarrollar los siguientes estudios:

1. Se prevé estudiar nuevas moléculas plataforma (cetonas, alcoholes e hidroxicetonas) y mezclas de las mismas (reacciones de condensación aldólica cruzada) de forma de simular la mezcla de compuestos monofuncionales de C4-C6 que se obtiene de la conversión primaria de carbohidratos.
2. Se buscará implementar distintos sistemas que combinen formulaciones catalíticas con el objetivo de potenciar las etapas de deshidratación/hidrogenación posteriores a las etapas formadoras de enlaces C-C, para obtener los correspondientes alcanos.
3. Se examinará el efecto de co-alimentar H_2 al reactor, a diferentes presiones parciales (\bar{P}_{H_2}), sobre la actividad del catalizador, la distribución de productos y el contenido de oxígeno presente en la mezcla de productos. El objetivo es determinar la dependencia en hidrógeno de la expresión cinética global del proceso así como también encontrar la \bar{P}_{H_2} óptima que permita un adecuado balance entre el rendimiento a hidrocarburos y la economía del proceso.
4. Se profundizará la investigación del proceso de desactivación del catalizador, identificando para ello las especies responsables del mismo y analizando las

variables operativas (temperatura, tiempo de contacto, etc.) que favorecen dicho proceso.